

Kemija mediteranskog voća i tehnologija prerade

Dr.sc. Višnja Katalinić

Skripta
I dio

Kemijsko-tehnološkog fakultet u Splitu

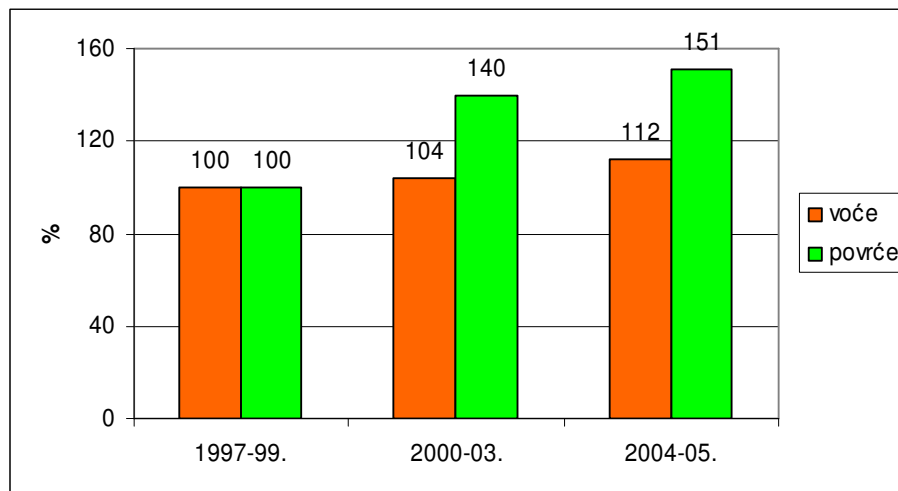
Smjer KTMK

2006.

STANJE I PRAVCI RAZVOJA U TEHNOLOGIJI VOĆA I POVRĆA

Konzumiranje voća i povrća doživjelo je ogroman porast u proteklom desetljeću. Potrošači konzumiraju sve više voća i povrća jer rezultati brojnih istraživanja ukazuju na pozitivan učinak sastojaka voća i povrća na zdravlje čovjeka. Značaj prehrambenih vlakana, antioksidansa, vitamina, minerala i brojnih fitokemikalija koji se nalaze u voću i povrću, iako ponekad prenaplašen, tema je svih medija. Broj različitih vrsta voća i povrća koje se u razvijenim zemljama prodaju tijekom čitave godine raste. Mnogobrojno tropsko voće koje se smatralo egzotičnim i skupim danas se normalno konzumira u svježem stanju ili se koristi kao sastojak u proizvodnji sokova, dječje hrane i drugih i brojnih drugih prehrambenih proizvoda. Veliki napredak koji je postignut u tehnološkim procesima prerade voća i povrća je manje uočljiv. Značajan napredak postignut je u procesima konzerviranja, od razvoja tradicionalnih načina konzerviranja zamrzavanjem i dehidratacijom do očuvanja svježe ubranog voća i povrća. Produljenje vremena skladištenja proizvoda primjenom ionizirajućeg zračenja danas se koristi u mnogim zemljama isto kao i pakiranje u modificiranoj atmosferi. Kako potrošač sve više favorizira proizvode koji sadrže voće i povrće, prehrambena industrija sve više koristi voće i povrće kao vrijedne sastojke koje dodaje prehrambenom proizvodu u obliku koncentrata ili neke druge sofisticiranije prerađevine od voća ili povrća. Uvjeti i mogućnosti za proizvodnju voća i povrća u Hrvatskoj, kao i potrebe za voćem i povrćem i prerađevinama od voća i povrća, imperativ su daljnjeg porasta proizvodnje svježeg voća i povrća, i kapaciteta za preradu i konzerviranje proizvoda od voća i povrća, dodatnih ulaganja u znanstveno istraživački rad u ovom području i razvoj procesa i proizvoda.

Prilog 1: Statistički rezultati DST (HGK) www;2006. (proizvodnja voća i povrća u proteklih 5 godina (2000-2005).



Izvor: HSS, Ravnateljstvo za selo, poljoprivredu i hranu, Obrada podataka DZS RH

PROIZVODNJA VOĆA

Prema podacima HGK (www.poslovi.hr.), Hrvatska godišnje proizvede oko 187.000 tona grožđa, oko 70.000 tona jabuka te po oko 35.000 tona šljiva i maslina. No, unatoč tome uvoze se velike količine tih kultura. Godine 2006 uvezeno je ukupno 170.012 tona voća vrijednog Vanjsko trgovinska bilanca ostvarena uvozom i izvozom voća u posljednjih je 10-tak godina jedna od najnepovoljnijih. U slučaju voća taj odnos je bio izrazito negativan, gotovo 1:10. Prema podacima HGK u Hrvatsku je tijekom 2006. uvezeno voća u vrijednosti od 122,05 milijuna dolara dok je izvezena vrijednost u protekloj godinu bila samo 13,05 milijuna dolara. Najviše se uvoze banane, na drugom mjestu su naranče, zatim grožđe, svježe jabuke, limun, lješnjaci. Izvozi se najviše mandarina (41 % našeg ukupnog izvoza voća).

PROIZVODNJA VOĆA

000
tona

	2002.	2003.	2004.*	2005.	2006.**
Jabuke	59	58	30	70	74
Kruške	8	8	0	8	-
Breskve	10	7	0	7	-
Marellice	0,9	1	0	0,8	1,4
Masline	33	9	1	37	28
Grožđe	370	333	40	181	-
Šljive	21	43	0	36	50
Trešnje	6	5	0	5	5
Višnje	7	7	0	4	5
Naranče	0,5	0,5	0	0,6	0,6
Mandarine	16	11	0	8	42
Limuni	0,5	0,5	0	0,2	-
Smokve	5	4	0	2	2

Izvor:DZS

* Pravne osobe i dijelovi pravnih osoba (nema podataka za obiteljska poljop. gospodarstva)

** Priopćenja DZS

<http://hgk.biznet.hr/hgk/fileovi/10265.xls>

PROIZVODNA PODRUČJA ZA UZGOJ VOĆA I POVRĆA U HRVATSKOJ U ODNOSU NA KLIMATSKE PRILIKE

Dvije (2) osnovne regije za uzgoj voća:

KONTINENTALNA
PRIMORSKO MEDITERANSKA

KONTINENTALNO PODRUČJE:

1. Sjeverozapadna Hrvatska
 - zimske sorte jabuka i krušaka
 - srednje kasne i kasne sorte trešanja
 -
2. Slavonsko-moslavačko-bilogorsko područje
 - .- zimske sorte jabuka i krušaka
 - šljive, trešnje, višnje, breskve, lijeska (lješnjak) orah i jagoda
 -
3. Istočno slavonsko područje
 - zimske sorte jabuka i krušaka
 - višnje, trešnje, marelice, breskva, orah
4. Gorski kotar, Kordun, Banovina
 - slabo su pogodni za voćarstvo osim područja oko Gračaca

PRIMORSKO MEDITERANSKO PODRUČJE

Maslina, smokva, badem, višnja maraska, citrusi, rogač, šipak, kivi, oskoruša, mušmula, žižula, marun

Prije rata najviše su se proizvodile jabuke, šljive, lubenice, dinje i masline
Hrvatska je na dnu europske ljestvice potrošnje voća po glavi stanovnika

SMJERNICE RAZVOJA U VOĆARSTVU:

Poboljšati tehniku proizvodnje i asortimana voća osobito krušaka, i bresaka, te povećati proizvodnju svih sorti koje sad proizvodimo; marelica, jagoda, malina, ribiza, kupina

PROIZVODNA PODRUČJA ZA UZGOJ POVRĆA

Do sada preko 60% povrća bio je krumpir

1. SREDNJA HRVATSKA (41,6%) → krumpir, kelj, kupus, mrkva, grah
2. SLAVONIJA I BARANJA (25%) → krumpir, luk, češnjak
3. GORANSKO-LIČKO PODRUČJE (10 %) → krumpir, kelj, kupus, luk
4. PRIMORSKO PODRUČJE (od Istre do Dalmacije 21-24%); rajčica, luk, grašak, mahune, artičoka, balancana, blitva, ..

Od povrća najviše se proizvodi: krumpir, kupus, kelj, rajčica.
Oko 98 % ukupnog povrća proizvodi se u malim domaćinstvima.

PRAVCI RAZVOJA U PRERADI POVRĆA

Nastoji se povećati nivo proizvodnje i to kvalitetne sirovine, smanjiti proizvodnju krumpira i povećati proizvodnju rajčica, paprika i mahunarki.

PROIZVODNJA VOĆA I POVRĆA U SVIJETU

Najviše	proizvodi	
JAGODE		SAD, Poljska
MALINA		BIVŠA JUGOSLAVIJA
RIBIZE		Poljska, Njemačka
GROŽĐE		Italija, francuska
NARANČE		Brazil, SAD
MANDARINE		Japan
LIMUN		Meksiko, SAD
KRUŠKE		Kina
BRESKVE		Italija, SADS
MARELICE		Turska
ŠLJIVE		Kina, SAD
SALATE		Kina
KARFIOL		Kina, Indija
KUPUS		Kina, SAD
RAKĆICA		SAD, Italija
MRKVA		Kina
KRUMPIR		Kina, Poljska
KRASTAVAC		Kina

Prerada voća ima znatno dužu tradiciju od prerade povrća.

U preradi voća prevladavaju proizvodi sa šećerom; sirup, marmelada, a manje kompoti. Po količini od prerađenog voća prevladavaju voćni sokovi i koncentрати. Dominiraju sokovi od citrusa.

Tendencija je → porast proizvodnje smrznutog voća i voćnih sokova.

Od povrća najviše se proizvodi: - Pasterizirano povrće: grašak, krastavci, cikla.
- Sterilizirano povrće: grašak, mahune

Tendencija → porast proizvodnje povrtnih sokova.

Neki od najznačajnijih prerađivača voća u RH: „Vindija“, „Badel“, „Maraska“
Najviše povrća prerađuje: „Podravka“, „Voće“

VOĆE I POVRĆE KAO SIROVINA ZA PROIZVODNJU

Pri preradi voća i povrća postavljaju se određeni zahtjevi koje osnovna sirovina mora zadovoljiti jer je kakvoća gotovog proizvoda u prvom redu uvjetovana kakvoćom svježeg voća i povrća.

Cilj: gotov proizvod mora biti što sličniji sirovini.

Temeljni zadatak tehnologije voća i povrća je konzerviranje voća i povrća nakon branja ili prerada pa konzerviranje proizvoda od voća i povrća, s ciljem produljenja trajnosti proizvoda i očuvanja stabilnosti proizvoda ne samo u mikrobiološkom nego i u kemijskom smislu. Prehrambeni proizvod je potrebno pravilno skladištiti kako bi se spriječila kemijska degradacija i kvarenje proizvoda

S gledišta tehnologije sirovina mora zadovoljiti zahtjeve koji se postavljaju obzirom na kemijska i fizička svojstva, kao i opće i specifične čimbenike kakvoće koje mora imati gotov proizvod. Tako se u proizvodnji:

- **sokova** kao najvažnije svojstvo sirovine uzima sočnost, odnos šećera i kiselina, zatim boja i aroma;
- kod proizvodnje **marmelada** osim boje i arome značajan je udio pektina
- za **kompot** je važna čvrstina plodova, ..

Osim navedenog sirovina mora biti:

- **zdrava**,
- s određenim **sortnim svojstvima** (oblik plodova, veličina, udio suhe tvari itd.

S tehnološkog gledišta promatrano osnovni parametri kvalitete voća i povrća kao sirovine za preradu su:

- **MEHANIČKI SASTAV**
- **KEMIJSKI SASTAV i**
- **TEHNOLOŠKA ZRELOST**

Navedeni parametri su funkcija u prvom redu:

1. vrste voća i povrća,
2. zatim sorte,
3. agroekoloških i agrotehničkih uvjeta uzgoja,
4. momenta berbe,
5. uvjeta transporta i
6. čuvanja sirovine poslije berbe do prerade.

Svi navedeni parametri su skoro podjednako značajni i međusobno su tijesno povezani pa im se mora pokloniti puna pažnja u cilju postizanja i očuvanja kakvoće sirovine a time i kakvoće gotovog proizvoda,

VOĆE → drvenasta ili zeljasta višegodišnja biljka, samonikla ili kultivirana, namijenjena za ljudsku prehranu. Pod pojmom voća podrazumijevamo plod iako ne u strogo botaničkom smislu (bademi su sjemenke)

POVRĆE → dijelovi povrtlarskog bilja, jednogodišnjeg ili višegodišnjeg, samoniklog ili kultiviranog, namijenjenog za ljudsku prehranu.

Opća svojstva

Voće je zreo plod biljke koji sadrži sjemenke. Jestivi dio voća, u najvećem broju slučajeva, je mesnati dio perikarpa ili tkiva koje okružuje sjemenku. Voće je općenito kiselo i slatko. Obično se dijeli u nekoliko grupa, na temelju svoje botaničke strukture, kemijskog sastava i klimatskih uvjeta uzgoja. Bobičasto ili bobasto voće je najčešće sitno i dosta osjetljivo. Grožđe je također osjetljivo na fizičku silu, i raste u grozdovima. Lubenice su jako velike i izvana imaju tvrdu koru. Koštičavo voće (*stone fruit*) ima jednu košticu i obuhvaća marelice, trešnje, breskve, šljive. Jabučasto voće ima mnogo koštica, tu spadaju jabuke, kruške. Citrusi su naranče, limuni, grejp i mandarine bogati su limunskom kiselinom. Tropsko i subtropsko voće obuhvaća banane, datulje, smokve, ananas, mango i drugo voće koje traži toplu klimu a ne ubraja se u citrus.

Voće i povrće imaju mnogo zajedničkog obzirom na svoj sastav, način uzgoja i branja, uvjete skladištenja i prerade. U stvari, brojno povrće može se smatrati «voćem» - plodom u pravom botaničkom smislu. Botanički, voće- plod je onaj dio biljke koji sadrži sjemenke. Tako da po toj definiciji rajčica, melancana, papar i neki drugi mogu biti klasificirani kao voće.

Ipak značajna razlika između voća i povrća proističe iz njihove uporabe. Biljke koje se uglavnom konzumiraju uz glavno jelo smatraju se povrćem dok se biljke koje se konzumiraju kao desert smatraju voćem. Ovakva podjela je proistekla od proizvođača hrane, običaja na tržištu i običaja konzumenata.

Povrće potječe od različitih dijelova biljke i ponekad je korisno grupirati različito povrće prema dijelu biljke koji se koristi u prehrani, jer iz toga proizlaze očekivana svojstva.

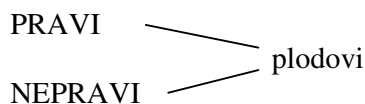
Klasifikacija povrća bazirana na morfološkoj strukturi je sljedeća:

Kategorija	Primjer
Korjenasto	Slatki krumpir, mrkva
Gomoljasto	Krumpir
Zeljasto povrće	
Lišće	Kupus, špinat , salata
Peteljke	Celer
Cvijet	Kaul, artičoka
Izdanak	Šparoga
Plodovito povrće	
Leguminoze	Bob, zeleni grašak
Cerealije	Slatki kukuruz
Bobasto	Kukumber.
drvenasto	Rajčica, melancana
	Avokado, hljebovac

SISTEMATIZACIJA PLODOVA VOĆA I POVRĆA

1. **BOTANIČKA sistematizacija** → klasifikacija po poznavanju porijekla (geneze) plodova i po osobinama plodova
2. **POMOLOŠKA sistematizacija** → temelji se samo na poznavanju osobina (karakteristika) plodova
3. **BOTANIČKO-POMOLOŠKA** udružuje obje (1. i 2.)
4. **POMOLOŠKO-TEHNOLOŠKA** → uključuje poznavanje geneze plodova, karakteristike plodova i područja uzgoja plodova (kako s tehnološkog tako i s ekološkog aspekta)
5. **TRGOVAČKA** sistematizacija → po klasama I, II i III ; ne definira vanjske ili unutarnje karakteristike voća i povrća (u trgovinama)

Prema BOTANIČKOJ klasifikaciji svo voće i povrće (pretežno voće) dijeli se na:



Po novoj kalsifikaciji postoje 4 skupine plodova:

PRAVI : - Jednostavni
- Sastavljeni
- Skupni

NEPRAVI - - Kombinirani

PRAVI PLODOVI - nastali iz plodnika cvijeta

NEPRAVI PLODOVI - nastali iz plodnika cvijeta i drugih dijelova (čaška, ...)

JEDNOSTAVNI PLODOVI– se razvijaju iz samo jednog plodnika cvijeta
(breskva, višnja, šljiva, trešnja)

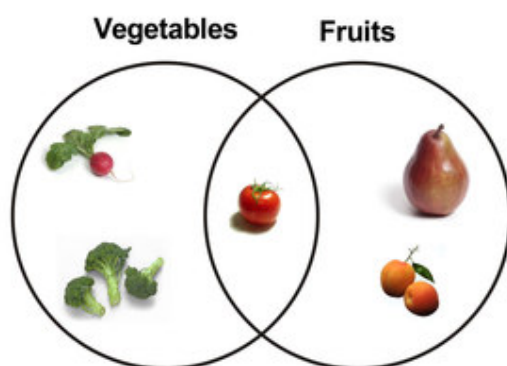
SASTAVLJENI PLODOVI - se razvijaju iz više plodnika jednog cvijeta
(kupina, malina)

SKUPNI PLODOVI se razvijaju iz više plodnika više cvjetova (cvati)
smokva, karfiol, brokula

KOMBINIRANI PLODOVI se razvijaju iz više plodnika jednog ili više cvjetova i drugih dijelova biljke
Nepravi plodovi su jagoda, kruška, dunja (jagodasto i jabučasto voće)

Prema **POMOLOŠKO-TEHNOLOŠKOJ** klasifikaciji dijeli se na:

VOĆE	POVRĆE
1. JABUČASTO ILI JEZGRICAČAVO 2. KOŠTUNIČAVO 3. LUPINASTO ili LJUSKASTO 4. BOBULJASTO 5. JAGODASTO 6. JUŽNO VOĆE (agrumi-citrusi)	1. GLAVIČASTI I LISNATO 2. MAHUNASTO 3. KORIJENASTO POVRĆE I LUKOVI 4. PLODOVITO POVRĆE 5. DINJE I LUBENICE 6. VIŠEGODIŠNJE POVRĆE



VOĆE

1. JABUČASTO ILI JEZGRICAČAVO VOĆE

- jabuka, kruška, dunja, mušmula, oskoruša, šipak od divljih plodova
- u ovu skupinu spadaju nepravi kombinirani plodovi koji imaju mesnato usplođe= mezokarp
- samo mušmula spada u prave sastavljene plodove jer u sebi sadrži malo koštice
- karakteristično je da plodovi sadrže sjemenjaču u centralnom dijelu ploda koja se sastoji od sjemene lože i sjemenki; nastala je iz listića čaške

2. KOŠTUNIČAVO VOĆE

- šljive, breskve, višnje, trešnje, marelice, datulje, badem, maslina
- pravi jednostavni plodovi s mesnatim usplođem, najčešće jednosjemeni
- s obzirom na jednu sjemenku plodove zovemo koštunice (trešnja- slabo razvijeno usplođe)

3. LUPINASTO ili LJUSKASTO VOĆE

- orah, lješnjak, badem, kesten
- pravi i jednostavni plodovi
- mesnato usplođe nije tijesno sraslo s košticom, a tijekom zrenja ono se osuši i otpadne
- plodove zovemo koštunice (badem, lješnjak → jednosjemeni; orah, kesten → dvosjemeni)

4. BOBULJATSO VOĆE (bobasto voće)

- grožđe, ogrozd, ribiz, borovnica, brusnica
- pravi, jednostavni plodovi mesnatog usplođa, najčešće mnogo-sjemeni ili eventualno bez sjemenki
- često ih zovemo «bobe»

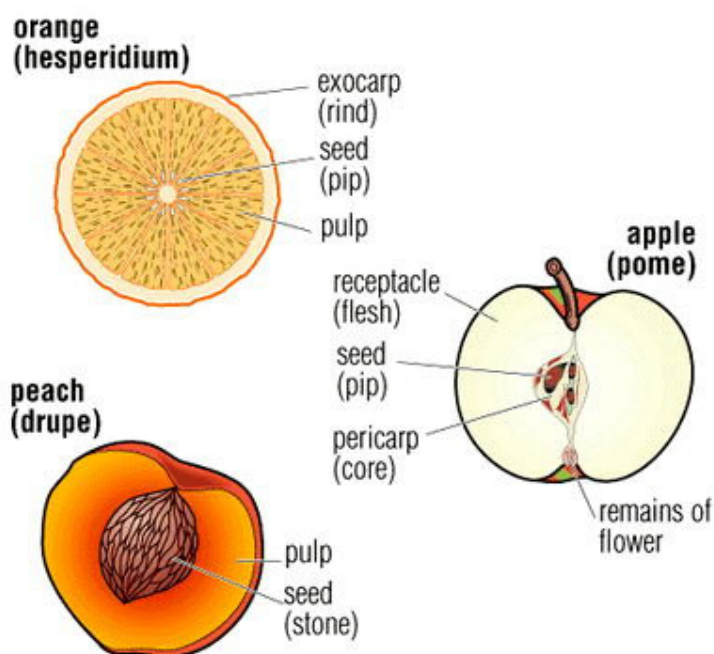
5. JAGODASTO VOĆE

- jagoda, kupina, dud, malina
- različita građa plodova
- malina i kupina su pravi sastavljeni plodovi koji se sastoje od većeg broja malih koštunica vrlo sočnog usplođa → agregatno složene koštunice
- agregatno složena koštunica je i dud, ima pravi plod, koštunica
- jagoda je nepravi kombinirani plod; plod jagode je nastao iz čaške lože i iz plodnika koji daje prave plodiće

6. JUŽNO VOĆE

- Sadrži različite plodove obzirom na genezu.
- Klasificira se obzirom na klimatsko podneblje
- Svi plodovi uzgojeni u tropskim i subtropskim predjelima: naranča, mandarina, grapefruit, ananas, rogač, banana, limun, dud, datulja, avokado, kokosov orah, smokva, maslina
- smokva - ima pravi skupni plod)
- citrusi ili agrumi su pravi jednostavni plodovi, a nazivamo ih velikim bobama

GRAĐA PLODOVA NEKIH VRSTA VOĆA



Bobasto voće



POVRĆE (3 botaničke porodice)

1. GLAVIČASTO I LISNATO POVRĆE

- KRSTAŠICE - luk (crveni, bijeli), kelj, kelj pupčar, cvjetača, kineski kupus, brokula, korabica, lisnati kelj (raščika) kupus (bijeli, crveni)
- LOBODNJAČE – špinat, blitva
- GLAVOČIKE - salata /zelena, endivija, radič, matovilac)

2. MAHUNSTO POVRĆE

Porodica leguminoza- lepirnjače –mahuna
Grašak, grah, bob, slanutak, leća

3. KORIJENASTO POVRĆE – LUKOVI

- a) ŠTITARKE -- mrkva, celer, peršin, krumpir, pastrnjak (vrsta peršina)
- b) KRSTAŠICE - rotkva, hren, rotkvica, podzemna koraba (crna ili za stočnu hranu)
- c) LOBODNJAČE – cikla
- d) LJILJANA – crveni i bijeli luk, poriluk, ljutika, luk vlasac

4. PLODOVITO POVRĆE

- a) POMOĆNICE – rajčica, paprika, patlidžan
- b) TIKVENJAČE - krastavci

5. DINJE I LUBENICE

- porodica TIKVENJAČA- lubenica, dinja, tikva, tikvica

6. VIŠEGODIŠNJE POVRĆE

- šparoga, artičoka, rabarbara – koriste se izdanci

Prehrambena vrijednost i kemijski sastav voća i povrća

Voće nije samo obojeni i mirisni dio naše prehrane već ono služi kao izvor energije, vitamina, minerala i prehrambenih vlakana.

Voće i povrće i proizvodi od voća su važan pojedinih hranjivih tvari u prehrani. Kombinacija leguminoza i npr. krumpira može osigurati i adekvatan unos proteina i ugljikohidrata, ali i zadovoljiti potrebu za raznolikošću (mirisi i boje). Škrob i šećeri koji se nalaze u biljci i koje biljka proizvodi za vlastite potrebe izvor su energije i pogodni su za proizvodnju energetski bogatih namirnica. Ulja i masti su također izvor energije ali ih u svježem voću ima uglavnom malo (izuzetak su npr masline, ili avokado koji sadrži 15-25% ulja)

- Voda je najzastupljenija kemijska komponenta u voću i povrću: 80 –90 %
- Ostale tvari su: ugljikohidrati, pektin, celuloza, mineralne tvari, tvari s dušikom, lipidi,...

Komponente važne za biološku vrijednost voća i povrća su: vitamini, esteri, organske kiseline, celuloza, pektin

Gubitak nutritivne vrijednosti svježeg proizvoda

Čuvanje i prerada svježeg proizvoda nakon branja dovodi do gubitka nutritivne vrijednosti.

To se očituje na nekoliko načina:

- Udio suhe tvari (izvor energije) se smanjuje jer se za održavanje metaboličkih procesa koriste uskladištene prehrambene rezerve.
- Smanjuje se udio vitamina C nakon berbe
- Kuhanjem se djelomično razgrašuju vitamini C i B1
- Guljenje može rezultirati značajnim gubitkom prehrambene vrijednosti, naročito kod krumpira kod kojeg se proteinski dio nalazi odmah ispod kore
- Voda koja se koristi u kuhanju povrća i voća sadrži otopljene minerale i elemente u tragovima.

Tablica: Vitamini iz voća i povrća

Vitamin	Ime	Izvor
• A	RETINOL	Od karotena iz tamnozelenog lišća,, rajčica, mrkve, papaja
• B1	TIAMIN	Mahunarke, Zeleno povrće, Voće (žitarice sadrže B u ljusci zrna)
• B2	RIBOFLAVIN	Zeleno lišće povrća, mahunarke
• B6	PIRIDOKSIN	Banane, kikiriki
• PP	NIACIN (nikotinska kiselina)	Mahunarke, kikiriki
• -	FOLNA KISELINA	Tamno zeleno lišće, brokoli, špinat, cikla, kupus, salata
• C	ASKORBINSKA KISELINA	Tamno zeleno lišće, špinat, kaul, citrusi

Kvaliteta prije i poslije branja

Ukupna kvaliteta i stanje svježeg proizvoda ne može se poboljšati nakon branja. Konačna potencijalna tržišna vrijednost proizvoda ovisi o odluci proizvođača (uzgajivača) što i kada će saditi te o primijenjenim postupcima tijekom uzgoja i berbe. Primjena dobre proizvodne prakse nakon berbe može produljiti vijek trajanja proizvoda ali samo ukoliko to kvaliteta nakon uzgoja i berbe to dozvoljavaju.

Opća svojstva

Voće i povrće imaju mnogo zajedničkog obzirom na svoj sastav, način uzgoja i branja, uvjete skladištenja i prerade. U stvari, brojno povrće može se smatrati «voćem» - plodom u pravom botaničkom smislu. Botanički, voće- plod je onaj dio biljke koji sadrži sjemenke. Tako da po toj definiciji rajčica, melancana, papar i neki drugi mogu biti klasificirani kao voće.

Ipak značajna razlika između voća i povrća proističe iz njihove uporabe. Biljke koje se uglavnom konzumiraju uz glavno jelo smatraju se povrćem dok se biljke koje se konzumiraju kao desert smatraju voćem. Ovakva podjela je proistekla od proizvođača hrane, običaja na tržištu i običaja konzumenata.

Povrće potječe od različitih dijelova biljke i ponekad je korisno grupirati različito povrće prema dijelu biljke koji se koristi u prehrani, jer iz toga proizlaze očekivana svojstva. Klasifikacija povrća bazirana na morfološkoj strukturi je sljedeća:

Klasifikacija povrća

Kategorija	Primjer
Korjenasto	Slatki krumpir, mrkva
Gomoljasto	Krumpir
Zeljasto povrće	
Lišće	Kupus, špinat , salata
Peteljke	Celer
Cvijet	Kaul, artičoka
Izdanak	Šparoga
Plodovito povrće	
Leguminoze	Bob, zeleni grašak
Cerealije	Slatki kukuruz
Bobasto	Kukumber.
drvenasto	Rajčica, melancana
	Avokado, hljebovac

Voće je zreo plod biljke koji sadrži sjemenke. Jestivi dio voća, u najvećem broju slučajeva, je mesnati dio perikarpa ili tkiva koje okružuje sjemenku. Voće je općenito kiselo i slatko. Obično se dijeli u nekoliko grupa, na temelju svoje botaničke strukture, kemijskog sastava i klimatskih uvjeta uzgoja. Bobičasto voće je najčešće sitno i dosta osjetljivo.grožđe je također osjetljivo na fizičku silu, i raste u grozdovima. Lubenice su jako velike i izvana imaju tvrdu koru. Koštičavo voće (stone fruit) ima jednu košticu i obuhvaća marelice, trešnje, breskve, šljive. Jabučasto voće ima mnogo koštica, tu spadaju jabuke, kruške. Citrusi su naranče, limuni, grejpfruit, i bogati su liminskom kiselinom. Tropsko i subtropsko voće obuhvaća banane, datulje, smokve, ananas, mango i drugo voće koje traži toplu klimu a ne ubraja se u citruse.

Sastav pojedinog voća i povrća – jestivi dio:

HRANA	UGLJIKO HIDRATI	PROTEINI	MASTI	PEPEO	VODA
CEREALIJE					
Bijelo pšenično brašno	73,9	10,5	1,9	1,7	12
Bijela riža	78,9	6,7	0,7	0,7	13
Kukuruz cijelo zrno	72,2	9,5	4,3	1,3	12
POVRĆE-					
Krumpir bijeli	18,9	2,0	0,1	1,0	78
Slatki krumpir	27,3	1,3	0,4	1,0	70
POVRĆE					
Mrkva	9,1	1,1	0,2	1,0	88,6
Radič	4,2	1,1	0,1	0,9	93,7
Šparoga	4,1	2,1	0,2	0,7	92,2
Grah	7,6	2,4	0,2	0,7	89,1
Zeleni grašak	17,0	6,7	0,4	0,9	75,0
Salata	2,8	1,3	0,2	0,9	94,8
VOĆE					
Banana	24,0	1,3	0,4	0,8	73,5
Naranča	11,3	0,9	0,2	0,5	87,1
Jabuka	15,0	0,3	0,4	0,3	84,0
jagoda	8,3	0,8	0,5	0,5	89,9

Sastav voća i povrća varira ne samo od vrste do vrste ovisno o botaničkoj pripadnosti, načinu uzgoja i klimi, već se mijenja i sa stupnjem zrelosti prije branje, uvjetima dozrijevanja, koje je progresivnije nakon berbe i na koje utječu uvjeti skladištenja. Većina svježeg povrća i voća sadrži mnogo vode, malo proteina i malo masti. U takvom slučaju udio vode je obično veći od 70% a često prelazi i 85%.

Udio proteina je najčešće manji od 3,5 % a udio masti manji od 0,5 %. Izuzeci postoje kod datulja i grožđica koje imaju manje vlage ali se zapravo ne mogu smatrati svježim voćem. Leguminoze kao grah i grašak bogate u proteinima, malobrojno povrće kao slatki kukuruz sadrži veće količine masti, dok je avokado znatno bogatiji mastima.

Voće i povrće je važan izvor vlakana i neprobavljivih ugljikohidrata. Probavljivi ugljikohidrati najvećim su dijelom prisutni u obliku škroba i šećera, dok su neprobavljive celuloze važne za normalnu probavu. Voće i povrće su važan izvor minerala i vitamina, naročito vitamina A i C. Prekursori vitamina A, uključujući beta-karoten i druge karotenoide mogu se u većim količinama naći u narančasto-žutom voću i povrću i u zelenim listovima povrća.

Citrusi su odličan izvor vitamina C, kao i zeleno lišće povrća i rajčice. Krumpir također sadrži vitamin C. Značaj krumpira u prehrani kao izvora vitamina C nije u količini vitamina koje sadrži krumpir već u količini krumpira koji se konzumira.

KEMIJSKI SASTAV

Kemijski sastav voća i povrća značajan je kako s gledišta prehrane (nutritivna vrijednost voća i povrća) tako i s gledišta tehnologije (koji tehnološki postupak će se primijeniti, koje reakcije se mogu očekivati tijekom prerade, kao i kakav proizvod i kolika količina proizvoda će se dobiti). Kemijskom sastavu i izboru sirovina po kemijskom sastavu mora se posvetiti velika pažnja u cilju dobivanja kvalitetnog proizvoda i očuvanja kvalitete proizvoda. Pod kemijskim sastavom podrazumijeva se udio svih sastojaka u proizvodu uključujući i vodu. Komponente kemijskog sastav količinom i međusobnim odnosima formiraju senzorska svojstva, nutritivna svojstva i biološka svojstva proizvoda.

Kemijski i mehanički sastav specifičan je za svaku vrstu i sortu. Ova specifičnost karakterizirana je variranjem u određenim granicama u ovisnosti o klimatskim uvjetima, agrotehničkim mjerama i stupnju zrelosti.

S tehnološkog stajališta kemijski sastav se najjednostavnije određuje kao ukupni udio suhe tvari. Kvalitetnijima se smatraju one sorte koje imaju veći udio suhe tvari. Kako veći udio suhe tvari znači i veći udio pojedinih sastojaka, može se pretpostaviti da takva sirovina ima veću hranjivu vrijednost i bolja senzorska svojstva. Veći udio suhe tvari omogućava ekonomičniju pa i kvalitetniju proizvodnju za one proizvode za koje je kao standard predviđena određena granica suhe tvari (kao što su đem, marmelada, koncentrirani i sušeni proizvodi)

Kemijski sastav voća i povrća ovisi o tlu, ekološkim faktorima, vrsti i sorti voća, ...

VODA

Biljne stanice sadrže značajne količine vode koja ima vitalnu ulogu u razvoju i reprodukciji stanice i fiziološkim procesima. Ona utječe na duljinu vremena skladištenja i na potrošnju rezervnih supstancija u tkivu.

U biljnim stanicama voda se nalazi kao

- Prava otopina : voda u kojoj su otopljene različite mineralne i organske tvari
- Koloidno vezana voda koja je prisutna u membranama, citoplazmi i nukleusu, ovu vodu je teško ukloniti u procesu sušenja/dehidracije
- Konstitucijska voda – koja je direktno vezana za kemijske komponente i koja se također teško uklanja

Povrće sadrži oko 90-96% vode, dok je uobičajeni udio vode u voću 80-90 %.

Funkcija vode je višestruka:

- otapalo sastojaka
- transport tvari kroz biljku
- sudjeluje u brojnim reakcijama (kao reaktant)

SUHA TVAR (10 – 20%)

Ostatak nakon uklanjanja vode najčešće se kreće od 10 do 20%.

Kod voća suha tvar može biti i do 25%, a kod povrća je obično 3 - 6,7%.

Suha tvar se dijeli na: A) topljivu i B) netopljivu u vodi

TOPLJIVA SUHA TVAR: kristaloidne otopine: šećeri, organske kiseline, soli,

aminokiseline

NETOPLJIVA SUHA TVAR prema stanju disperzije:

- 1) okom vidljive - suspenzoidi – suspenzije
- 2) okom nevidljive – koloidi - koloidne otopine (određeni naboj)

- makromolekule : pektin, škrob, proteini
- sol ili gel stanje; na to utječe koncentracija šećera

ŠEĆERI

Poslije vode najzastupljeniji sastojci su šećeri. Čine dio topljive suhe tvari koji se određuje refraktometrijski. Zajedno s kiselinama smatraju se osnovnom komponentom u formiranju okusa proizvoda.

Udio šećera u voću ovisi o sorti voća, agrotehničkim mjerama, tlu,...

KOŠTIČAVO VOĆE	2,8 – 13,9 %
JABUČASTO VOĆE	6 – 17 %
JAGODASTO VOĆE	2,5 – 15 %
GROŽĐE	15 – 25 %

DOMINANTNI ŠEĆERI

Dominantni šećeri u voću su saharoza, glukoza i fruktoza.

Glukoza i fruktoza (reducirajući šećeri) → određivanje pomoću Fehling-ove otopine

Fruktoza i glukoza u smjesi → invertni šećer

Značaj: - šećer utječe na okus, na proces želiranja; važan kod ne-enzimatskog posmeđivanja

Šećeri se primarno nalaze u citoplazmi; njihov udio u citoplazmi kreće se od kod jedne vrste citrusa do 16% kod smokava.

Odnos invertnog šećera i saharoze varira po vrstama i sortama. Može se reći da najveći dio šećera u plodovima voća čine monosaharidi.

Saharoza se u trešnjama, grožđu i šipku nalazi u tragovima, dok je u bananama ima i do 9%.

U **grožđu** šećeri su isključivo u obliku monosaharida (u fazi zrelosti odnos fruktoza: glukoza = 1 : 1).

Jabučasto voće sadrži veći udio invertnog šećera i to oko 80 % fruktoze a samo 20% glukoze, saharoza je prisutna u vrlo malim količinama.

U **koštičavom** voću od monosaharida prevladava glukoza. Kod kajsije i breskve više od polovine ukupnog šećera čini saharoza.

Kod jagoda 60% šećera je fruktoza, oko 35% glukoza a samo 5 % saharoza.

U **limunu** je odnos saharoze i invertnog šećera približno isti. Od monosaharida najzastupljenija je fruktoza.

Od povrća u kupusu je najzastupljenija glukoza; u grašku saharoza. Mrkva ima podjednak odnos saharoze i invertnog šećera.

Ovakve razlike u udjelu pojedinih šećera odražavaju se na okus jer su neki šećeri «sladi» od drugih (fruktoza je slađa od saharoze, saharoza je slađa od glukoze).

DISAHARIDI:

Najviše ima saharoze; nastaje pri procesu sazrijevanja (dozrijevanja) voća

JABUKA	1- 6 %
MARELICA	1,4 – 5,4 %
BRESKVA	4,9 – 7,2 %
ANANAS	12 – 15%
JABUKA	0,6 – 1,6 %
ŠLJIVA	2,5 – 3 %
DUNJA	1,2 – 1,9 %

TVARI KOJE IZGRAĐUJU STANIČNU STIJENKU SU: celuloza, hemiceluloza, pektinske tvari, škrob, lignin, polisaharidi

ŠKROB: U nezrelom voću nalazi se u obliku malih granula. Tijekom zrenja se razlaže i nastaju monosaharidi (nema ga u zrelom voću).

Ostali polasaharidi:

PEKTINSKE TVARI: pektin : α -1,4-galaktouronska kiselina esterificirana metilnim alkoholom, mijenja se tijekom zrenja

Nezrelo voće; protopektin, netopljiv u vodi

CELULOZA: više u sjemenkama, voćnom mesu

Breskve, trešnje	0,2 – 1 %
Jabuke	0,9 – 1,9 %
Kruške	0,3 – 4,1%

HEMICELULOZA; ni celuloza ni pektin, ekstrahira se alkalnim otopinama; to su ksilan, manan galaktani..

funkcija: premošćivanje (povezivanje) celuloznih lanaca

LIGNIN- polimer fenil propanoidnih jedinica; omogućuje mehaničku čvrstoću stanične stijenke

Udio ostalih polisaharida (celuloze, hemiceluloze, pektina i lignina) koji se najvećim dijelom (oko 50%) nalaze u staničnim stijenkama, varira značajno o brojnim čimbenicima. Ove velike molekule kidaju se na manje i bolje topljive komponente kao rezultat omekšavanja voća u procesu zrenja. Transformacija netopljivih pektina u topljive je kontrolirana, najvećim dijelom, od enzima pektinesteraze i poligalaktouronaze. Smanjenje aktivnosti ova dva enzima ima za posljedicu manju sočnost i lošiju teksturu bresaka tijekom skladištenja kod 1°C u periodu duljem od 3 tjedna.

KISELINE

Kiselost voća i povrća potječe od organskih kiselina i njihovih soli.

ORGANSKE KISELINE: -slobodne
-vezane u aromatskim esterima

Najzastupljenije kiseline su:

- Limunska, jabučna, vinska kiselina

JABUČNA KISELINA; 85% od ukupnih kiselina u trešnji, jagodi.

LIMUNSKA KISELINA; citrusi, eventualno maline, kupine, jagode

VINSKA KISELINA: grožđe, jagodasto voće

Ostale kiseline prisutne u voću i povrću:

- jantarna, askorbinska, oksalna, klorogenska, kina, kava, šikimi kiselina → biosinteza aromatskih spojeva
- salicilna, benzojeva kiselina → konzervansi
mravlja, octena, mliječna kiselina

Sadržaj ovih kiselina je gotovo neznan u odnosu na limunsku, jabučnu i mliječnu kiselinu ali one doprinose povećanju kiselosti, ili doprinose promjeni boji tkiva (klorogenska, kina i kava kiselina)

Udio kiselina u voću je znatno veći nego u povrću.

Prosječni udio kiselina u voću kreće se od 0,2 – 1,2%.

Prosječni udio kiselina u povrću ne prelazi 0,1% (osim rajčice koja se s udjelom kiselina 0,4% po kiselosti približavaju voću).

Kiselost voća izražena kao pH → najčešće 3,5
Kiselost povrća izražena kao pH → najčešće 5,8

Prema pH vrijednosti voće i povrće se može podijeliti na:

- a) slabo kiseli proizvodi pH > 5
- b) srednje kiseli proizvodi pH 5 – 4,5
- c) kiseli proizvodi pH 4,5 – 3,5
- d) jako kiseli proizvodi pH < 3,5.

Vrijednost od 4,5 uzima se kao granica za kisele i slabo kisele proizvode. Kod proizvoda s pH iznad 4,5 za toplinsko konzerviranje koriste se režimi sterilizacije s temperaturom iznad 100 °C . U ovu grupu spadaju sve vrste povrća osim ukoliko im se tijekom tehnološkog postupka ne poveća kiselost dodatkom octene ili neke druge kiseline ili biološkom fermentacijom. Kiselost sredine kao najefikasniji čimbenik kemijskog sastava uvjetuje epifitnu mikrofloru, kao i mikrofloru koja je uzročnik kvarenja proizvoda. Osim pri konzerviranju toplinom, kiselost se javlja kao sinergistički faktor i pri drugim načinima konzerviranja.

- Kiselost proizvoda** :
- 1) kiselost je osnovna komponenta okusa
 - 2) zaštita voća od bakterija i drugih mikroorganizama

Odnos kiselina i šećera može se izraziti numerički.

OPTIMALAN ODNOS ŠEĆERA i KISELINA = 10 : 1

Odnos šećera i kiselina je naročito značajan u grožđu i jabukama kao sirovini za proizvodnju bistrog soka (ne dozvoljava se popravak ovih sokova dodavanjem šećera i kiselina).

HLAPIVE TVARI- TVARI AROME

Hlapive tvari su odgovorne za **aromu** voća i povrća. Prisutne su u izrazito malim koncentracijama (<100 mikrograma/gramu svježeg voća).

Ukupna količina ugljika koji je uključen u sintezu hlapivih sastojaka je <1% od one koja se izluči kao CO₂.

Najvažniji hlapivi sastojak zrelog voća je **etilen** (50 –75% ukupnog ugljika vezanog u hlapive sastojke). Etilen nema izraženu aromu i ne doprinosi tipičnoj voćnoj aromi.

Hlapivi spojevi su: **esteri, alkoholi, kiseline, aldehidi, i ketoni**(molekule male molekularne težine). Veliki broj hlapivih sastojaka u voću je identificiran zahvaljujući tehnikama separacije plinske kromatografije. Međutim samo je mali broj hlapivih sastojaka značajan za specifičnu aromu nekog voća.

PIGMENTI

Pigmenti koji su kemijski odgovorni za boju pokožice i mesa prolaze kroz mnoge promjene tijekom dozrijevanja.

- 1) Gubitak klorofila (zelena boja) koji je uzrokovan promjenom pH, oksidacijom, i djelovanje klorofilaze
- 2) Sinteza karotenoida (žuta i narančasta boja)
- 3) Nastajanje antocijana (crvena, plava, purpurna) koja je specifična za svako voće.

Beta karoten je prekursor vitamina A i važan je s nutritivne točke gledišta.

Karotenoidi su vrlo stabilni i ostaju nepromijenjeni u tkivu voća.

Antocijani su prisutni kao glikozidi, oni su vodotopljivi, nestabilni i lako hidroliziraju u prisustvu enzima u slobodne antocijanine koji se mogu dalje oksidirati djelovanjem fenolksidaza dajući smeđe produkte oksidacije.

FENOLNI SPOJEVI

Ukupni udio fenola je veći u nezrelom nego u zreloom voću. I obično se kreće od 0,1 do 2g/100 g težine svježeg voća.

Fenolni spojevi obuhvaćaju : klorogensku kiselinu, katehin, epikatehin, leukoantocijanidine, flavonole, derivate cimetine kiseline i jednostavne fenole.

Klorogenska kiselina (ester kava kiseline) je vrlo rasprostranjena u voću i važan je supstrat u procesu posmeđivanja rezanog ili na neki drugi način oštećenog tkiva voća koje je izloženo zraku.

Enzimatsko posmeđivanje nastaje kao rezultat oksidacije fenolnih spojeva pod djelovanjem enzima polifenoloksidaze u prisutnosti kisika. Kao inicijalni produkt nastaje o-kinon koji je visoko nestabilan i podliježe polimerizaciji dajući smeđe polimerne pigmente velike molekularne težine. Polifenoloksidaze (PPO) kataliziraju reakciju:

Monofenol + kisik (u prisutnosti PPO) → o-kinon + voda

2 o-difenol + kisik (u prisutnosti PPO) → 2 o-kinon + voda

Normalno, fenolni spojevi su odvojeni od PPO enzima, u neoštećenim stanicama tkiva biljke. Jednom kada je tkivo oštećeno, PPO i fenolni spojevi na koje djeluju izlaze iz svojih odjeljaka i dolazi do gore navedene reakcije koja rezultira posmeđivanjem-

Stupanj posmeđivanja i promjene boje ovisi o ukupnoj količini fenolnih spojeva i aktivnosti PPO. Razlike između biljnih materijala, vrsta i kultivara ovise o razlikama udjela fenolnih spojeva i aktivnosti PPO.

Trpkost je direktno povezana s udjelom fenolnih spojeva i obično se smanjuje tijekom procesa dozrijevanja zbog konverzije trpkih fenolnih spojeva iz topljivog oblika u netopljive, netrpke oblike. Do smanjenja astringencije dolazi zbog:

- vezivanja ili polimerizacije polifenola
- promjene veličine molekula fenola i (ili
- promjene načina hidrosilacije fenolnih spojeva.

LIPIDI

Lipidi čine samo 0,1 do 0,2% ukupne mase svježeg voća osim kod avokada, maslina i jezgričavog voća. Važni su jer stvaraju površinski voštani sloj koji doprinosi izgledu voća i štiti plod od gubitka vode i od patogena. Lipidi su važni sastojci staničnih membrana. O stupanju zasićenosti masnih kiselina ovisi fleksibilnost membrana (veća zasićenost → manja fleksibilnost).

Denaturacija masnih kiselina može se pojaviti kod hlađenja i kod voća koje je osjetljivo na hladnoću, što rezultira poremećajem normalnog metabolizma..

TVARI NA BAZI DUŠIKA: (proteini, uglavnom enzimi)

Jagodasto voće	0,1 – 0,3 %
Koštuničavo voće	0,01 – 0,2%
Jabučasto voće	0,03 - 0,13%
Jezgričavo voće	15 – 20 %

Voće sadrži u prosjeku **manje od 1% proteina** ako se izuzme jezgričavo voće.

Promjene u udjelu i aktivnosti proteina koje rezultiraju promjenom permeabilnosti membrana mogu biti vezane oštećenjima hladnoćom.

Enzimi koji kataliziraju metaboličke procese u voću važni su za procese zrenja i starenja.

Neki od enzima važnih za kakvoću voća su:

ENZIM	Djelovanje
Polifenoloksidaze	Kataliziraju oksidaciju polifenola, što rezultira nastajanjem smeđih polimera
Poligalaktouronaze	Kataliziraju hidrolizu glikozidnih veza između vezanih rezidua poligalaktouronske kiseline u pektinima; rezultat je mekšanje tkiva
Pektinesteraze	Kataliziraju deestifikaciju galakturonana u pektinu, može doći do otvrdnjavanja tkiva
Lipoksigenaze	Kataliziraju oksidaciju lipida; rezultat su strani miris i aroma
Oksidaze askorbinske kiseline	Kataliziraju oksidaciju askorbinske kiseline; rezultat je gubitak nutritivne vrijednosti
Klorofilaze	Kataliziraju uklanjanje fitolnog prstena iz klorofila; rezultat je gubitak zelene boje

MINERALNE TVARI

Mineralne tvari prisutne su kao soli organskih i anorganskih kiselina ili u obliku kompleksnih organskih spojeva (klorofil, lecitin);

Udio mineralnih tvari u voću kreće se najčešće oko 0,3 – 0,8 %

Važniji minerali su: Ca, K, Mg, Na, te P, Cl i S.

Minerali prisutni u tragovima su Fe, Cu, Co, Mn, Zn, I, i Mo.

Visok udio **dušika** je vrlo često povezan sa smanjenim udjelom krute tvari, nižim aciditetom i povećanom osjetljivošću prema fiziološkim poremećajima u voću.

Najrašireniji element je: **KALIJ** (50 % u odnosu na ukupnu količinu mineralne tvari). Često je vezan s povećanim aciditetom i ljepšom bojom voća.

Kalij je važan je za rad srca, važan je za imunološki odgovor organizma, neophodan je za funkcioniranje živčanog sustava. Topljiv je u vodi (ne kuhati dugo jer gubi vrijednost)

Kalcij je drugi mineral po zastupljenosti, primarno je vezan uz staničnu stjenku. Visoki udio Ca smanjuje brzinu nastajanja C_2H_4 i usporava zrenje, smanjuje pojavu fizioloških poremećaja i produžava vijek trajanja.

Magnezij je dio molekule klorofila koja daje zelenu boju svježeg proizvoda.

Fosfor je sastojak citoplazme i proteina jezgre i igra važnu ulogu metabolizmu ugljikohidrata i transferu energije. Visok udio fosfora može rezultirati nižim aciditetom kod nekog voća.

VITAMINI

Vodo-topljivi vitamini su: vitamin C, tiamin, riboflavin, niacin, vitamin B6, Vitamin B12, biotin, i pantotenska kiselina.

Vitamini topljivi u mastima su: A, D, E, K. Gubitak vitamina nakon berbe manje je vezan uz vitamine topljive u mastima.

Askorbinska kiselina je vitamin koji najlakše podliježe razgradnji ukoliko voće i povrće nije skladišteno ili postupanje nakon berbe nije bilo pravilno. Gubici su vezani uz produljeno skladištenje, više temperature, manju relativnu vlažnost, fizička oštećenja.

Gubitak vitamina A i vitamina B nakon berbe je znatno manji u usporedbi s gubitkom vitamina C. Međutim i ovi vitamini podliježu procesima degradacije kod viših temperatura u prisutnosti kisika..

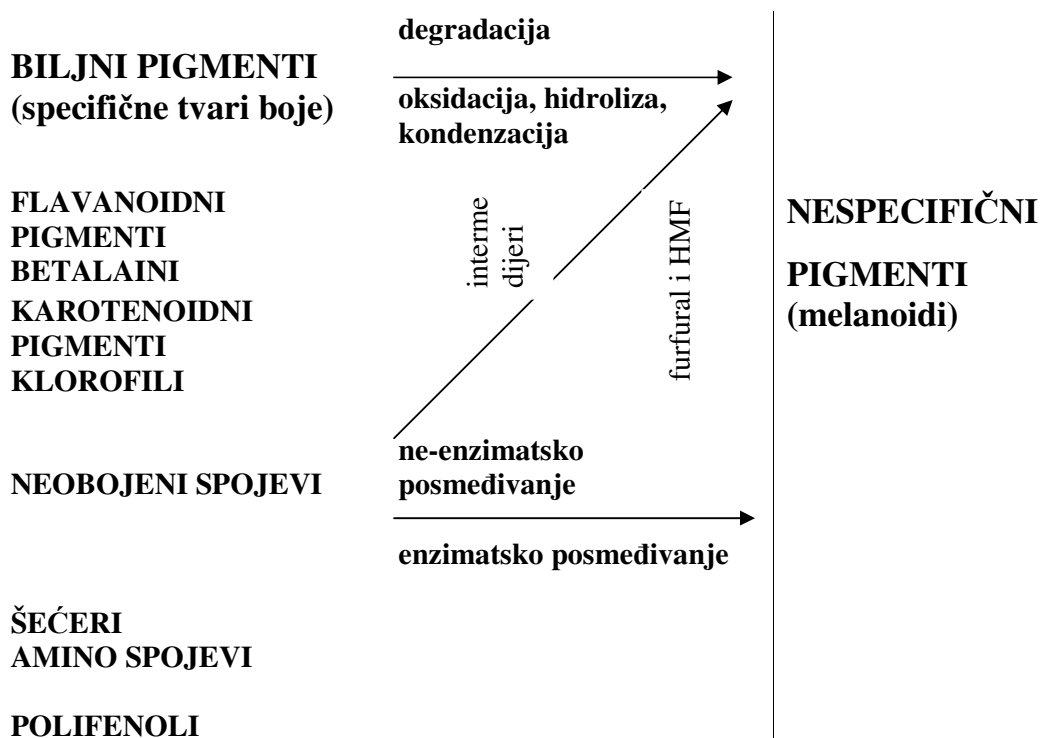
TVARI BOJE

Boja svježeg voća i povrća specifična je za svaku vrstu sirovine. U procjeni kakvoće svježeg voća i povrća i njihovih prerađevina boja se smatra jednim od najznačajnijih parametara. U gotovom proizvodu nastoji se što više sačuvati boju u izvornom obliku, specifičnom za sirovinu od koje je proizvod dobiven. U kojoj mjeri će se boja sačuvati ovisi o vrsti i svojstvima izvornog pigmenta i tehnološkom procesu. U slučajevima kada se pigment gubi ili se lako mijenja, vrši se korekcija boje sukladno važećim zakonskim propisima.

Boja svježeg voća je rezultat prisutnosti različitih kemijskih spojeva koje nazivamo: **specifični ili primarni pigmenti**. Ove tvari boje prenose se tijekom prerade iz sirovine u gotov proizvod. Ukoliko je voće oštećeno boja može biti rezultat pojave nespecifičnih ili sekundarnih pigmenata. Sekundarni pigmenti obuhvaćaju naknadno formirane pigmente koji nisu prisutni u zdravom plodu već nastaju:

- 1) iz nebojenih spojeva procesima posmeđivanja (enzimatsko i ne-enzimatsko posmeđivanje), ili
- 2) degradacijom primarnih pigmenata.

OPĆA SCHEMA DEGRADACIJE BOJE U PRERAĐEVINAMA VOĆA I POVRĆA:



MELANOIDI- su tamnosmeđe obojeni spojevi koji nastaju kao rezultat procesa degradacije.

Međuprodukti produkti mogu dalje utjecati na degradaciju spojeva nosioca specifične ili primarne boje (proces stvaranja nespecifičnih spojeva boje iz nebojenih sastojaka voća. HMF (hidroksimetil furfural) djeluje negativno na antocijane voća.

PODJELA PIGMENTA PREMA TOPLJIVOSTI

Svi pigmenti se mogu, obzirom na topljivost, podijeliti u dvije velike grupe:

- 1. PIGMENTI TOPLJIVI U VODI I STANIČNOM SOKU**
- 2. PIGMENTI NETOPLJIVI U VODI I STANIČNOM SOKU**

1. PIGMENTI TOPLJIVI U VODI I STANIČNOM SOKU

Pigmenti topljivi u vodi locirani su u vakuolama stanica i tijekom prerade prelaze u sok. U ovu grupu pigmenta ubrajaju se:

- FLAVONOIDNI PIGMENTI
- BETALAINI

BETALINI se sastoje od

- BETACIANA I
- BETAKSANTINA

FLAVONOIDNI PIGMENTI- unutar grupe ovih prirodnih polifenola koji apsorbiraju svjetlo u VIS području najvažniji su:

- ANTOCIJANI – intenzivno obojeni
- FLAVONI - neobojeni
- FLAVANONI
- FLAVANOLI } žućkasti

2. PIGMENTI NETOPLJIVI U VODI I STANIČNOM SOKU

Pigmenti netopljivi u vodi i staničnom soku nalaze se locirani u staničnim mikrostrukturama koje se zovu kromoplasti, pa su po tome dobili još i ime plastidni pigmenti. Ovi pigmenti su vezani uz protoplazmu, topljivi su u mastima i otapalima za masti. U ovu grupu pigmentata ubrajaju se:

- KAROTENOIDNI PIGMENTI – narančasto-crveni
- KLOROFILNI PIGMENTI – zeleni.

Pigmente jabučastog i koštičavog voća (jabuka, kruška) čine topljivi pigmenti : flavonoidni pigmenti.

Jagoda i kupina bogate su antocijanima.

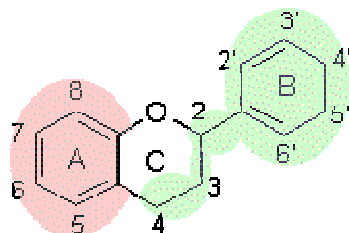
Cikla sadrži betaciane.

Agumi-citrusi sadrže pigmente netopljive u vodi i staničnom soku.

PIGMENTI TOPLJIVI U VODI I STANIČNOM SOKU

FLAVONOIDNI PIGMENTI

Flavonoidni pigmenti su spojevi koji su građeni od 15 C atoma. Sastoje se od dva aromatska prstena (A i B) povezana preko heterocikličkog prstena s kisikom (u sredini, C). Skelet ili osnovna struktura flavonoida je C₆ - C₃ - C₆ sustav.



Prsten «A» nastaje sintezom 3 acetatne jedinice dok prsten «B» s tri C atoma dolazi od fenil propan jedinice.

Ovisno o stupnju oksidacije heterocikličkog prstena u sredini nastaju različite podgrupe flavonoida.

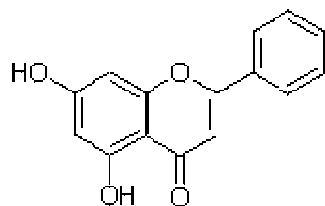
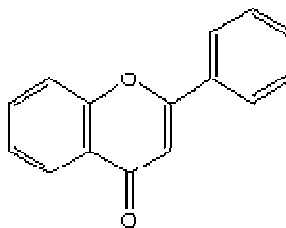
FLAVONI, FLAVONOLI –

Flavoni nemaju OH skupinu u položaju 3 heterocikličkog prstena u sredini, dok je flavonoli imaju.

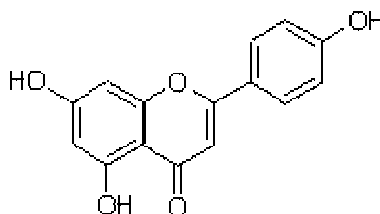
Flavon → bezbojan

Flavonol → žut

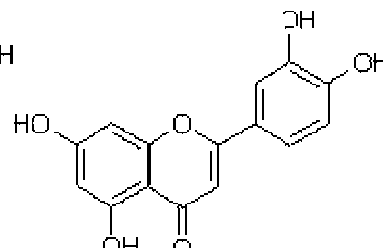
Temeljna struktura flavona je:



Chrysin (0.083)



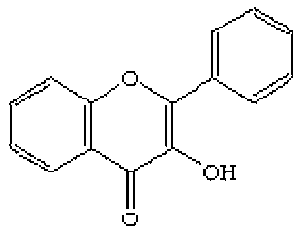
Apigenin (0.161)



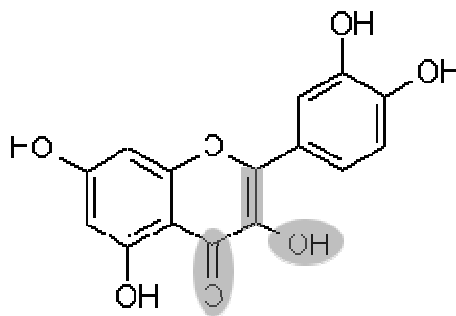
Luteolin (1.008)

Flavoni na slici poviše razlikuju se po stupnju hidroksilacije “B” prstena, što rezultira različitim redukcijskim svojstvima ovih spojeva. Najpoznatiji flavon u prirodi je **apigenin**.

Temeljna struktura flavonola je:



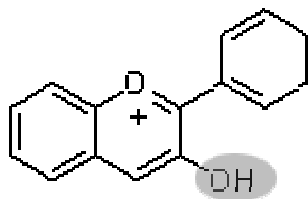
Najpoznatiji flavonol je **kvercetin**:



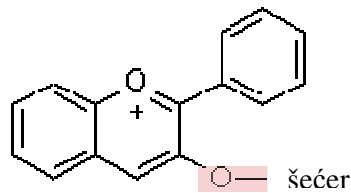
ANTOCIJANSKI PIGMENTI

Antocijani su nositelji crvene, ljubičaste i plave boje različitih plodova voća i povrća. i cvijeća u prirodi. U voću se nalaze u kožici ploda (šljiva, grožđe) ili u mezokarpu ploda (jagoda, kupina, ribiza). Kožica crnog grožđe se koristi kao sirovina za proizvodnju ovog prirodnog pigmenta. Kao i svi drugi flavonoidi antocijani su polifenoli (polihidroksi spojevi).

U prirodi dolaze u obliku svojih glikozida, tj. vezani uz molekulu šećera:

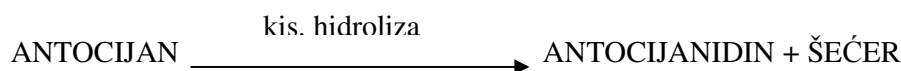


Antocijanidini (aglikoni)

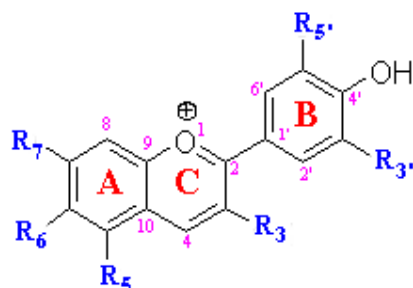


Antocijani (mono-glukozidi)

Kiselom hidrolizom antocijani se razgrađuju do šećera i svog aglikonskog oblika:

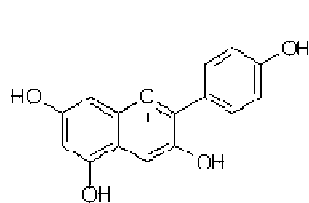


U prirodi dolazi 6 različitih oblika cijanidina od kojih su 3 temeljna a 3 su njihovi derivati.

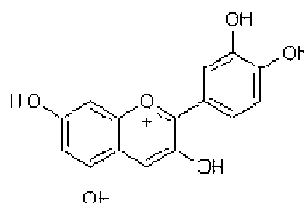


Ovi spojevi se međusobno razlikuju po stupnju hidroksilacije. Što ima više OH skupina to je spoj obojeniji. Najslabije obojen je pelargonidin, prisutan je u jagodi, i nema OH skupina vezanih na B prsten..

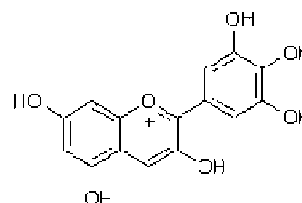
ANTOCIJANIDIN	R	3	5	6	7	3'	5'	BOJA
PELARGONIDIN		OH	OH	H	OH	H	H	Narančast
CIJANIDIN		OH	OH	H	OH	OH	H	Crvena
DELFINIDIN		OH	OH	H	OH	OH	OH	Plavo-crvena
PEONIDIN		OH	OH	H	OH	OMe	OH	Narančasto-crvena
PETUNIDIN		OH	OH	H	OH	OMe	OH	Plavo-crvena
MALVIDIN		OH	OH	H	OH	OMe	OMe	Plavo-crvena



Pelargonidin (0.509)



Cyanidin (0.940)



Delphinidin (1.642)

Na slici poviše prikazane su razlike u stupnju hidroksilacije prstena B (rezultiraju različitim redukcijским svojstvima molekula, kao na primjer kod flavona).

Od šećera na antocijanidinsku molekulu najčešće dolazi adirana glukoza.

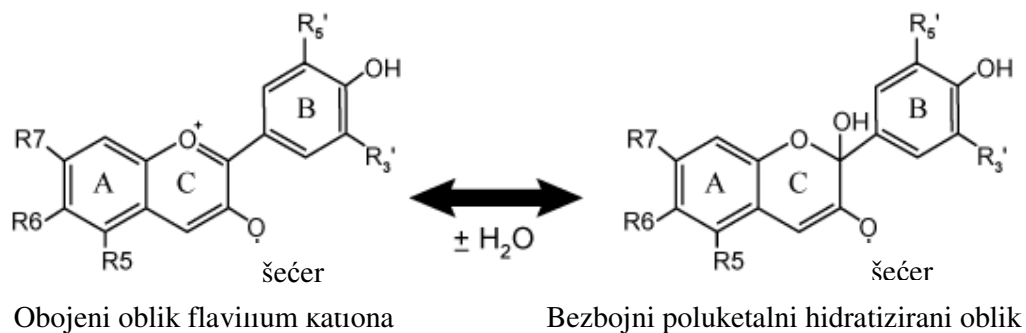
Neki antocijani dolaze u obliku svojih estera (esterifikacija preko OH skupina molekule antocijanidina ili molekule šećera).

SVOJSTVA ANTOCIJANA

Svojstva antocijana uvjetovana su strukturom molekule i pH medija u kojem se nalaze. Boja antocijana ovisi o pH medija. U kiselom mediju antocijani se nalaze u obliku kationa i imaju crvenu boju, dok porastom pH antocijani iz obojenog prelaze u bezbojni –hidratizirani oblik. U neoštećenim biljnim stanicama antocijani dolaze u obliku crveno-obojenog ANTOCIJAN-KATIONA dok u oštećenim stanicama mijenjaju strukturu i iz antocijan kationa prelaze u LEUKO BAZU (pseudo bazu).

pH	<2	antocijan kation (crven)
pH	2 – 4,5	kation + leukobaza (crven + bezbojna)
pH	4,5	leukobaza
pH	4,5 – 8	antocijan ako hidrobaza (ljubičast)
pH	8 – 10	antocijan kao anion hidrobaze (plav)
pH	>10	halkon (žut)

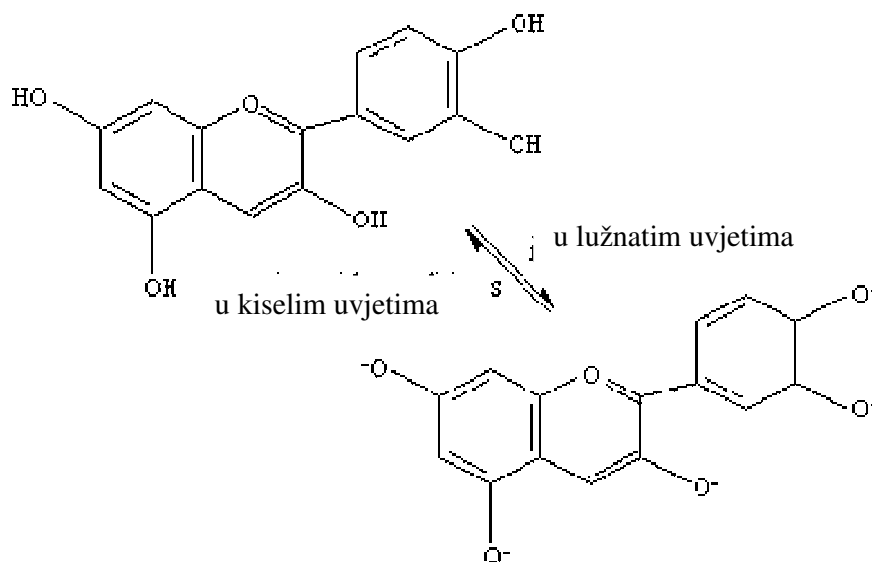
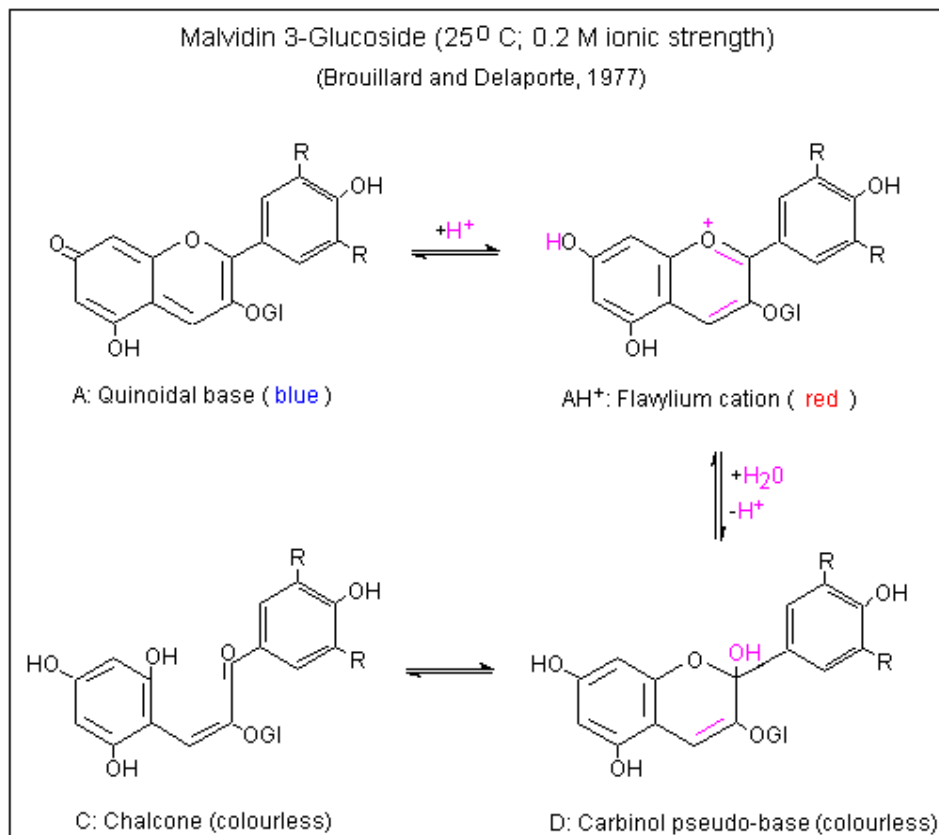
Najnestabilnija forma antocijana je leukobaza:



(Bouillard et al., J. Am. Chem. Soc. 99:8461-8468, 1977)

- Šećer se može nalaziti vezan u položaju 3, 5 i 7
- položaj 2 u molekuli antocijana (posebno kod leukobaza) je najnestabilniji i tu se odvija većina kemijskih reakcija

Stabilnost antocijana ovisi o prisutnosti leukobaze u otopini:

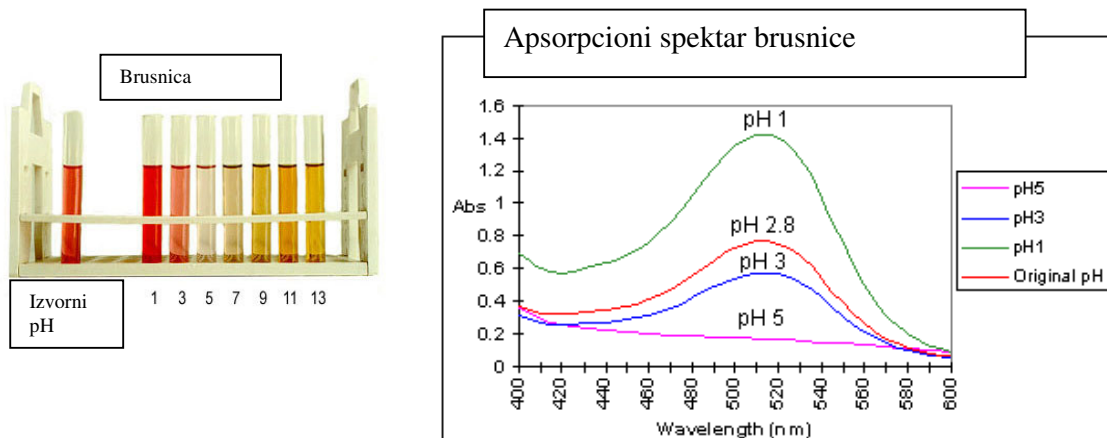


ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA STABILNOST :

1. pH MEDIJA

Utjecaj koncentracije H^+ iona na stabilnost boje objašnjava se uspostavljanjem ravnoteže različitih tautomernih oblika kod različitih pH.

Što je pH otopine niži, to je stabilnost boje veća jer je veći udio antocijan kationa.



2. POVIŠENA TEMPERATURA

Pod utjecajem povišene temperature u kiseloj sredini dolazi do hidrolize antocijana i nastajanja aglikonskog oblika- antocijanidina i šećera. Antocijanidin je nestabilniji od antocijana, slabija topljivost i boja. Pod povišenim temperaturama može doći do otvaranja heterocikličkog prstena u sredini i nastajanja halkona (žut).

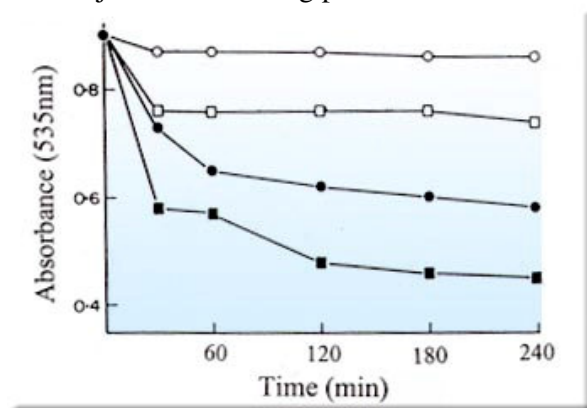


Figure 1. Effect of temperature on colour stability of anthocyanin (100 mg/100ml).
o 20°C, · 75°C, □ 50°C, ■ 100°C

Reference: Kearsley, M. and Rodriguez, N. 1981. J.Fd Technol. 16, 421-431

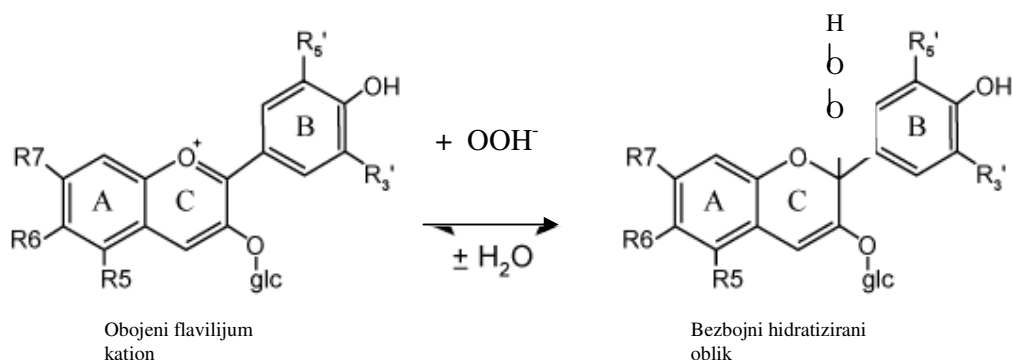
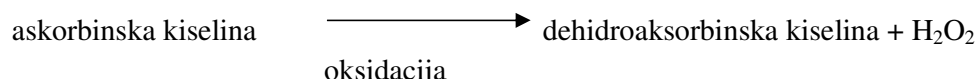
3. KISIK

Oksidacijom antocijani gube nekondenzirani benzenski prsten i prelaze u kumarin-glikozid.

4. ASKORBINSKA KISELINA

Askorbinska kiselina djeluje negativno na stabilnost antocijana, za razliku od pozitivnog djelovanja askorbinske kiseline na stabilnost karotenoida. Do razgradnje antocijana u prisutnosti askorbinske kiseline dolazi na dva načina:

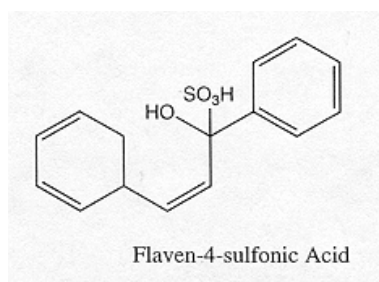
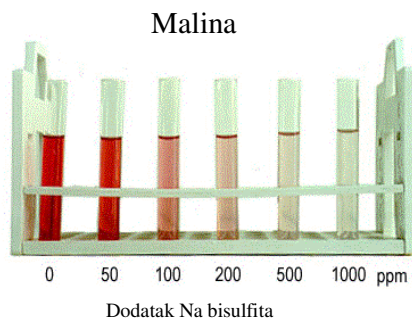
1. direktno vezivanje u položaju 2 ili 4
2. ili preko vodik peroksida koji nastaje razgradnjom askorbinske kiseline u prisutnosti kationa metala, pri čemu nastaje leuko oblik:



(Bouillard et al., J. Am. Chem. Soc. 99:8461-8468, 1977)

SUMPORNI DIOKSID

Prisutnost sumpornog dioksida dovodi do izbjeljivanja antocijana, pa se to svojstvo koristi i kod analize ovih kemijskih spojeva. SO₂ se dodaje kao konzervans u cilju sprječavanja posmeđivanja (priprema poluproizvoda). SO₂ prevodi antocijan-kation u leuko-formu (proces je reverzibilan). Uklanjanjem SO₂ i zakiseljavanjem medija postiže se potpuna regeneracija boje. Molekula sumpornog dioksida veže se na položaju (2).



5. SVJETLO –

Utjecaj svjetla nije do kraja istražen ali je poznato da svjetlo utječe na ravnotežu antocijan \leftrightarrow halkon tako da je na svjetlu prisutno više antocijan kationa (crvena) a tami halkon oblika (žut). Pod utjecajem svjetla dolazi do pojave izomerije, antocijan kation prelazi iz trans- u cis- oblik.

6. IONIZIRAJUĆE ZRAČENJE

Kod višeg pH otopine (pH > 4,5) ionizirajuće zračenje djeluje tri puta jače nego kod nižeg pH (pH < 2). Antocijani su osjetljivi na djelovanje ionizirajućeg zračenja, ali je ta osjetljivost manja kod nižeg pH.

7. ŠEĆERI I NJIHOVI PRODUKTI RAZGRADNJE

Prema intenzitetu djelovanja na antocijane, šećere možemo poredati: glukuronska kiselina > fruktoza > saharoza > laktoza > maltoza > glukoza > glukonska kiselina (najmanji utjecaj)

Do razgradnje antocijana dolazi zbog porasta intermedijera razgradnje šećera (furfural i hidroksimetilfurfural HMF). Furfural i HMF nisu prirodni sastojci voća nego nastaju kao produkti enzimatskog i ne-enzimatskog posmeđivanja, kao rezultat nepovoljnog djelovanja temperatura tijekom procesa prerade i skladištenja. HMF se uzima kao faktor korelacije između kvalitete proizvoda i stupnja termičkog tretiranja. Disaharidi djeluju zaštitno na antocijane sve dok se ne razgrade na monosaharide.

8. IONI METALA

Antocijani koji u nekondenziranom benzenskom prstenu sadrže barem 2 OH skupine (u o- položaju) mogu s ionima metala stvarati komplekse – kelate. Boja nastalih kompleksa –kelata različita je od boje antocijana (- plavi)

Za razliku od antocijana kelati su vrlo stabilni u pH 4,5 – 6,0 što je vrlo važno u zaštiti od korozije. U cilju sprječavanja reakcije antocijana s metalima limenke (kositrom), tijekom koje dolazi do oksidacije metala i redukcije antocijana, limenka se presvlače zaštitnim lakom.

Antocijani u voću

Plod	Količina u mg/100g	Pelargonidin	Peonidin	Cianidin	Delfinidin	Malvidin
Crvena jabuka, Kruška				X		
Borovnica (bilberry)	300-648	X	X	X	X	X
Kupina	82-325, mostly 150			X		
Borovnica (Blueberry)	25-495		X	X	X	X
Boysenberry (hibrid)	160			X		
Trešnja	350-450		X	X		
Brusnica	50-80		X	X		
Gloginje	400			X		
Crna boba	77			X		
Breskva			X	X		
Šljiva				X		
Malina	213-428	X				
Jagoda	velike razlike	X				

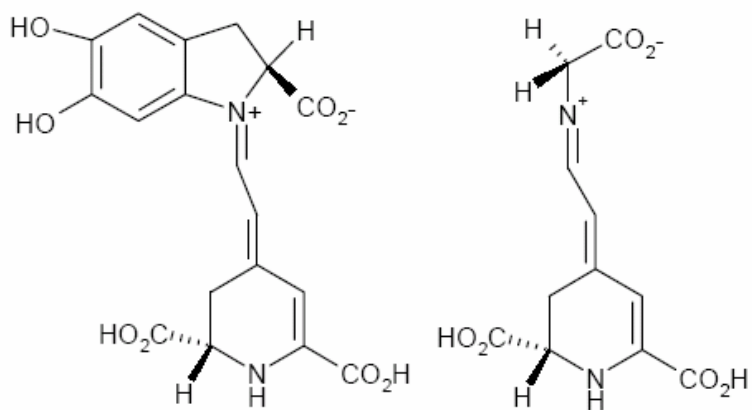
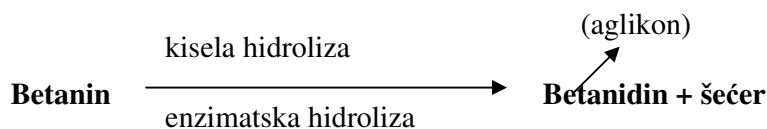
BETALAINI

BETALAINI su zajednički naziv za:

- crvenoljubičaste **BETACIANE i**
- žute **BETAKSANTINE**

Betalaini su heterociklički spojevi koji sadrže dušik. Po svojoj kemijskoj građi slični su alkaloidima, a po svom kemijskom sastavu su glikozidi (sadrže molekulu šećera). Od BETACIANA najpoznatiji je crveno-ljubičasti pigment BETANIN, (pigment koji nalazimo u cikli i lubenici).

BETANIN = PIRIDIN + INDOL



BETACIAN (BETANIDIN)

BETAKSANTIN

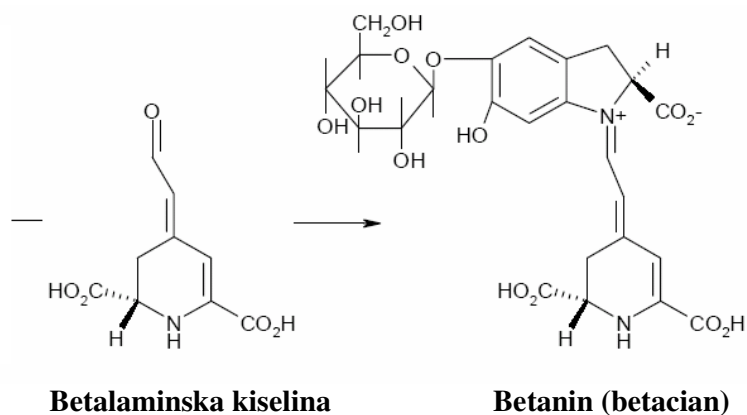
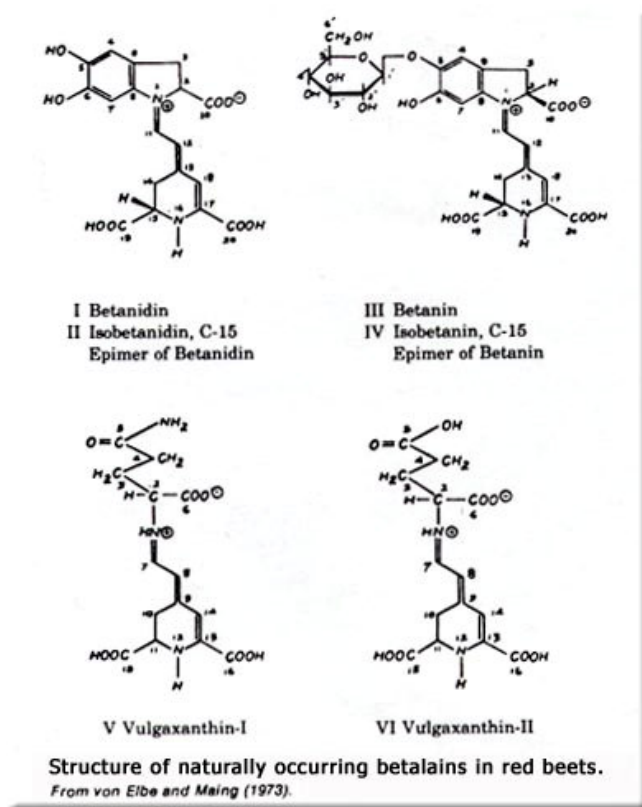
Slika gore: Struktura betaciana i betaksantina

BETAKSANTINI – su stabilniji u obliku glikozida, razgradnjom postaju nestabilni i gube specifičnu boju.. Strukturu betaciana otkrio je Marby 1962. godine.

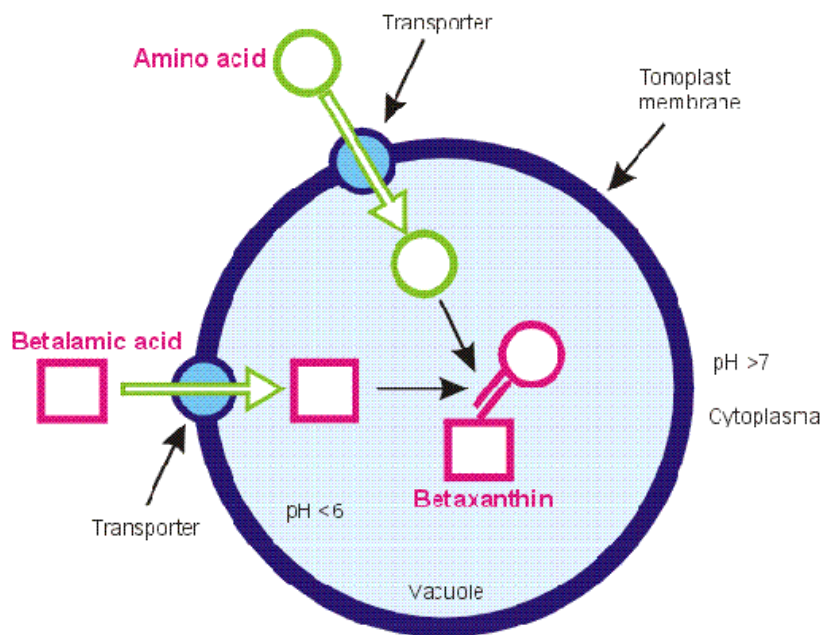
Najpoznatiji predstavnici betaksantina su

IV Vulgaksantin I, R=NH₂

V Vulgaksantin II, R = OH



Slika: Kemijska struktura betalaminske kiseline, najvažnijeg kromofora betalaina. Ova struktura je prisutna u svim betaksantinima, gdje dolazi vezana uz aminokiselinu ili imino grupu (indikaksantin), te u svim betacianima gdje dolazi vezana uz ciklo-DOPA (betanin).



Vacuolar model with reaction trap mechanism

<http://www.ipb-halle.de/english/secondary-metabolism/research/metab-profilgenzyme-biochem/research-projects/biochem-of-betalains-until-01/>

ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA STABILNOST

Svi čimbenici koji utječu na stabilnost antocijana slično djeluju i kod betaciana. Betaciani su najstabilniji kod pH = 4,5. Kod nižeg pH boja poprima žutu nijansu a kod pH > 10 boja je žuta.

Betaciani su dozvoljeni za bojenje prehrambenih proizvoda.

U procesu prerade betaciani su osjetljiviji od betaksnatina, posebno kod neblanširanog soka cikle.

PIGMENTI NETOPLJIVI U VODI I STANIČNOM SOKU

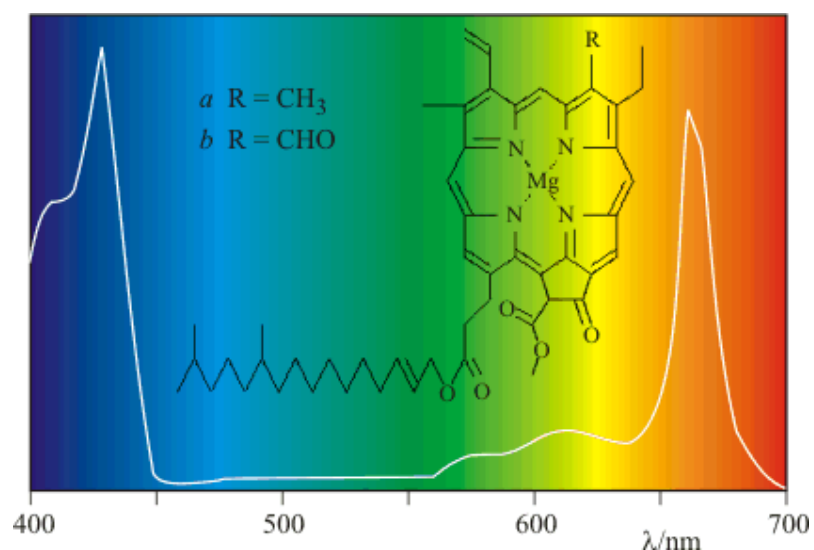
KLOROFILNI PIGMENTI

Klorofilni pigmenti daju različite nijanse različitim dijelovima plodova. To su najrasprostranjeniji biljni pigmenti. Pretežno su prisutni u lišću i zelenom povrću. U stanicama se nalaze u specifičnim nakupinama kloroplastima, vezani u obliku lipoproteinskog kompleksa (netopljivog) dispergiranog u vodenoj fazi stanice.

Kloroplasti su fotosintetska tkiva (stvaranje klorofila uz sunčevu energiju). Tijekom zrenja prelaze u **KROMOPLASTE**, vezane na karotenoide (3 molekule kloroplasta, 1 molekula karotenoida).

Špinat, kopriva sadrže do 1% pigmenta. Obojenu komponentu klorofila čini protoporfirinska jezgra koja se sastoji od kelata Mg i alkohola fitola.

FITOL – 30% klorofila., $C_{20}H_{40}OH$



Klorofila **a** i **b** razlikuju se po topljivosti u organskim otapalima. Klorofil se tretira kao diesterdikarboksilne kiseline.

Klorofil a (CH₃) plavozelena boja

Klorofil b (CHO) žutozelena boja

klorofil a (C₅₅H₇₂O₅N₄Mg); **klorofil b** (C₅₅H₇₀O₆N₄Mg),

ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA STABILNOST KLOROFILA

1. pH MEDIJA

Pod utjecajem slabih ili jačih kiselina Mg se zamjenjuje s H⁺ ionom i stvaraju se smeđkasta obojenja (maslinasto-crvenkasto-smeđi pigmenti) FEOFITINI a i b.

2. ENZIMI – KLOROFILAZE (oksidaze)

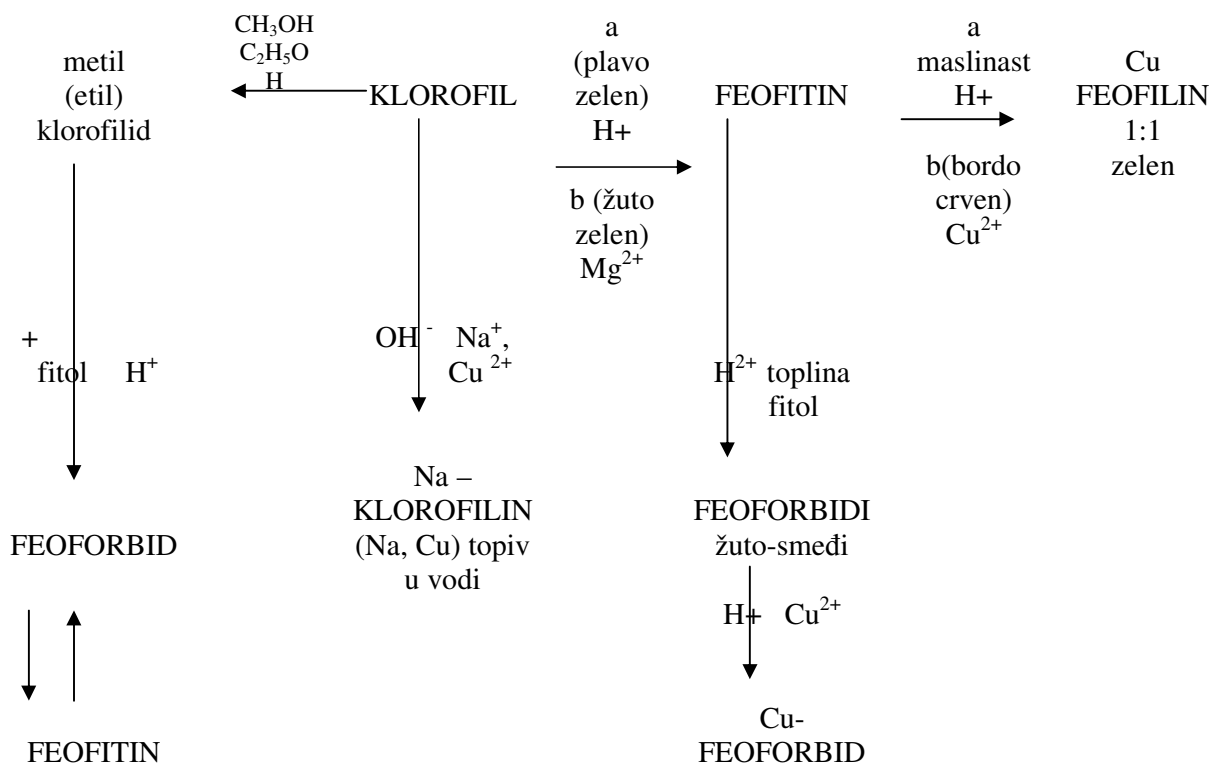
Pri povišenoj temperaturi u blago kiselom mediju dolazi do hidrolize, izdvajanja fitola, ali Mg ostaje u molekuli. Nastali spojevi su KLOROFILIDI, sličnog su zelenog obojenja kao klorofil, ali su nestabilniji i brzo se dalje razgrađuju. Ukoliko se stvore uvjeti pogodni za uklanjanje Mg (i fitola) nastaju spojevi FEOFORBIDI, koji su žutosmeđe boje.

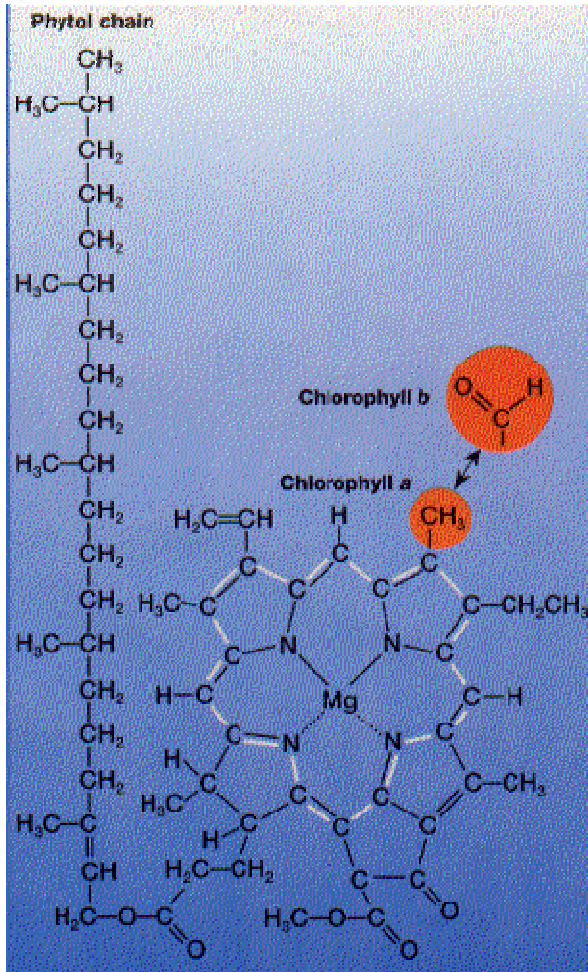
Zamjenom Mg s drugim kationima, npr. Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ nastaju KLOROFILINI, koji su plavo-zelene boje, slični su klorofilima i vrlo su stabilni.

K⁺ i N⁺ soli klorofilina stvara klorofil topljiv u vodi i takav oblik je dozvoljen za bojenje prehrambenih proizvoda. Kationi su čvrsto vezani i ne hidroliziraju u probavnom traktu. Klorofilu se često dodaju alkalne soli pri blanširanju kako ne bi došlo do stvaranja feofitina (te soli povećavaju pH medija).

Svako zakiseljavanje (stvaranje mliječne kiseline ili dodatak octene kiseline) dovodi do nepoželjne promjene zelene boje.

RAZGRADNJA KLOROFILA





KAROTENOIDNI PIGMENTI

Karotenoidni pigmenti daju voću i povrću žuto, narančasto, crveno i žuto-crveno obojenje. Nalaze se najviše u kori citrusa, u koštuničavom voću (breskve i marelice) u kromoplastima u vidu lipoproteinskog kompleksa vezane na masti. Ovi spojevi ne sudjeluju u fotosintezi, ali pomažu prijenosu energije na klorofile. Karotenoidi dolaze kao prateći pigmenti u plodovima ili nekim drugim vegetativnim organima koji su poradi većeg prisustva klorofila obojeni zeleno ili zbog prisutnosti antocijana crveno ili ljubičasto. Po kemijskom sastavu su tetraterpeni čija je osnovna izgradbena jedinica izopren.

KAROTENOIDNI pigmenti se dijele na:

1. **KAROTENE**
2. **KSANTOFILI**

KSANTOFILI su karotenoidi koji u svojoj molekuli sadrže hidroksilnu grupu, pa se mogu smatrati i hidroksiderivati beta-karotena.

Najpoznatiji karotenoidi su α -, β - i γ - karoten te likopen .

Mogu se podijeliti na pigmente sa i bez provitaminskih svojstava (provitamin A):

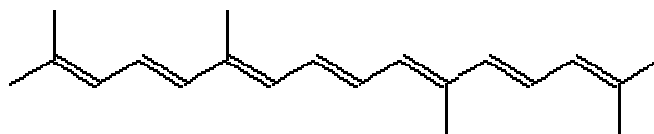
1. **S PROVITAMINSKIM SVOJSTVIMA** α -, β - i γ - karoten (najviše β -karoten)
2. **BEZ PROVITAMINSKIH SVOJSTAVA** – likopen

Provitaminska svojstva ovise o strukturi molekule, tj o prisutnosti β -ionskog prstena. Iz jedne molekule β -karotena nastaju 2 molekule vitamina A.

KEMIJSKA SVOJSTVA

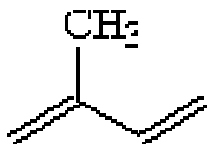
Ovi spojevi imaju alifatske i alifatsko-cikličke strukture. Građeni su od više izoprenskih jedinica (najčešće 8) s puno konjugiranih dvostrukih vezova.

Svi karotenoidi se mogu prikazati konfiguracijom triju osnovnih struktura A, B i C. temeljna struktura je karotenoidni lanac (B):



KAROTENOIDNI LANAC

Kod alifatskih+ cikličkih struktura izoprenske jedinice su locirane u sredini molekule, između cikličke forme



IZOPREN

Struktura karotenoida:

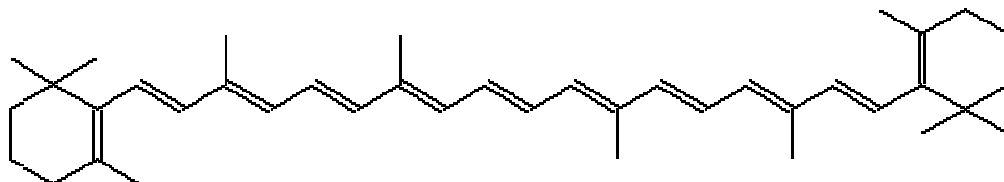
C + B + C = β -karoten i alfa-tokoferol

A + B + C = γ -karoten

A + B + A = likopen

β -KAROTEN JE IZGRAĐEN OD 8 IZOPRENSKIH JEDINICA KOJE SU NA SVAKOM KRAJU CIKLIČKI ZATVORENE

STRUKTURA β -KAROTENA:

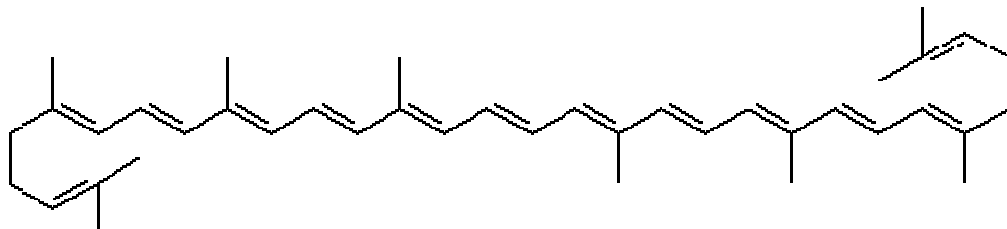


Konjugirani dvostruki vezovi su osjetljivi na djelovanje kisika i podliježu ireverzibilnoj oksidaciji s kisikom. Svi karotenoidi se mogu pojaviti u cis- i trans- obliku. Trans- forma je prisutnija u prirodi, jače obojena, i stabilnija, a u cis-oblik prelazi pod utjecajem svjetla, topline, otapala, kiseline. Cis- oblik nije poželjan.

U prirodi je poznato oko 600 različitih karotenoida, a dovode se u vezu s likopenom (iz likopena se sintetiziraju različiti karotenoidi). Likopen čini oko 80 % pigmenta rajčice (nema provitaminska svojstva).

Oksidacijom likopena nastaju dvije molekule metil-heptanona i međuprodukti likiopinal i biksinaldehid.

Struktura likopena:



Lycopene

Molecular Weight: 536.89

Molecular Formula: C₄₀H₅₆

ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA AKTIVNOST KAROTENOIDA

1. KISIK
 - dolazi do ireverzibilne oksidacije
 - u odsutnosti kisika karotenoidni pigmenti su stabilni pri povišenoj temperaturi.
2. POVIŠENA TEMPERATURA – u odsutnosti kisika djeluje pozitivno
3. SVJETLO- dolazi do stvaranja cis i trans oblika
4. ENZIMI
5. pH 2-7 stabilni su u odsutnosti kisika

Blanširanje i smrzavanje neznatno utječu na karotenoidne pigmente.

Karotenoidni pigmenti su dozvoljeni za bojanje prehrambenih proizvoda, bilo izolirani iz prirodnih izvora, bilo sintetizirani.

Svojstvo netopljivosti u vodi, klorofilnih i karotenoidnih pigmenta, ima veliko tehnološko značenje jer se takva sirovina **ne može** koristiti za proizvodnju bistrih sokova. To je važan kriterij za odabir sirovine za preradu- (takva sirovina koristi se samo za kašaste sokove).

TANINSKE TVARI

Taninske tvari su grupa polifenolnih sastojaka, pretežno neobojenih ili žućkaste boje. Po svojoj strukturi tanini su derivati flavan-3-ola i flavan-3,4 diola, s većim ili manjim brojem jedinica unutar polifenolnog lanca. U većim količinama nalaze se u čaju, kestenu, dunji, mušmuli, te divljim sortama jabuka i krušaka, u nedozrelim plodovima voća. Otapanjem u vodi stvaraju koloidne otopine, negativno nabijenih čestica. Utječu na senzorska svojstva voća i povrća i proizvoda od voća i povrća.

1. OKUS - gorki, trpki (astrigencija)
2. BOJA – rezultat enzimatskog i ne-enzimatskog posmeđivanja (neobojeno → obojeno)-

Prema PROCTERU tanini se dijele na

1. derivate pirogalola i
2. derivate pirokatehola

Ove dvije grupe spojeva *razlikuju se po tome što u vodenoj otopini $FeCl_3$*

1. *daju plavo obojenje*
2. *daju zeleno obojenje*

Prema PERKIN – EVERESTU tanini se dijele na:

1. DEPSIDNI tanini i srodni DEPSIDIMA
2. ELAGI TANINI
3. FLOBA TANINI

1. **Najpoznatiji despidni tanini ja GALOTANIN** koji kuhanjem s razrijeđenim mineralnim kiselinama daje glukozu i galnu kiselinu
2. ELAGITANINI kuhanjem daju glukozu i elagi kiselinu
3. **FLOBA tanini kuhanjem s razrijeđenim kiselinama daju u vodi netopljivi crvenkasto-smeđi spoj FLOBAFEN**

PEKTINSKE TVARI

Pektinske tvari su ugljikohidrati, polisaharidi (poligalaktouronidi) i prisutne su gotovo u svim vrstama voća. Najčešće se nalaze u kori (pokožici) ploda i srži ploda. Prosječni udio pektinskih tvari u voću kreće se oko 0,1 – 0,3 %. Pojedine vrste voća bogate su pektinskim tvarima (kora naranče sadrži 3 – 5 %; srž jezgričavog voća sadrži oko 2-4 %).

Citrusi su bogati pektinima i kora citrusa koja zaostane u procesu proizvodnje može se upotrijebiti kao sirovina za proizvodnju pektina. Najveći dio pektinske tvari vezan je uz celulozu i hemicelulozu i zajedno s njima izgrađuje staničnu stjenku i primarne stanične membrane (mlade stanice). U voću i povrću pektinske tvari nalaze se u topljivom i netopljivom obliku.

U komercijalne svrhe pektin se proizvodi od oguljenih dijelova plodova citrusa i pulpe jabuka (zgnječeni i prešani ostatak). Pektin čini 20-40 % suhe tvari kore citrusa i 10 – 20 % jabučne pulpe. Ekstrakcija pektina vrši se kod pH 1,5 – 3 pri 60 – 100 °C. Proces se pažljivo kontrolira u cilju spriječavanja hidrolize glikozidnih i esterskih veza. Ekstrakt se koncentrira u tekući pektinski produkt ili se suši do pektinskog praha. Pročišćeni proizvodi dobivaju se precipitacijom pektina s ionima koji tvore netopljive pektinske soli (Al^{+3}), uz pranje zakiseljenim alkoholom radi uklanjanja dodanih iona, ili precipitacijom alkoholom koristeći etanol i izopropanol.

PEKTINSKE TVARI NETOPLJIVE U VODI pozitivno utječu na teksturu, tj. mehaničku čvrstoću ploda i povećavaju elastičnost vezivnog tkiva.

PEKTINSKE TVARI TOPLJIVE U VODI – imaju sposobnost bubrenja i vezivanja vode što povoljno utječe na senzorska svojstva sirovine i gotovog proizvoda iz razloga što vežu na sebe šećere, mineralne tvari, tvari boje i sastojke arome.

Količina pektinskih tvari u plodu mijenja se tijekom procesa zrenja i dozrijevanja, dolazi do smanjenja udjela netopljivih pektinskih tvari a povećava se udio topljivih pektina. Tijekom zrenja i dozrijevanja ukupna količina pektina se u stvari smanjuje što rezultira gubitkom čvrstoće tkiva ploda. Udio i vrsta pektina su vrlo važni za pojedine proizvode:

- marmelada i đem – netopljivi pektini
- kompoti – topljivi pektini

ZNAČAJ PEKTINA U PRERADI VOĆA I POVRĆA

Pektini utječu na:

- Proces želiranja (izuzetno su značajni za proizvode na bazi pektinskog gela)
- Stabilnost kašastih sokova. U tim proizvodima pektini su nositelji voćne mase poradi svojih koloidnih svojstava – sprječavaju taloženje.

Pektini su nepoželjni u proizvodnji bistrih sokova.

Pod pojmom PEKTINSKE TVARI podrazumijevaju se sve supstancije bogate poligalaktouronskom kiselinom, visokog stupnja polimerizacije i različitog stupnja esterifikacije.

Osnovna jedinica u izgradnji pektina je α -D-galaktouronska kiselina:

PEKTINSKE TVARI se dijele u 5 osnovnih skupina:

1. PROTOPEKTIN – netopljiv u vodi i staničnom soku,
2. PEKTIN ILI PEKTINSKA KISELINA – topljiv u vodi; topljiv u staničnom soku; koloidnih svojstva
3. PEKTINATI- soli pektina, tj. Soli pektinske kiseline; topljivi u vodi; koloidnih svojstava
4. PEKTINSKA KISELINA – poligalaktouronska kiselina netopljiva u vodi i staničnom soku. Nastaje deesterifikacijom pektina. Nema koloidna svojstva.
5. PEKTATI – soli pektinske kiseline. Netopljivi u vodi i staničnom soku. Nemaju koloidna svojstva.

PROTOPEKTIN, PEKTIN I PEKTINATO – su poželjni ovisno o vrsti proizvoda.

PEKTINSKA KISELINA I PEKTATI su nepoželjni u proizvodima.

PROTOPEKTIN

Protopektin je velika kompleksna molekula koja ima funkciju međustaničnog «cementa» - veza. Protopektin je građen od molekula pektina međustanično veranih preko celuloze, hemiceluloze, iona metala, različitih kiselina i šećera. Enzimatskom ili kiselinskom hidrolizom protopektina oslobađa se pektin, celuloza i hemiceluloza.

Enzimska ili kis.
hidroliza

PROTOPEKTIN + CELULOZA + HEMICELULOZA \longrightarrow PEKTIN + CELULOZA + HEMICELULOZA

PEKTIN

Poznavanje strukture pektina je preduvjet za definiranje njegove uloge u formiranju gela, i brojna istraživanja su usmjerena prema upoznavanju i osvjetljavanju važnih točaka primarnih, sekundarnih i tercijarnih struktura ove molekule.

Pektin, polisaharid staničnog zida biljke, je najvećim dijelom izgrađen od linearnih lanaca poli-galaktouronske kiseline (strukturne jedinice D-galaktouronske kiseline međusobno su vezane preko 1,4- α -glikozidnog veza). Povremeno, u intervalima, se u području homogalaktouronskog lanca nalaze regije u koje su bogate ramnozom; jedinice ramnoze mogu se naći u bočnom (vezane sa strane) ili alternativnom položaju (kada se izmjenjuju s jedinicama galaktouronske kiseline u lancu) (Toman et al. 1976). Pektin također sadrži manje količine D-galaktana i arabinana u svojim bočnim razgranatim lancima, a znatno manjoj mjeri može se naći i šećer ksiloza vezan na kratke bočne lance (1-3 monomerne jedinice). Ovi kratki bočni lanci ne smatraju se tipičnim konstituentima pektina. Oko 95% galaktouronske kiseline pektina locirano je u «glatkom» području, tj. u području homogalaktouronskog lanca. Ostaci ksiloze u ovim nitastim područjima su primarno vezani na jedinice galaktouronske kiseline, dok je galaktoza najvećim dijelom vezana uz ramnozu (Schols et al. 1990). Ovi područja bogata arabinogalaktanima smještena su u pravilnim intervalima duž pektinskog lanca, ali regularnost ponavljanja varira ovisno o porijeklu pektina. Kod komercijalnih pektina, ramnoza i pentoza mogu biti parcijalno hidrolizirane poradi primjene kiselina tijekom ekstrakcije. (de Vries 1988; Morst 1993).

Molekularna masa dugih lanaca pektina (MW) može se jako razlikovati ovisno o sirovini i načinu ekstrakcije. MW se također može smanjivati djelovanjem kemikalija, enzima, ili čak fizičkih tretiranja. Prosječna MW pektina kreće se od 5×10^4 do $1,8 \times 10^5$. (Ahmed 1981; Fishman et al. 1991). Ukoliko se primjene neagresivne metode ekstrakcije mogu se dobiti pektini velike MW... Osim toga, može doći do agregacije koloidne mase pektina pri čemu nastaju još veće makro-molekule.

Karboksilne grupe galaktouronske kiseline duž glavnog pektinskog lanca mogu biti, u različitom postotku, esterificirane, i to obično s metanolom, dok -OH grupe u položaju 2- i položaju 3- mogu biti u manjoj mjeri acetilirane. Stabilnost pektina najveća je kod pH 3-4. Glikozidne veze hidroliziraju u jače kiselom mediju. U lužnatom mediju obe vrste veza, i glikozidne i esterske pucaju u određenoj mjeri.

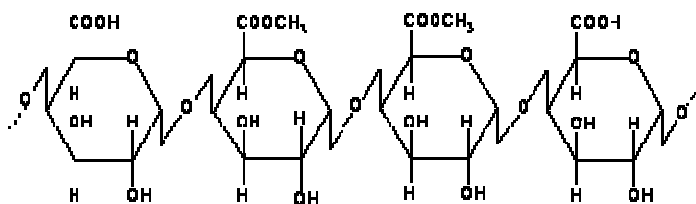
STUPANJ ESTERIFIKACIJE PEKTINA (DE)

Intenzitet esterifikacije najčešće je poznat kao STUPANJ ESTERIFIKACIJE (DE - degree of esterification) ili udio metoksi grupa. Postoje neki dokazi o ponavljanju ovakvih područja, i smatra se da na pet esterificiranih jedinica galaktouronske kiseline dolazi jedna slobodna. (de Vries 1988). U tom slučaju govorilo bi se o 83 %-tnom DE za nepromijenjeni intracelularni pektin; međutim kod ekstrakcije i prerade pektina dolazi do poremećaja takve prirodne strukture i odnosa, tako da komercijalni pektini imaju DE 20-70 %. Neki pektini mogu biti siromašni po sadržaju estera.

Posljednja istraživanja ukazuju da su esterificirani ostaci slučajno (bez ikakvog pravila) distribuirani (Garnier et al. 1993) ili ne-slučajno (Mort1993). Rezultati su različiti kod različitih autora. Istraživanja s ionskom kromatografijom pokazala su slučajnu distribuciju kod pektina citrusa koji su bili podvrgnuti deesterifikaciji kataliziranoj kiselinama.

Iz navedenog je očito da su pektini izrazito heterogeni materijali, tako da se svaka rasprava o molekularnoj težini i stupnju esterifikacije pektina može odnositi samo na prosječne vrijednosti molekularnih vrsta koje se nalaze u otopini. Te prosječne vrijednosti same za sebe neće definirati funkcionalnost određenog pektina. Različite metode pripreme mogu rezultirati pektinima iste MW i DE ali potpuno različitih pektinskih osobina (Baker 1979).

STRUKTURNA FORMULA PEKTINA



<http://food.oregonstate.edu/images/learn/55.gif>

Pektini se međusobno razlikuju prema stupnju polimerizacije i prema stupnju esterifikacije. Stupanj polimerizacije je proporcionalan molekularnoj masi pektina, što je molekulska masa pektina veća to je veća moć želiranja ali se smanjuje topljivost u vodi.

Molekulska masa pektina kreće se od 50000 do 300 000. (<90 000 – slaba moć želiranja).

Stupanj esterifikacije pektina vezan je uz ekvivalentnu masu pektina, porastom stupnja esterifikacije raste brzina želiranja i njegova topljivost u vodi. Krajnje vrijednosti ekvivalentne mase su 176 i ∞ (176 odgovara potpuno deesterificiranom pektinu – 0% metoksi grupa; ∞ odgovara potpuno (100%) esterificiranom pektinu).

EKVIVALENTNA MASA – pektina odgovara onoj količini pektina, izraženoj u gramima, koja sadrži ekvivalent slobodne karboksilne grupe (skupine) sposobne za disocijaciju.

GELIRANJE

Pektin se može definirati kao intermedijer između krutog i tekućeg stanja, koji se sastoji od trodimenzionalne pektinske mreže i imobilizirane vode. (Oakenfull 1987). Otapalo voda, pH i prateće komponente (obično šećeri) utječu na intramolekularne sile koje doprinose strukturi gela, i obratno struktura gela sprječava odvajanje vodene faze. Kod visoko-esterificiranih-pektinskih otopina, do geliranja dolazi nekovalentnim vezivanjem i hidrofobnom interakcijom adekvatno pozicioniranih lanaca. Vezivanje pektinskih lanaca u tim zonama odvija se preko pojedinih segmenta susednih lanaca, i u njima učestvuje od 18-250 jedinica galaktouronske kiseline. Dok je doprinos vodikovih veza kod visoko-esterificiranih- (70 % DE) pektina skoro dvostruko veći u odnosu na hidrofobne interakcije, vodikove veze same za sebe nisu dovoljne da se pokrene proces geliranja. Iz tog je razloga hidrofobna interakcija između estera metilnih grupa, koja je pojačana prisutnošću šećera, esencijalna za formiranje gela.

Geliranje pektina je kemijski proces koji predstavlja prijelaz između SOL modifikacije u GEL modifikaciju. U sol-stanju molekule pektina su pokretne dok su u gel-stanju nepokretne i povezane vodikovim i ionskim vezama. Do prijelaza iz sol- u gel stanje dolazi zbog promjene električnog naboja molekule. Da bi došlo do promjene električnog naboja moraju se ukloniti svi čimbenici odgovorni za stabilnost u sol-stanju. Destabilizacija sol-stanja postiže se dodatkom tvari koje potiskuju disocijaciju COOH skupina (uklanjaju negativan naboj) i hidrataciju hidroksilnih OH skupina tj. vežu vodu. Disocijacija COOH skupina postiže se dodatkom kiseline (limunske ili vinske) a dehidratacija OH skupine dodatkom šećera (saharoza, smjesa saharoze i glukoze). Rezultat djelovanja pektina, šećera i kiseline je pektinski gel karakterističnog oblika.

Tablica: Vrijeme geliranja pektina u ovisnosti o različitom stupnju esterifikacije

TIP PEKTINA	STUPANJ ESTERIFIKACIJE (%)	VRIJEME GELIRANJA (s)
BRZO GELIRANJE	72 - 75	20 - 70
NORMALNO	68 - 71	100 – 135
SPORO GELIRANJE	62 - 66	180 - 250

EFEKT METILACIJE

Od čimbenika koji utječu na nastajanje pektinskog gela, najznačajniji faktor je stupanj esterifikacije. Pektini se mogu kemijski modificirati tako da se dobije jedan raspon stupnja esterifikacije od 0 % (pektinska kiselina) do gotovo 100%. S praktičnog stanovišta, u korištenju u hrani, gornja granica esterifikacije komercijalnih pektina je određena obzirom na prirodno postojeće estere u pektinu iz sirovine. Iako sam sirovi materijal može imati i visoki postotak esterifikacije, i DE i kapacitet geliranja mogu biti promijenjeni ovisno o vremenu ekstrakcije, temperaturi i pH. Funkcionalnost pektina se jako mijenja s promjenom DE i postoji jako velika razlika između visoko-esterificiranih pektina (DE vrijednosti od 55-80 %) i nisko-esterificiranih pektina (DE manje od 50 %; manje od 50% COOH je esterificirano)). Komercijalni niskoesterificirani pektini pektini obično imaju DE 20 – 50 %; pektini s izuzetno malim DE će radije precipitirati nego stvarati gel.

Visukoesterificirani pektini geliraju samo pod kiselim uvjetima i kada je udio šećera najmanje 55 % . Niski pH sprječava disocijaciju slobodnih karboksilnih grupa, dok šećeri stabiliziraju hidrofobne interakcije između metil-ester grupa. Snaga geliranja raste kako raste stupanj esterifikacije i proporcionalna je kvadratu DE. Ukoliko je udio pektin-estera ispod 50% snaga geliranja raste ali samo kod progresivno nižih pH vrijednosti.

Komercijalni visukoesterificirani (metoksi) pektini se dijele dalje na brze (20 – 70 s) srednje (100 – 150 s) i spore (180 – 250 s) kategorije, ovisno o vremenu koje je potrebno da dođe do tvorbe gela pod standardnim uvjetima. Vrijeme nastajanja gela je u funkciji DE, a kod grupe brzih pektina DE je 72-75 %, kod srednjih DE je 68-71 %, a kod sporih DE je 62 –66%. Ove razlike u procesiranju su vrlo važne kada brzina procesa geliranja utječe na kvalitetu proizvoda. Brzi pektini se koriste u proizvodnji đemova da osiguraju uniformnu disperziju komadića voća i spriječe flotaciju. Kada flotacija voća nije problem, kao kod bistrih gelova, tada se preferiraju spori pektini.

Stupanj esterifikacije pektina može također imati efekt na mirisnu percepciju gela. Guiochard et al 1991 su dokazali da kod sličnih konzistencija gela, visuko esterificirani pektini intenzivnije mirišu.

NISKOESTERIFICIRANI PEKTINI

Niskoesterificirani pektini, oni s DE 50 % ili manje, su također sposobni stvarati gel, ali jednim potpuno drugačijim mehanizmom od prethodno opisanog. Ovi pektini ne trebaju visoki udio šećera ili niski pH da započne geliranje, nego geliraju u prisutnosti različitih kationa , kao kalcij. Ovi dvovalentni kationi stvaraju asocijacije između pojedinih sekvenci . pektini s DE 45 – 50 % posjeduju svojstva koja su slična objema vrstama pektina. Oni mogu stvarati i kiselo-šećerne gelove. Međutim niski pH za ovakvo geliranje isključuje njihovu uporabu kod većine namirnica. Niskoesterificirani pektini Kod gornje granice DE trebaju nešto šećera za geliranje što je još jedan dokaz njihovih intermedijernih svojstava. Svojstvo niskoesterificiranih pektina da stvaraju gel uz manje šećera omogućava proizvodnju dijetetskih proizvoda (marmelada, đemova), dok njihovo svojstvo da stvaraju gel u prisutnosti kalcija kod višeg pH omogućava proizvodnju gela i kod namirnica koje su osjetljive na kiselinu kao što su to mliječni proizvodi.

Niskoesterificirani pektini mogu biti proizvedeni iz visukoesterificiranih pektina različitim postupcima, djelovanjem kiselina, lužina ili enzim-kataliziranim deesterifikacijama. Deesterifikacije katalizirane kiselinama mogu biti rađene uz istovremeno ekstrakciju pektina iz sirovine. Ovakvim tretiranjem dobiva se pektin manje molekularne mase, ali danas su razvijeni i postupci dobivanja pektina velike molekularne mase i male DE. Neke

sirovine za dobivanje pektina (kao suncokret) imaju mali DE i pažljivom ekstrakcijom dobiva se pektin velike MW i malog DE. Dok deesterifikacija katalizirana kiselinama i lužinama rezultira slučajnim pomicanjima metil estera, enzimska deesterifikacija s pektin metilesterazom cijepa metil estere i daje jedinice potpuno deesterificirane galaktouronske kiseline koja su dispergirane unutar nepromijenjenog originalnog materijala. Energija aktivacije geliranja niskoesterificiranih pektina je znatno manja u odnosu na visokoesterificirane pektine, što ukazuje da su kod niskoesterificiranih pektina u proces geliranja uključeni kraći lanci polimera.

INETRAKCIJA SA SASTOJcima ŠEĆERA

Visokoesterificirani pektini rade gel kod visokih koncentracija šećera, najmanje 55 % . Kako se nivo DE pektina smanjuje ispod 50 % , udio šećera postaje sve manje važan jer mehanizam tvorbe metoksi-kalcij gela postaje dominantan. Ipak i kod geliranja s niskoesterificiranim pektinima dodatak šećera može povećati snagu geliranja. Kod visokoesterificiranih pektina, bilo koji od brojnih šećera, alkohola ili poliola će omogućiti geliranje. S praktične točke gledišta parcijalna zamjena saharoze s drugim šećerima kao što su maltoza, glukozni sirup, ili fruktozni sirup rezultiraju promjenom vremena geliranja i reološkim svojstvima gela. Dodatak maltoze reducira vrijeme nastajanja, i povećava raspon pH postupka geliranja. Parcijalna ili potpuna zamjena saharoze s drugim šećerima mijenja aktivnost vode sustava i može modificirati hidrofobne interakcije koje doprinose stvaranju gela.

UTJECAJ pH

Kontrola pH je kritična točka uspješnog procesa formiranja gela, naročito kod visokoesterificiranih pektina. Niski pH povećava postotak neioniziranih karboksilnih grupa i smanjuje odbijanja među pektinskim lancima. Visoki- DE, brzi pektini, gelirati će kod višeg pH nego niski-DE, spori pektini, ali te razlike su minimalne. Optimalni pH geliranja kreće se oko 3,1 za spore pektine, i oko 3,4 za brze pektine. Zamjena saharoze sa drugim šećerima može modificirati hidrofobne interakcije među lancima, i omogućiti nastajanje gela i kod nešto viših pH. Pošto se geliranje niskoesterificiranih pektina bazira na interakciji s kalcijem ovi pektini mogu raditi gel kod višeg pH. Gel se može formirati i kod neutralnog pH.

REVERZIBILNI I IREVERZIBILNI GEL

Prilikom stvaranja pektinskog gela pektini tvore:

- Reverzibilni gel i
- Ireverzibilni gel
-

REVERZIBILNI GEL je gel sporednih valencija unutar kojih su molekule pektina međusobno povezane vodikovim mostom. Oni mogu nastati unutar COOH skupina i OH skupina pektina i šećera. Reverzibilni gel tvore visokoesterificirani pektini kod pH 2,8 –3,4 i koncentracije šećera 70 –80% (đem, marmelada, žele).

IREVERZIBILNI GEL je gel glavnih valencija gdje su molekule pektina vezane ionskim i kovalentnim vezama . te veze nastaju između dvije molekule slobodne COOH skupine i dvovalentih kationa (Ca i Mg)- gel nastaje tek dodatkom iona metala.

Ireverzibilni gel tvore niskoesterificirani pektini.

Postupci konzerviranja voća i povrća

Poznavanje čimbenika kvarenja voća i povrća i načina na koji oni djeluju, uključujući i brzinu kvarenja specifičnih kategorija prehrambenih proizvoda, omogućilo je razvoj različitih postupaka kojima se može spriječiti ili usporiti te neželjene procese i konzervirati proizvod. Obzirom na potrebu očuvanja nutritivne vrijednosti i senzorskih svojstava specifičnog prehrambenog proizvoda postoje ograničenja u primjeni pojedinih metoda. Postupci koji se mogu primijeniti u cilju konzerviranja prehrambenog proizvoda mogu se podijeliti na;

1. Fizikalne
 - a. dovođenje topline,
 - b. oduzimanjem topline
 - c. sušenje /dehidracija
 - d. Sterilizacija filtracijom
 - e. Zračenje
 - f. Ostale fizičke metode (visoki tlak; vakuum, inertni plin)

2. Kemijske
 - a. Soljenje
 - b. Dimljenje
 - c. Dodatak šećera
 - d. Zakiseljavanje (dodatak kiselina)
 - e. Dodatak alkohola
 - f. Aditivi-konzervansi

3. Biokemijske:
 - a. Mliječna fermentacija (prirodno zakiseljavanje)
 - b. Alkoholna fermentacija

Neke od navedenih metoda su našle široku praktičnu primjenu u praksi u konzerviranju određenih proizvoda:

Postupak	Primjena u praksi
Skladištenje svježeg proizvoda	Voće, povrće
Hlađenje	Voće, povrće
Zamrzavanje	Voće, povrće
Sušenje/dehidracija	Voće, povrće
Koncentriranje	Sokovi od voća i povrća
Kemijsko konzerviranje	Poluproizvodi od voća
Konzerviranje dodatkom šećera	Proizvodi od voća
Pasterizacija	Sokovi od voća i povrća
Sterilizacija	Voće, povrće
Sterilizacija filtracijom	Voćni sokovi
Zračenje	Voće, povrće

Neki od navedenih postupaka konzerviranja mogu se primijeniti samo na određenu kategoriju namirnica, dok postupci kao zamrzavanje, hlađenje tijekom skladištenja, sušenje/dehidracija, i sterilizacija imaju široku primjenu. Neki postupci se koriste samostalno dok drugi daju bolji učinak u kombinaciji (npr. dimljenje i soljenje

Cilj konzerviranja je očuvati sva kemijska i senzorska svojstva koja su značajna za kvalitetu proizvoda.

Gotov proizvod mora biti **što sličniji sirovini iz koje je proizveden**.

Konzerviranje voća ili konzerviranje proizvoda od voća je važan dio procesa proizvodnje. Međutim, procesima konzerviranja se ne rješava u potpunosti problem očuvanja namirnica u nekom vremenskom periodu.

Trajnost i stabilnost namirnice treba pratiti tijekom skladištenja (zbog mogućih kemijskih reakcija)

Kemijske reakcije mogu biti uzrokovane unutarnjim i vanjskim čimbenicima:

Unutarnji: ioni metala, kiseline, enzimi

Vanjski: temperatura, atmosfera, vlažnost.

Preporučena temperatura tijekom skladištenja gotovog proizvoda je oko 10 °C.

Kombinirani postupci konzerviranja

U cilju sprječavanja mikrobiološkog kvarenja i kemijske degradacije prehrambenog proizvoda u praksi se koriste različiti procesi konzerviranja. Međutim, zahvaljujući stručnom i znanstvenom razvoju ovog područja danas znamo da niti jedan postupak ne možemo smatrati potpuno efikasnim i garancijom da neće doći do mikrobiološke, fizikalno-kemijske ili senzorske degradacije proizvoda.

Toplinska sterilizacija će uništiti mikroorganizme ali će izazvati neželjene promjene. Konzerviranje sušenjem/dehidratacijom osigurati će mikrobiološku stabilnost proizvoda ali tijekom procesa dolazi do gubitka vitamina, do pojave oksidacije itd. Cilj daljnjeg razvoja procesa konzerviranja je istraživanje kombinacije različitih postupaka u cilju postizanja optimalne mikrobiološke i biološke stabilnosti uz minimalnu senzorsku degradaciju i minimalni gubitak nutritivne vrijednosti.

Skladištenje svježeg voća i povrća može se kombinirati s kontroliranom atmosferom u kojoj je povećana koncentracija ugljičnog dioksida i smanjena koncentracija kisika. Za jabučasto voće postignuti su odlični rezultati u produljenju vremena skladištenja, naročito kod jabuka. Primjena kontrolirane atmosfere traži hermetički zatvorene komore u kojima je moguće kontrolirati koncentraciju pojedinih plinova.

Skladištenje u hladnim komorama može se kombinirati s dodatkom ugljičnog dioksida ili sumpornog dioksida u cilju konzerviranja proizvoda.

Konzerviranje sušenjem (dehidratacijom) može se kombinirati sa zamrzavanjem (svježe voće i povrće dehidrira se do 50% početne težine a tada se konzervira zamrzavanjem). Značajna prednost ovakvog postupka je kraće vrijeme sušenja a konačni proizvod nakon odmrzavanja i rehidratacije je boljeg kvaliteta u usporedbi s proizvodima koji su konzervirani samo dehidratacijom. Hlađenje dehidriranog proizvoda omogućava bolje očuvanje vitamina C. Pakovanje u vakuumu ili s inertnim plinom sprječava djelovanje atmosferskog kisika što je važno kod proizvoda s beta-karotenom.

Kemijsko konzerviranje je proces koji se često koristi kod šljiva i koji ima cilj rehidrirati sušeni proizvod do 35% početne težine koristeći kupelji s 2% kalijevog sorbata. Druga praktična primjena ovog postupka je inicijalna dehidratacija do 35% uz naknadno uranjanje u kupelj. Prednost ovog postupka je kraće vrijeme sušenja i smanjenje degradacije na minimum. Oba postupka uspoređuju rekonstituciju (rehidrataciju) prije konzumiranja.

Često se koristi i pakiranje uz dodatak desikanata (kalcijev oksid, anhidrid kalcij klorida) u cilju reduciranja sadržaja vodene pare u pakovini, što je posebno važno kod praškastih proizvoda.

Kemijsko konzerviranje kombinira se s: a) Zakiseljavanjem (snižavanje pH), ili b) kombinacijom kemijskih konzervansa.

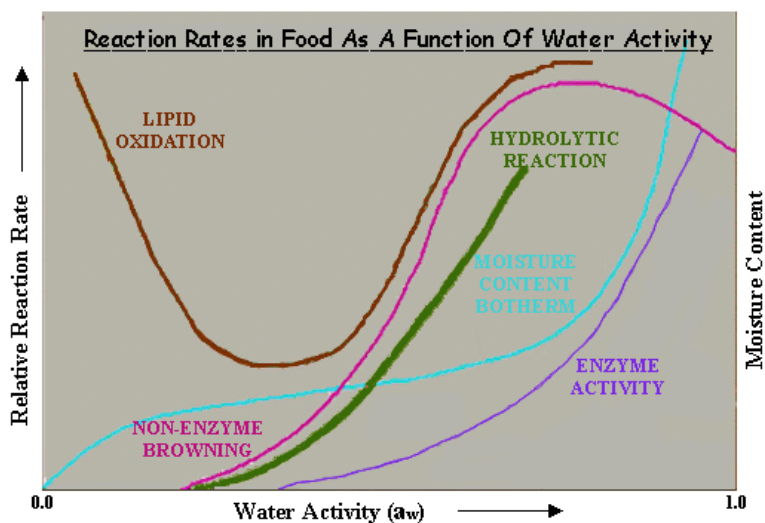
Konzerviranje dodatkom šećera kombinira se s pasterizacijom za proizvode koji imaju udio šećera <65%.

Utjecaj vode: Mikroorganizmi vodu koja im je potrebna za razvoj i razmnožavanje uzimaju iz hrane u kojoj rastu. Ukoliko se voda ukloni iz hrane u dovoljnoj količini prestaje multipliciranje mikroorganizama. Parcijalno sušenje je manje efikasno od potpunog sušenja. Bakterije i kvasci općenito trebaju više vlage nego plijesni, pa plijesni nalazimo i u poluosušenoj hrani gdje su uvjeti za razvoj bakterija nepovoljni. Male razlike u relativnoj vlažnosti u okolišu u kojem se namirnica čuva, ili u pakovanju mogu uzrokovati velike promjene u brzini razmnožavanja mikroorganizama. Kako ne bi došlo do porasta mikroorganizama niti u jednom dijelu namirnice treba voditi računa o mikro-okolišu mikroorganizama. To se izražava preko aktiviteta vode AW.

AW je povezana s relativnom vlažnosti RH koja se definira kao odnos parcijalnog tlaka vodene pare u zraku prema tlaku vodene pare čiste vode kod iste temperature. RH govori o atmosferi koja okružuje neki materijal ili otopinu. Aktivitet vode AW je svojstvo otopine i računa se kao omjer tlaka vodene pare otopine i tlaka vodene pare čiste vode kod iste temperature. U ravnotežnim uvjetima

$$AW = RH / 100$$

Kada se govori o potrebama mikroorganizama za vodom ustvari se govori o aktivitetu vode u njihovom neposrednom okolišu bez obzira da li se radi o otopini, djeliću namirnice ili površini koja je u kontaktu s atmosferom. Kod normalnih temperatura bakterije za svoj rast trebaju AW u rasponu od 0,90 do 1,00. Neki kvasci i plijesni polagano rastu i kod AW 0,65. Kvalitativno AW je mjera nevezane, slobodne vode u sistemu koja može poslužiti kao podloga za biološke i kemijske reakcije. WA a ne ukupna količina vode je faktor koji utječe na bakterije, enzime i kemijske reaktante. Namirnice s istom količinom vode mogu se jako razlikovati po AW ovisno o tome koliko je vode slobodno a koliko vezano za ostale sastojke u prehrambenom proizvodu.



<http://www.landfood.ubc.ca/courses/fnh/301/brown/brown-02.gif>

Skladištenje svježeg proizvoda

Nakon branja voće gubi svoju prirodnu sposobnost obrane od mikroorganizama. Enzimatske promjene koje se događaju u plodu nakon berbe mogu također ubrzati mikrobiološko kvarenje. Postupci koji se uobičajeno koriste u cilju sprječavanja kvarenja moraju osigurati:

- pažnju da ne dođe do oštećenja (rezanja, gnječenja) proizvoda
- hlađenje tako da se smanji porast mikroorganizama i uspore enzimske reakcije
- pakiranje i skladištenje u uvjetima u kojima se može kontrolirati respiracija i dozrijevanje
- korištenje konzervansa koji ne dozvoljavaju porast mikroorganizama na plodu.

Kvarenje svježeg voća tijekom transporta/skladištenja, odnosno od branja do finalnog odredišta je posljedica respiracije. Postoji više načina da se to spriječi:

- Hlađenje proizvoda u cilju smanjenja brzine respiracije
- Hlađenje u vakuumu
- Smanjenje udjela kisika u okolišu ispod 5% ali iznad koncentracije kod koje počinje anaerobna respiracija. Najbolji rezultati se postižu kada se kisik reducira u roku od 60 min.

U tehnologiji voća nakon branja potrebno je posebno paziti na;

- Zrelost voća: ovo je posebno važno za voće namijenjeno izvozu. Prakticira se mjerenje rezonantne frekvencije koja omogućava odvajanje prezrelog i nezrelog voća
- Način branja: Iako mehanička berba znači uštedu na vremenu ona za sada ne omogućava odvajanje plodova različite zrelosti. Kod voćki se kontrolom njihove visine (kontrolom rasta) može postići brža, sigurnija i jeftinija berba.
- Rukovanje s voćem nakon berbe: smanjiti oštećenja ploda na najmanju moguću mjeru
- Pred-hlađenje: struje hladnog zraka odgovarajuće vlažnosti
- Kemikalije: Postoji sve veći otpor prema primjeni kemikalija naročito nakon branja
- Omatanje: Omatanje ploda s različitim materijalima usporava metabolizama jer otežava izmjenu plinova
- Transport u kontroliranoj atmosferi: Ovaj postupak donio je veliki napredak u produljenju trajnosti ubranog voća, naročito kada su se razvili mali praktični uređaji za kontrolu atmosfere. .

Tablica: Najniže „sigurne“ temperature skladištenja i oštećenja hladnoćom

Namirnica	Najniža sigurna temperatura		Vrsta oštećenja koje nastaje kod skladištenja na temperature nižoj od “sigurne”
	°F	°C	
Avokado	40 - 55	4.5 - 13	Tamnjenje (crnjenje pulpe i kože)
Banana	55 - 60	13 - 15	Teško se guli, smeđe crte po koži, otvrdnjivanje, Off-mirisi
Grapefruit	50 - 60	10 - 15.5	Opekotine, Scald, surface pitting, water-logging.
Mango	50 - 55	10 - 13	Crnjenje pulpe i kože, nejednoliko dozrijevanje, off-miris.
Dinja	35 - 50	2 - 10	udubine, truljenje, nezrelost.
Naranča	35 - 45	2 - 7	Ulublјivanje, posmeđivanje površine.
Ananas	45 - 55	7 - 13	Nepravilno dozrijevanje, "staklast izgled, Pojava endogenih smeđih mrlja.

<http://www.fao.org/Wairdocs/X5014E/X5014e04.htm>

Seminarski radovi:

1. Konzerviranje zamrzavanjem (teoretska osnova i primjeri iz proizvodnje)
2. Konzerviranje koncentriranjem (teoretska osnova; primjer proizvodnje koncentriranog voćnog soka)
3. Konzerviranje sušenjem/dehidratacijom: primjer proizvodnje suhog voća (suhice; suhe šljive; marelice...)

VRSTE PROIZVODA (KONZERVIRANIH)

Proizvodi od voća
Voćna pulpa i kaša
Pasterizirano voće
Matični (sirovi) voćni sok
Koncentrirani voćni sok
Zamrznuto voće
Voćni sokovi od koncent. voća bistri i mutni
Voćni sokovi od koncent. voća kašasti
Voćni sokovi od južnog voća
Voćni sokovi od kontinentalnog voća
Voćni sirupi od južnog voća
Kompoti
Nezaslađeni i zaslađeni pekmez
Marmelada od šiška
Ostale marmelade od 1 vrste voća
Miješana marmelada
Đem
Kandirano voće
Prerađevine od kestena
Ostale prerađevine od voća sa šećerom
Konzervirane stolne masline

Potrošnja prerađevina od voća je oko 7 kg godišnje /glavi stanovnika

Proizvodi od povrća
Zamrznuto povrće
Sterilizirani grašak
Sterilizirane mahune
Ostalo sterilizirano povrće
Pasterizirani krastavac
Pasterizirana paprika
Pasterizirani ajvar
Pasterizirana cikla
Pasterizirani feferoni
Pasterizirane miješane salate
Ostalo pasterizirano povrće
Kiseli kupus
Ostalo biološki konzervirano povrće
Sušene gljive
Ostalo sušeno povrće
Pire od rajčica s 28-30% suhe tvari
Pire od rajčica s 38-40% suhe tvari
Sok od rajčica
Umak od povrća i sl. Proizvodi
Dodaci jelima
Proizvodi od krumpira (čips, pomfrit)

Težište je na proizvodima koji su sterilizirani ili pasterizirani.

Kvaliteta sirovine

Može se reći da kvaliteta voća počinje sa stablom, načinom uzgoja i klimatskim uvjetima. Za manipulaciju sa svježim voćem i preradu voća važan parametar je stupanj zrelosti i dozrelosti nakon branja te način branja ili berba. Postoji **razlika između zrelosti i dozrelosti voća**.

Zrelost se smatra stanje kada je voće pogodno za konzumiranje ili će biti pogodno za konzumiranje nakon daljnjeg dozrijevanja.

Dozrelost označava optimalnu fazu kada su boja, miris i tekstura voća dosegle svoj vrhunac.

Neko voće se bere kada je zrelo ali ne i dozrelo. To se npr. odnosi na mekano voće kao što su trešnje i breskve koje su, kada su potpuno dozrele, tako mekane da bi se oštetile i prilikom samog branja. Pošto **brojne vrste voća nastavljaju dozrijevati nakon branja** i koje bi, ukoliko se odmah ne preradi, vrlo brzo postalo prezrelo ukoliko bi se bralo u fazi dozrelosti.

S tehnološkog stanovišta, klasifikacija vrsti i sorata voća napravljena je na temelju njihovih fizičkih i kemijskih svojstava kao što su:

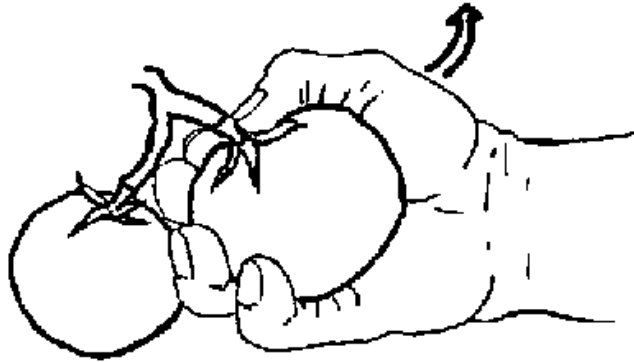
- oblik,
- veličina,
- tekstura,
- miris,
- boja/pigment,
- suha tvar (udio topljive suhe tvari),
- pektini,
- kiselost,
- vitamini itd.

Ova svojstva su u direktnoj sprezi s iskorištenjem voća. U donjoj tablici prikazan je utjecaj pojedinog svojstva na konačni proizvod dobiven procesiranjem voća:

Gotovi prerađeni proizvod	Senzorska svojstva				Kemijska svojstva		
	Oblik	Tekstura	Miris	Okus	Kiselost	Šećeri	Pektini
Sušeno voće	++	++		++		++	
Voćni sokovi			++	++	++		
Marmelade			++	++			++
Demovi	++	++	++	++			
Žele	++	++	++	++			++
Voćne paste				++		++	

Berba voća

Određivanje optimalnog vremena branja voća ovisi o nekoliko faktora uključujući vrstu, lokalitet, vrijeme, lakoću odvajanja od stabla (koja se mijenja tijekom vremena) te razlog zbog kojeg se voće bere (namjena). Na primjer udio šećera i kiselina u naranči se mijenja kada ona dozrijeva na stablu; dolazi do porasta šećera i pada kiselina. Odnos šećera i kiselina određuje okus i prihvatljivost voća i soka od voća. Iz tog razloga neke države zabranjuju branje dok se ne postigne odgovarajući odnos šećera i kiselina. U slučaju da se voće želi konzervirati, voće se bere prije potpune zrelosti (kada je najprikladnije za konzumiranje) iz razloga što će proces konzerviranja dodatno omekšati plodove.



PROCESI ZRENJA I DOZRIJEVANJA

U stanicama ploda, u voću nakon branja, nakon odvajanja od biljke i dalje se odvijaju metabolički procesi. Odvijaju se procesi respiracije i transpiracije, koji su usko povezani sa zrenjem, dozrijevanjem i starenjem (ili senescencijom).. tj. s procesima koji se nakon branja nastavljaju tijekom čuvanja (skladištenja) i distribucije (transporta i prodaje).

Rast, zrenje, dozrijevanje i starenje (senescencija) su važne faze u razvoju ploda – voća. Rast voća počinje diobom stanica i povećanjem ploda do konačne veličine. Paralelno s rastom ploda odigravaju se i procesi dozrijevanja. Kako bi se razlikovali procesi dozrijevanja u plodu dok je ono još na stablu i procesi nakon što je voćka ubrana, najčešće se procesi do berbe nazivaju **ZRENJE**, a procesi nakon branja **DOZRIJEVANJE**. Ova dva pojma (zrenje i dozrijevanje) nisu strogo odvojena. Obično kažemo da su rast i zrenje stadiji razvoja voća kada ono nije odvojeno od matične biljke. Dozrijevanje se može smatrati skupom procesa koji počinju u kasnoj fazi zrenja i koji se mogu smatrati početkom starenja. Starenje je razdoblje kada biokemijski procesi sinteze ustupe mjesto degradativnim procesima koji vode starenju i u konačnici odumiranju tkiva.

Razlikujemo tri stupnja zrelosti:

- **BOTANIČKA ili FIZIOLOŠKA ZRELOST**
- **TEHNOLOŠKA – uporabna**
- **KONZUMATIVNA- konzumna**

Botanička ili fiziološka zrelost –označava onaj stadij ploda kada je ubrani plod sposoban za reprodukciju, tj. kada je sjeme razvijeno.

Kod voća u pravilu najprije imamo fiziološku ili botaničku zrelost, dok tehnološka ili konzumativna zrelost nastupa kasnije. Za razliku od voća, kod povrća u pravilu najprije dolazi do tehnološke ili konzumativne zrelosti, a faza botaničke zrelosti slijedi kasnije.

U fazi dozrijevanja u plodu se odigravaju kemijske reakcije koje imaju veliki značaj na kasniju preradu ili upotrebu voća.

Procesi dozrijevanja koji se odigravaju u voću nakon branja obično dovode do tzv. konzumativne zrelosti. Osim botaničke i konzumativne zrelosti postoji tehnološka zrelost, tj. Stadij u razvoju voća kada je voće prikladno za preradu. Kao i fiziološka i konzumativna zrelost koje se mogu ali i ne moraju podudarati, tako se i konzumativna i tehnološka zrelost mogu i ne moraju podudarati.

Kod jabučastog voća najprije nastupa tehnološka a potom konzumativna zrelost (mora zreti nakon branja) → zimske sorte jabuka i krušaka. Za razliku od voća, kod povrća, rajčica za preradu, tehnološka i konzumativna zrelost se poklapaju, a kod prerade u marinirane proizvode tehnološka zrelost nastupa puno prije od konzumativne.

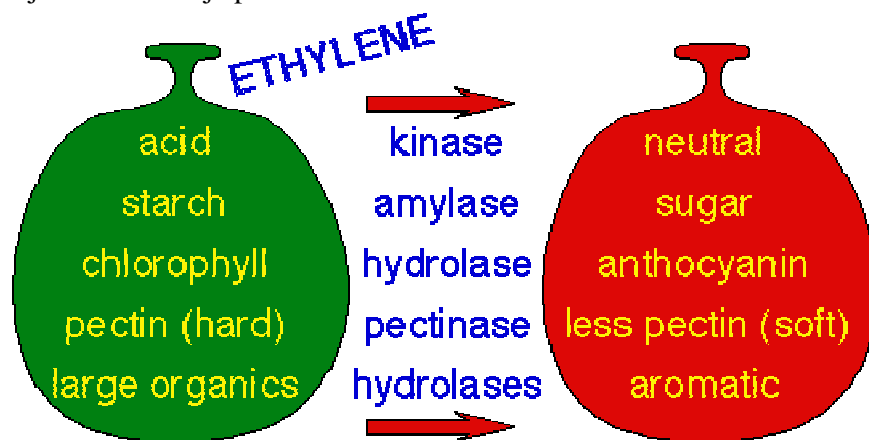
Fiziološka zrelost voća utvrđuje se prema:

- a) Subjektivnim znacima: lakoća odvajanja peteljke od ploda, boja pokožice, broj dana od cvjetanja do berbe.
- b) Objektivnim znacima –
 - a. Fizikalni- govore o intenzitetu disanja, tvrdoći ploda,
 - b. Kemijski- odnos škroba i kiselina u plodu, razvoj tvari arome, odnos topljive i netopljive suhe tvari

Tijekom procesa dozrijevanja voća u plodu dolazi do:

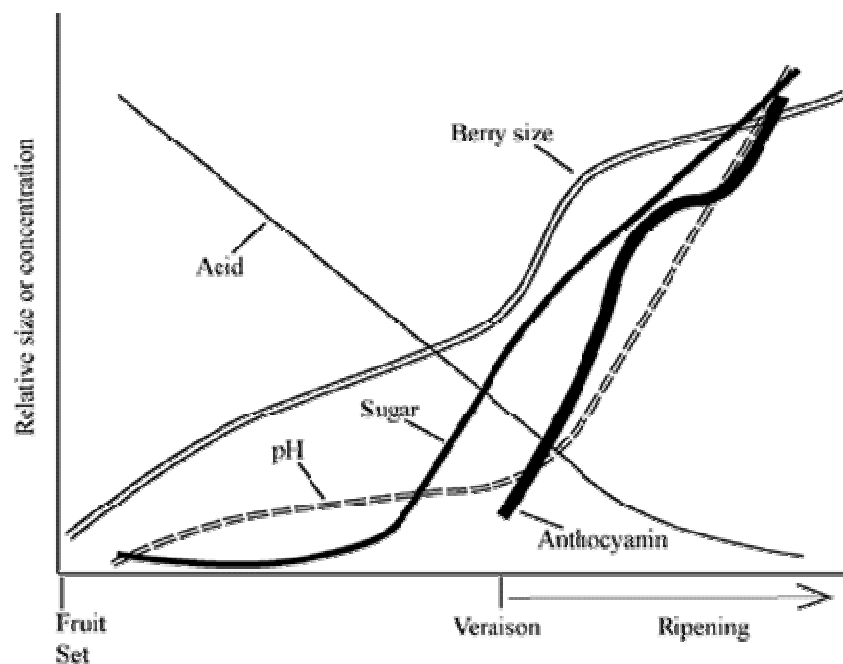
1. promjene boje pokožice (epiderme) – u nezrelom voću prevladava zelena boja koja potječe od pigmenta klorofila, a poslije se javljaju druge prirodne boje (osim kod onih sorti u kojih je klorofil pigment svojstven sorti) kao što su karotenoidi (narančasti), flavoni (žuti) antocijani (crveni,) pigmenti.
2. Omekšavanja teksture ploda; dolazi do hidrolize netopljivog pektina u topljive pektinske tvari, tkivo postaje elastičnije, bubrenje pektina
3. Razvijanja svojstvenog mirisa i okusa, tj. arome; sintetiziraju se različiti nosioci arome (aldehidi, ketoni, esteri, i drugi).
4. Promjena u kemijskom sastavu staničnog soka; dolazi do hidrolize škroba u šećer (škrob se razgrađuje do dekstrina i glukoze; saharoza na glukozu i fruktozu; dolazi do oksidacije nekih kiselina, formiraju se aromatski nearomatski esteri; razgradnja tanina i dr.)

Faktori koji utiču na intenzitet navedenih procesa mogu biti vanjski (temperatura, sastav atmosfere, primijenjene agrotehničke mjere) i unutarnji (ovi su posljedica kemijskog sastava voća, i donekle su definirani specifičnostima pojedinih sorti). Budući da je temperatura najvažniji čimbenik koji djeluje na zrenje i dozrijevanje voća, često se nakon branja koriste niske temperature u cilju djelovanja na brzinu metaboličkih procesa što je od vitalnog značaja za očuvanje-konzerviranje proizvoda.



http://plantphys.info/plants_human/fruitripe.gif

Promjene u kemijskom sastavu boba grožđa tijekom zrenja:

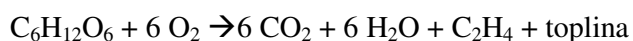


<http://winegrapes.tamu.edu/grow/figures/ripening.gif>

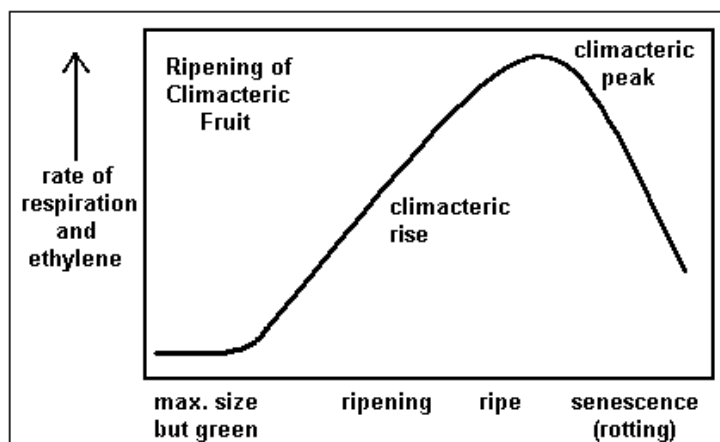
INTENZITET DISANJA

Završetak faze zrenja tj početak faze dozrijevanja može se odrediti preko intenziteta disanja, tj. određivanjem količine CO₂ mg(ml) kg/dan/atm.

Disanje je interakcija između sastojaka ploda, ugljikohidrata, kiselina i kisika uz nastajanje CO₂, H₂O, etilena i topline.



Brzina respiracije i produkcije i produkcije etilena kod klimakteričnog voća:



<http://generalhorticulture.tamu.edu/lectsupl/Physiol/p28f1.gif>

Proces zrenja završava najslabijim procesom disanja → PREDKLIMAKTERIJSKI MINIMUM (kraj rujna). Rastom intenziteta disanja počinje faza dozrijevanja → KLIMAKTERIJSKA FAZA, to je granica procesa zrenja i dozrijevanja, i predstavlja moment kada je plod botanički zreo i sposoban za berbu, ali ne kod svakog voća i za uporabu. Između početka klimakterijske faze i klimakterijskog maksimuma plod je prikladan za preradu.

Nakon klimakterijskog maksimuma plod počinje nepravilno disati, plod je prezreo i njegova uporabna i nutritivna vrijednost se smanjuje → plod stari i troši svoju endogenu energiju, količina šećera se smanjuje na minimum i plod postaje neukusan i bljutav. Faza SENESCENCIJE se zove ABIOTSKA faza ploda.

Prema Wills-u i suradnicima (1981):

1. voće koje ima izraženu KLIMAKTERIJSKU fazu je sve jabučasto voće: jabuka, marelica, avokado, banana, smokva, šljiva → nakon branja ima fazu dozrijevanja
2. voće koje ima slabo izraženu klimakterijsku fazu su trešnje, višnje, grožđe, limun, jagode, kupine, ananas → ne zahtijeva dozrijevanje (već je dozrelo kada je zrelo).

Produljenjem klimakterijske faze može se odložiti dozrijevanje voća i povrća i time produljiti rok trajnosti i uporabna vrijednost. U tu svrhu treba utjecati na intenzitet disanja. Na disanje utječu:

1. unutarnji faktori (faktori sirovine)
2. vanjski- faktori okoliša

1. Unutarnji faktori:

Unutarnji faktori su karakteristika voća i sorte i na njih se ne može utjecati

SORTA JABUKA	KISELOST grami jabučne kiseline po 1 kilogramu ploda	cm ³ CO ₂ /h,kg	
		0 °C	30 °C
RENETA	13.5	6,84	155,5
KANADSKA	7.0	2,65	19,9

Tablica: Utjecaj kiselosti i temperature skladištenja na intenzitet disanja jabuke izražen količinom oslobođenog CO₂

2. Vanjski faktori:

Od vanjskih faktora najviše utječu toplina i sastav atmosfere (O₂ i CO₂)

Intenzitet disanja se smanjuje ako se snizi koncentracija kisika i poveća koncentracija ugljičnog dioksida. Najbolji učinak je pri koncentraciji kisika od cca 3% i koncentraciji CO₂ od 3-5 %.

Što je intenzitet disanja slabiji, sporije je dozrijevanje i krivulja dozrijevanja se razvlači, u suprotnom smjeru procesi se ubrzavaju. Na poznavanju ovih procesa i njihovog

značaja zasniva se konzerviranje voća u kontroliranoj atmosferi u kombinaciji s konzerviranjem hlađenjem.

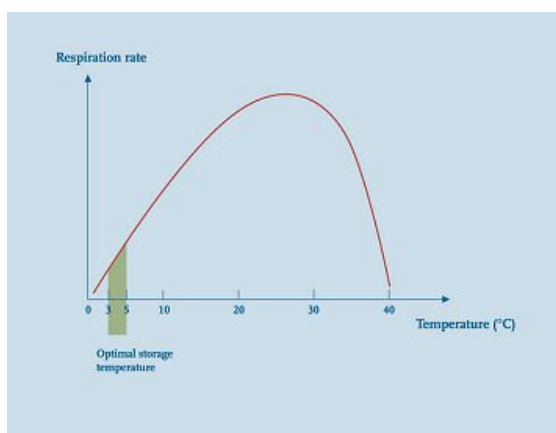
TOPLINA RESPIRACIJE VOĆA

VOĆE	Toplina respiracije kcal / tona /24 h	
	0 °C	15 °C
JAGODA	700 – 960	2700 – 5000
BRESKVA	260 - 390	1820 – 2840
KRUŠKA RANA	160 – 300	2100 – 3300
KRUŠKA KASNA	160 – 220	1700 – 2600
JABUKA RANA	230 – 380	1100 – 1800
JABUKA KASNA	110 – 220	570 – 1200
ŠLJIVA	280 – 440	1500 – 3800
GROŽĐE	100 – 200	470 – 1000
Povrće		
ŠPINAT	- 1480	470 – 9700
KRUMPIR	- 380	470 – 570

Kasne sorte su stabilnije od ranih.

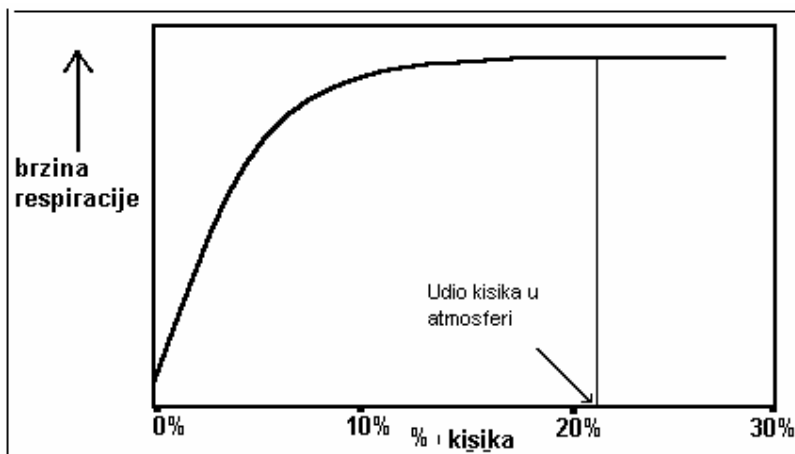
Mekšanje jabuka povezano je s promjenama structure stanične stijenke. Istraživanja na rajčicama pokazala su da su poligalaktouronaze važan čimbenik u omekšavanju ali da značajnu ulogu imaju i enzimi hidrolaze. Hidrolaze stanične stijenke su pod kontrolom etilena. Iz tog razloga smanjena produkcija etilena rezultirati će smanjenom aktivnošću ovih enzima i očuvanjem čvrstoće voća tijekom skladištenja. Sorta i stupanj zrelosti u trenutku branja su najznačajniji faktori.

Utjecaj temperature okoliša na brzinu respiracije:



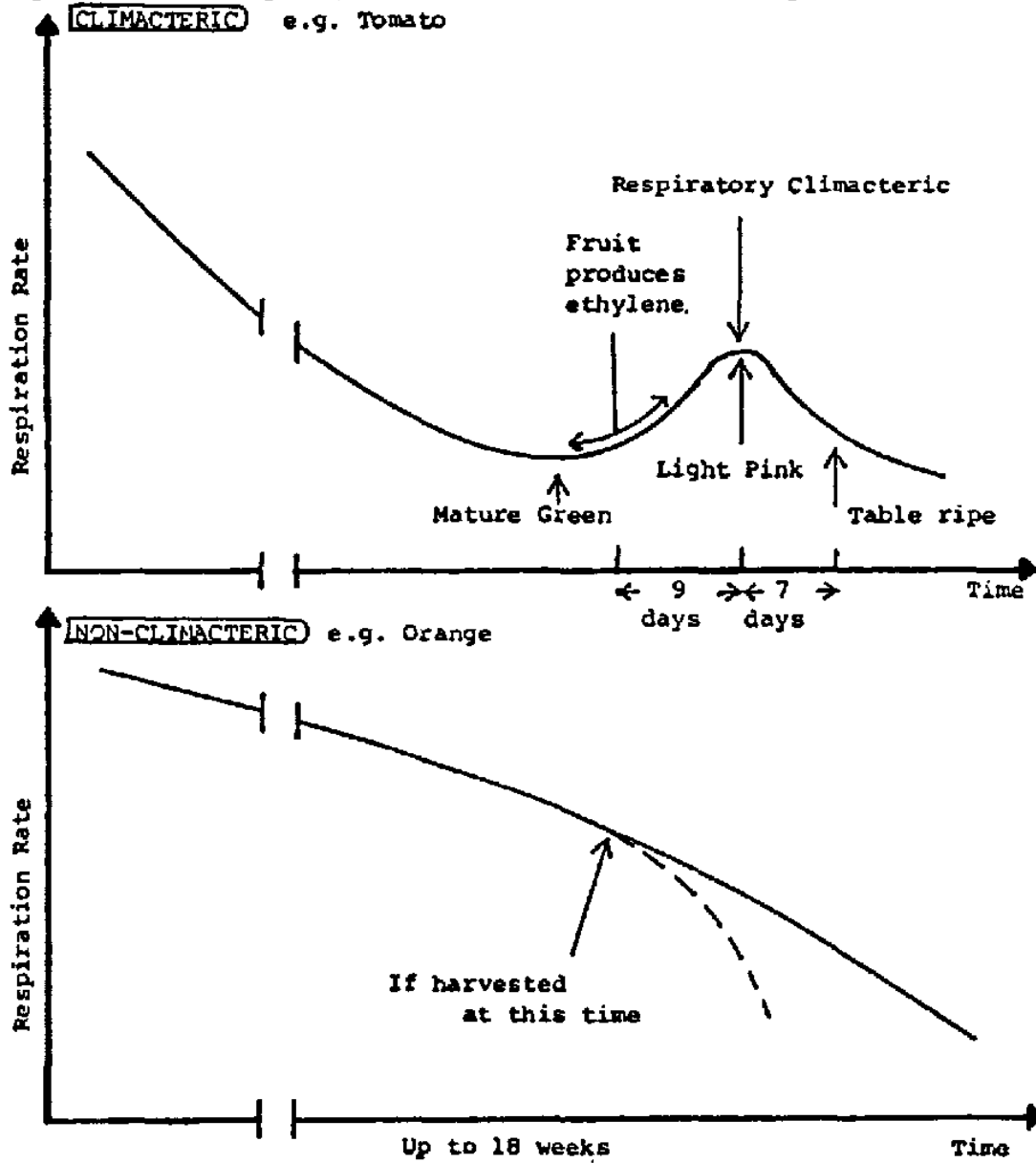
U pravilu:

- Brzina respiracije raste u fazi dozrijevanja
- Respiracija se usporava kod nižih temperatura
- Respiracija prestaje kod temperatura smrzavanja
- Porast temperatura rezultira većom brzinom respiracije, do trenutka kad je temperature suviše visoka pa dolazi do pada brzine respiracije i kvarenja.



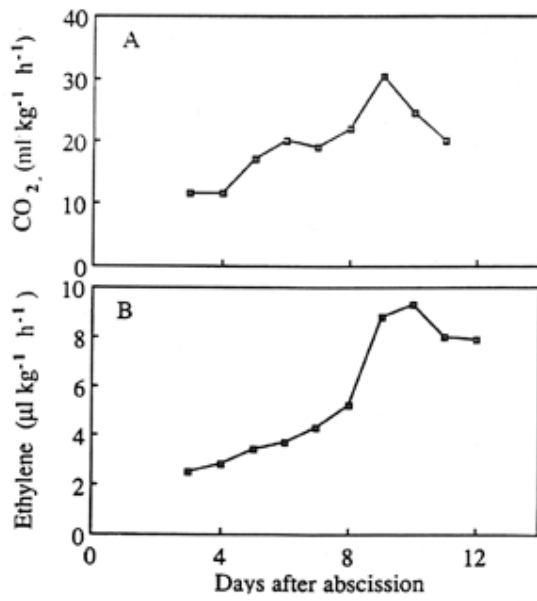
- Smanjenjem udjela kisika u atmosferi u okolišu dolazi do usporavanja respiracije. decreases.
 - Ukoliko nema kisika prestaje aerobna respiracije i počinje anaerobna respiracija
-
- Porastom koncentracije CO₂ respiracij se usporava
 - U uvjetima kontrolirane atmosfere skladištenja najčešće je:
 - Visoka koncentracija CO₂ (oko 2-5%)
 - Niska koncentracija O₂ (oko 3%)
 - Niska temperature skladištenja (oko 5 °C, ili 32 °F)
 - Visoka vlažnost (približno 90%)
 - Vrši se uklanjanje etilena (skrubiranje)
-
- U hipobaričnim uvjetima skladištenja uvjeti su slični kako i kod skladištenja u kontroliranoj atmosferi uz dodatak slabog vakuuma koji reducira kisik i uklanja etilen iz prostora u ukojem je skladišteno voće, ali i iz tkiva plodova.
 - Oštećeni, inficirani ili zgnječeni plodovi imaju bržu respiraciju u usporedbi sa zdravim tkivom

Usporedba brzine respiracije klimakteričnih i neklimakteričnih plodova:



<http://www.fao.org/Wairdocs/X5014E/X5014e06.GIF>

Brzina respiracije i produkcija etilena nakon branja (klimakterično voće):



<http://www.hort.purdue.edu/newcrop/proceedings1993/figures/v2-498c.gif>

BIOLOŠKI FAKTORI UKLJUČENI U KVARENJE (GUBITAK VRIJEDNOSTI) VOĆA NAKON BRANJA

RESPIRACIJA

Respiracija je proces kojim uskladišteni organski materijal (ugljikohidrati, proteini, masti) biva razgrađena na jednostavnije konačne produkte uz oslobađanje energije. Tijekom tog procesa troši se kisik (O_2) a oslobađa ugljični dioksid (CO_2). Gubitak uskladištenih rezervi hrane u namirnici tijekom respiracije ubrzava starenje kako se rezerve koje služe kao izvor energije za održanje života namirnice (artikla) bivaju iscrpljene. Prehrambena vrijednost (energetska vrijednost) je izgubljena za potrošača; reducirana je kakvoća arome, gubitak svježine je izrazito velik, korisna suha tvar je smanjena (što je naročito važno kod robe predviđene za dehidrataciju). Energija oslobođena kao toplina, poznata kao životna toplina, utječe na razmatranja tehnoloških postupaka nakon branja, kao što je procjena potreba za hlađenjem i ventilacijom. Brzina kvarenja (stupanj pokvarljivosti) voća općenito je proporcionalna brzini respiracije.

Tablica 1.: Klasifikacija voća prema njihovoj brzini respiracije i stupnju kvarenja u optimalnim uvjetima

Relativna brzina respiracije i kvarenja	Voće
Vrlo mala	Orasi, lješnjaci, datulje, sušeno voće
Mala	Jabuke, kruške, šipak
Umjerena	Citrusi, banane, trešnje, nektarine
Visoka	Marelice, svježe smokve, avokado (zreli), papaja,
Vrlo visoka	Jagode, kupine, maline

PROIZVODNJA ETILENA

Etilen, najjednostavniji među organskim spojevima koji utječu na fiziološke procese u biljkama, je prirodni produkt metabolizma biljke i proizvode ga sva tkiva viših biljaka i neki mikroorganizmi. Kao biljni hormon, etilen regulira brojne aspekte procesa rasta i starenja i fiziološki je aktivan i u tragovima (manje od 1 ppm).

Biosinteza etilena počinje s aminokiselinom metioninom koja se u prisustvu ATP energizira i daje S-adenozil metionin (SAM). Ključni enzim u ovom metaboličkom koraku je ACC sintaza koja prevodi SAM u 1-monociklo-propan-1-karboksilnu kiselinu (ACC), koja dalje daje etilen djelovanjem ACC oksidaze.

Brzina nastajanja etilena, specifična je za svako voće (Tablica 2.) i općenito raste tijekom zrenja, zatim kao posljedica fizičkih oštećenja ploda, uslijed pojave bolesti, povećanjem temperature do 30°C, i vodenim stresom. Nasuprot tome, brzina produkcije etilena u svježem voću, reducira se skladištenjem na nižim temperaturama i smanjenjem koncentracije kisika (manje od 8%) i/ili povećanjem koncentracije CO_2 (iznad 1%) u okolišu unutar kojeg je uskladišten prehrambeni proizvod.

Tablica 2. Klasifikacija voća prema njihovoj sposobnosti proizvodnje etilena

Brzina proizvodnje etilena	Voće
Vrlo mala	Trešnje, citrusi, grožđe, jagode, šipak
Mala	Borovnica, brusnica, maslina, oskоруša, kupina, ananas, malina,
Umjerena	Banana, smokva, mango,
Visoka	Jabuka, kajsija, avokado (zreo), nektarina, papaja, breskva, kruška, šljiva

TRANSPIRACIJA ILI GUBITAK VODE

Gubitak vode je glavni uzrok kvarenja-degradacije namirnica jer ne rezultira samo direktnim kvantitativnim gubitkom (gubitak mjerljive težine), već također gubitkom izgleda (klonulost-venulost, smežuranje), kakvoće teksture (mekšanje, mlohavost, mekanost, gubitak svježine-jedrosti, i sočnosti), i prehrambene vrijednosti.

Dermalni sustav (vanjski zaštitni pokrov) kontrolira regulaciju gubitka vode kod namirnica. Taj sustav uključuje kutikulu, epidermalne stanice, puči (stomate), lenticule i trihome (dlačice). Kutikula je građena od površinskih voskova; kutin uronjen u vosak; i sloj koji je smjesa epiderme, voska i ugljikohidratnih polimera. Debljina sloja, struktura i kemijski sastav kutikule značajno varira ovisno vrsti i ovisno o stupnju razvoja određene vrste voća.

Brzina transpiracije uvjetovana je unutarnjim čimbenicima (morfološkim i anatomskim karakteristikama; odnosom površina/volumen; oštećenjem površinskog sloja; stupnjem zrelosti), i vanjskim čimbenicima ili čimbenicima okoliša (temperatura; relativna vlažnost; kretanje zraka; atmosferski pritisak). Transpiracija (evaporacija vode iz biljnog tkiva) je fizički proces koji se može kontrolirati nanošenjem nekog sredstava na plod (npr.: prekrivanje površine voskovima ili nekim drugim sredstvima, ili umatanje u plastične folije) ili manipulacijom uvjeta okoliša (npr.: održanje visoke relativne vlažnosti i kontrola cirkulacije zraka).

FIZIOLOŠKI POREMEĆAJI

U voću može doći do sljedećih fizioloških poremećaja:

- Oštećenja smrzavanjem nastaju kada se voće drži na temperaturi ispod njegove temperature zamrzavanja. Oštećenje uzrokovano smrzavanjem obično rezultira trenutnim kolapsom tkiva i potpunim gubitkom.
- Oštećenja hladnoćom mogu se pojaviti kada se voće (uglavnom voće iz tropskih i subtropskih krajeva) drži na temperaturi iznad temperature smrzavanja ali ispod 5-15°C, ovisno o vrsti voća. Fiziološka oštećenja manifestiraju se na različite načine, uključujući promjenu boje na površini i unutra, vodom namočena područja,

- neočekivano zrenje ili prestanak dozrijevanja, razvoj stranog mirisa, i ubranu pojavu plijesni i truljenje. Neke sorte jabuka i krušaka su osjetljive na hladnoću
- Oštećenja toplinom uslijed direktnog izlaganja sunčevom svjetlu ili jako povišenim temperaturama. Simptomi uključuju površinske opekline, neočekivano dozrijevanje, prekomjerno mekšanje, i sušenje.
 - Određeni tip fizioloških poremećaja ima porijeklo u nutritivnom disbalansu prije branja kao što je nedostatak kalcija, koji uzrokuje gorčinu kod jabuka.
 - Vrlo niske koncentracije (< 1%) kisika i/ili vrlo visoke koncentracije ugljičnog dioksida (> 20%) mogu rezultirati fiziološkim slomom bilo kojeg voća.

Napomena:

- Optimalne temperature zrenja su između 20-25 oC;
- Optimalne temperature za transport i skladištenja voća koje nije osjetljivo na hladnoću je 0-3 oC; za voće koje je osjetljivo na hladnoću 8-13oC (kod temperatura od 0-10oC mogu se javiti oštećenja hladnoćom).
- Oštećenja nastala zamrzavanjem obično se javljaju na temperaturama sipo 0oC.

FIZIČKA OŠTEĆENJA

Različite vrste fizičkih oštećenja (oštećenje vanjske površine, neodgovarajuće pritiskanje-gnječenje; vibraciona trešnja) su glavni uzročnici kvarenja. Mehanička oštećenja ne samo da nisu privlačna već i ubrzavaju gubitak vode, stimuliraju veću respiraciju i veću brzinu proizvodnje etilena, i dovode do truljenja

PATOLOŠKO PROPADANJE

Truljenje je najčešći ili najuočljiviji uzročnik kvarenja; međutim, do napada najvećeg dijela mikroorganizama obično dolazi nakon mehaničkog oštećenja ili fiziološkog sloma artikla, koji omogućavaju prodor mikroorganizama. U manjem broju slučajeva, mikroorganizmi mogu inficirati zdravo tkivo i postati primarni uzročnik kvarenja.

VANJSKI FAKTORI KVARENJA VOĆA

TOPLINA

Toplina je značajan čimbenik kvarenja voća. Za svaki porast temperature od 10°C (18°F) iznad optimalne temperature, brzina kvarenja se ubrzava dva do tri puta. Izlaganje neželjenim temperaturama okoliša rezultira prethodno spominjanim fiziološkim poremećajima. Konačni efekt etilena, redukcije kisika i povećanja CO₂ na pojedino voće, ovisan je o temperaturi. Rast patogenih organizama je značajno ovisan o temperaturi.

RELATIVNA VLAŽNOST

Brzina gubitka vode iz voća ovisi o razlici napona para između voća i zraka u atmosferi koja ga okružuje, i povezana je s temperaturom i relativnom vlažnom. Niska relativna vlaga rezultira neprihvatljivim gubicima vlage, dok u slučaju kada je vlaga blizu 100% može doći do naglog porasta mikroorganizama na površini voća.

KRETANJE ZRAKA

Brzina cirkulacije zraka može utjecati na uniformnost temperature i relativne vlage u određenom okolišu i posljedično djelovati na gubitak vlage.

SASTAVA ATMOSFERE

Reduciranje udjela kisika i porast koncentracije ugljičnog dioksida, bilo namjerno (modificirana i kontrolirana atmosfera) bilo nenamjerno, može imati pozitivan ili štetan utjecaj na brzinu kvarenja voća. U kojoj mjeri će taj efekt biti izražen ovisi o vrsti voća, sorti, fiziološkoj starosti, razini kisika i ugljičnog dioksida, temperaturi i vremenu skladištenja.

ETILEN

Etilen je prirodni biljni hormon, i njegov učinak na ubrano voće može biti dobrodošao (odzelenjavanje i dozrijevanje) ili nepoželjan (kraće skladištenje i mekšanje). Učinci etilena su kumulativni u razdoblju nakon berbe voća, i veličina učinka etilena ovisi o temperaturi, vremenu izlaganja, i koncentraciji etilena. U niskim koncentracijama od 50ppb etilen pospješuje mekšanje kiwi-a kod 0°C. Avokado i neke vrste oskоруša su također osjetljive na djelovanje etilena; izlaganje koncentracijama etilena do 1ppm (ili većim) povećava oštećenja izazvana hladnoćom. Korištenje etilena u odzelenjavanju voća može ubrzati starenje i povećati osjetljivost prema mikrobiološkom kvarenju.

POSTUPANJE S VOĆEM NAKON BERBE (*postharvest handling procedures*)

ISTOVARIVANJE

Postupanje sa svježim voćem mora biti izuzetno pažljivo u cilju smanjenja mehaničkih oštećenja. Istovarivanje u vodu ili tankove za flotaciju može se primijeniti kod voća koje podnosi vlaženje. Kod suhog istovarivanja treba paziti na nagib tako da se osigura kontinuirano kretanje voća - klizanje i treba paziti da ne dođe do prevrtanja.

PRANJE

Za čišćenje voća koristi se sama voda ili voda sa sredstvima za čišćenje ili voda kojoj je dodan klor (obično u količini od 100 – 150 ppm. Ukoliko je voće izuzetno prljavo, deterdentski se koristi prije sredstva za sanitaciju. Nakon pranja potrebno je ukloniti višak površinske vode, npr. strujanjem zraka.

SORTIRANJE

Ručno sortiranje voća provodi se u cilju eliminacije plodova koji su stari ili su se počeli kvariti. Kod nekog voća biti će potrebno izvršiti sortiranje po klasama ovisno o zrelosti ili dozrelosti (prema boji ili čvrstoći ploda). Mehaničko sortiranje, koje se vrši na bazi boje, topljive tvari, vlage ili udjela masti se polako uvodi i zamjenjuje ručno sortiranje.

VELIČINA

Za neke vrste voća vrši se sortiranje prema veličini u dvije ili više kategorija. Klasiranje prema veličini može biti mehaničko na bazi volumena ili težine. Mehaničko odvajanje po veličini može biti najveći uzrok oštećenja plodova ukoliko mašine nisu adekvatno pripremljene i podešene na minimum gubitaka.

DOZRIJEVANJE

Dozrijevanje prije procesiranja može biti neophodno kod nekih vrsti voća (avokado, banana, kiwi, nektarine, breskve, kruške, šljive, dinja) koje se beru zrele ali kod kojih dozrijevanje nije završeno. Tretiranje etilenom može se primijeniti u cilju uniformnijeg dozrijevanja. Optimalne temperature za dozrijevanje su 15-25°C., a, unutar ovog raspona temperatura, dozrijevanje će biti brže ukoliko je temperatura viša. Relativna vlaga mora se održavati između 90 –95% tijekom dozrijevanja. Iako je 10 ppm etilena dovoljno za početak dozrijevanja, kod komercijalnog apliciranja preporučaju se koncentracije od 20 – 100 ppm tijekom najmanje 2 dana .

Adekvatna cirkulacija u prostoru neophodna je kod tretiranja etilenom. Jedan od načina da se to postigne je tjeranje zraka s etilenom kroz kontejnere s voćem («zrenje pod pritiskom»). Također je vrlo važno izbjeći akumulaciju ugljičnog dioksida (koja nastaje respiracijom) iznad 1% u komori za dozrijevanje jer ugljični dioksid ima učinak suprotan etilenu. Ovo može biti postignuto s povremenom izmjenom zraka (ubacivanjem svježeg zraka u komoru) ili korištenjem gašenog vapna za apsorpciju ugljičnog dioksida.

HLADENJE

Hlađenje se koristi za uklanjanje toplote i sniženje temperature voća do one temperature koja je optimalna za skladištenje tog voća. Hlađenje se može obaviti pomoću hladne vode «hidrohlađenje» ili hladnog zraka («hlađenje pod pritiskom»). Lako pokvarljivo voće kao jagode, marelice moraju se ohladiti do blizu 0°C u roku od 6 sati nakon berbe. Ostalo voće može se ohladiti do optimalne temperature u roku od 12 sati nakon berbe.

SKLADIŠTENJE

Kratkotrajno i dugotrajno skladištenje svježeg voća može biti potrebno prije procesiranja u cilju reguliranja linije proizvodnje i produljenja perioda prerade. Klasifikacija svježeg voća prema optimalnoj temperaturi skladištenja dana je u donjoj tablici (u svim slučajevima relativna vlažnost tijekom skladištenja mora biti između 90 i 95%. U cilju smanjenja kvarenja, povećana koncentracija CO₂ (15-20%) može se dodati u atmosferu ispod pokrova kutija s jagodama, bobicama)malinama, kupinama) i trešnjama, dok se kod grožđa može primijeniti fumigacija sa sumpornim dioksidom (200 ppm).

Sažetak -Ključ uspješnog postupanja s voćem nakon berbe

ZRELOST I KVALITETA PLODOVA

1. berba se mora obaviti u fazi odgovarajuće zrelosti koja rezultira najboljom konzumnom kvalitetom
2. eliminirati plodove voća koji su defektni, u voćnjaku ili odmah nakon transporta na mjesto prerade

ODRŽAVANJE TEMPERATURE ILI RELATIVNE VLAŽNOSTI

1. Berba u hladnijim razdobljima dana
2. prikupljeno voće držati u sjeni
3. transportirati voće do mjesta prerade što prije nakon branja; koristiti transportna sredstva koja omogućavaju hlađenje kod transporta na daljinu (ako treba više od nekoliko sati)
4. Izbjegavati odlaganje prerade. Ukoliko to nije moguće treba hladiti i održavati temperaturu blizu optimalne temperature skladištenja
5. Podesiti odgovarajuću temperaturu i relativnu vlažnost tijekom dozrijevanja voća koje zahtijeva takav tretman (s ili bez etilena).

FIZIČKA OŠTEĆENJA

1. Postupati s voćem pažljivo tijekom branja, transporta, i otpremanja
2. Tijekom manipulacije s voćem izbjegavati pad, trešnju, površinska oštećenja.
3. Koristiti kontejnere koji će osigurati adekvatnu zaštitu sadržaja

PROCESI SANITACIJE

1. Sortiranje i uklanjanje pokvarenog voća
2. čišćenje spremnika za voće, strojeva za preradu, rashladnih uređaja i skladišnih prostora, transportnih sredstava (voda, sapun, dezinficijensi).

BRZO RUKOVANJE

1. reducirati vrijeme između branja i hlađenja
2. Izbjegavati nepotrebno držanje u skladištu

Klasifikacija voća prema optimalnoj temperaturi skladištenja i potencijalnom vijeku skladištenja

Potencijalni vijek skladištenja u tjednima	Optimalna temperatura skladištenja		
	0 – 2 oC	3 – 5oC	12 – 14 oC
< 2	Kajsije, kupine, Maline, jagode, smokve	Zreli avokado	Ananas,
2 - 4	Trešnje, nektarine, breskve, šljive	Mandarine i tangerine	Avokado, banana, mango,
4 – 6	Grožđe, šipak	Naranča	Grejp,
> 6	Jabuke, kruške, kiwi, datuljajae	Jabuke osjetljive na hladnoću	Limun

POLUPROIZVODI OD VOĆA

(T. Lovrić i V. Piližota „Konzerviranje i prerada voća i povrća“,1994.)

Voće se može konzumirati svježe ili se može skladištiti (kontrolirana atmosfera, hlađenje ili zamrzavanje) u cilju produženja roka trajanja.

Voće se može preraditi i konzervirati. Voće se može preraditi do konačnog proizvoda ili se može djelomično preraditi u neki poluproizvod.

O kemijskom sastavu voća o povrća, uz tehnološke značajke: stupanj zrelosti ploda, mehanički sastav ploda i stupanj iskoristivosti ploda u procesu proizvodnje gotovog proizvoda (randman), ovisi izbor tehnološkog procesa prerade.

Kemijski sastav ploda obuhvaća sve kemijske sastojke ploda uključujući i vodu i izražava se najčešće preko relativnog udjela suhe tvari i vode. Sastojci suhe tvari koji su od značaja u tehnologiji voća i povrća su:

1. UGLJIKOHIDRATI
2. KISELINE
3. PEKTINSKE TVARI
4. TVARI BOJE
5. MINERALNE TVARI
6. TVARI S DUŠIKOM
7. TANINSKE TVARI
8. ENZIMI
9. TVARI AROME

POLUPROIZVODI OD VOĆA

Svježe voće podliježe degradativnim promjenama koje se mogu usporediti ovisno o vrsti voća i uvjetima čuvanja. Svježe voće može se djelomično preraditi i konzervirati. Dobiveni poluproizvodi mogu se koristiti kao sirovina za daljnju preradu u cilju dobivanja novih prehrambenih proizvoda. Djelomična prerada voća u odgovarajuće poluproizvode ima veliki ekonomski značaj iz više razloga:

- a) preradom svježeg voća u poluproizvode sprječavaju se gubici koji bi nastali kvarenjem svježeg voća (voće se privremeno konzervira u obliku poluproizvoda)
- b) voće je sirovina koja ima ograničeno vrijeme dospijanja (sezonski) pa se čuvanjem voća u obliku poluproizvoda produžava vrijeme prerade na period i kada svježe voće ne dospijeva na tržište.

Za preradu izvan sezone voće se može konzervirati i primjenom nekih fizikalno-kemijskih metoda kao što su:

- toplinska obrada voća ili zamrzavanje
- dodatak konzervansa (najjednostavnije i najekonomičnije;
- sušenje i koncentriranje voća (osušeni i koncentrirani proizvodi također se mogu koristiti za dalju preradu ali po svojoj široj namjeni ovakvi proizvodi ne ubrajaju se u poluproizvode. .

Koja će se metoda konzerviranja primijeniti ovisi o daljnjoj namjeni sirovine. Tako se na primjer voće konzervirano kemijski (dodatkom konzervansa kao što su sumporni dioksid, soli

sumporaste kiseline) može koristiti za proizvodnju marmelada, džemova, kandiranog voća ili sličnih proizvoda, dok se za proizvodnju voćnih sokova može koristiti samo ono voće koje je konzervirano fizikalnim metodama

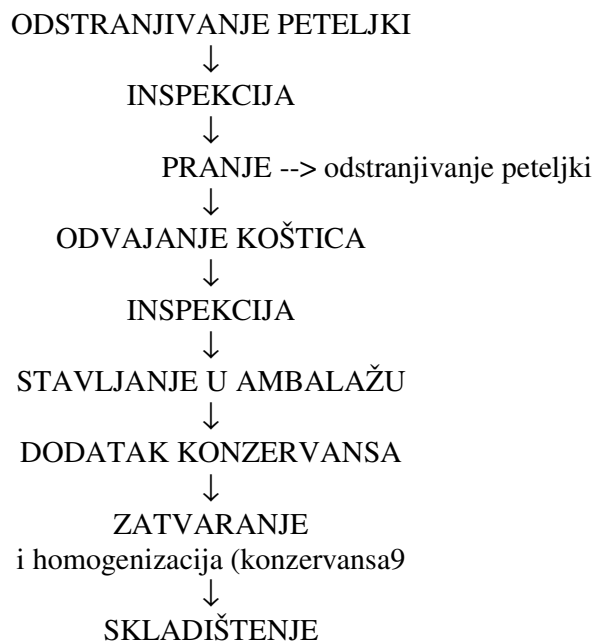
KEMIJSKI KONZERVIRANI POLUPROIZVODI OD VOĆA

- pulpa
- kaša
- sirovi voćni sok

PULPA –

Pulpa je poluproizvod od voća koji sadrži cijele plodove ili dijelove plodova. Pulpa mora biti prepoznatljiva obzirom na to od kojeg je voća pripremljena. Pulpa se obično konzervira dodatkom sumpornog dioksida (ili sumporaste kiseline) ili mravlje kiseline. Ukoliko je pulpa konzervirana dodatkom mravlje kiseline ona se koristi isključivo za proizvodnju sirovog voćnog soka ili koncentrata. Ukoliko je kao sredstvo za konzerviranje korišten sumporni dioksid ili sumporasta kiselina pulpa se koristi za proizvodnju džema i marmelade. Kao pulpa može se peraditi i konzervirati bilo koje voće. najčešće se priprema pulpa od koštičavog voća i od jagoda.

Pulpa od koštičavog voća kao što su trešnja, višnja, šljiva, breskva, i kajsija priprema se od zrelih, čvrstih, i zdravih plodova. Kod višnje treba odabrati sortu s čvrstom kožicom i kod koje prilikom otkidanja peteljke ne dolazi do oštećenja ploda i curenja soka.



Kod višnje i trešnje odstranjivanje peteljki obavlja se pomoću odgovarajućih strojeva ili se kao uvjet postavlja berba bez peteljki. prije pranja treba odstraniti sve gnjile i pljesnive plodove. Pranje se koštičavog voća obično obavlja samo tuširanjem (uklanjanje mehaničkih nečistoća). Odstranjivanje koštica nije obavezno. Obično se to radi kod kajsija i bresaka (bolje iskorištenje ambalaže; lakše odvajanje kod svježeg ploda). Višnje i trešnje se u pulpu prerađuju kao cijeli plodovi. Ako se pulpa konzervira mravljom kiselinom ona je namijenjena za proizvodnju sirovog soka ili sirupa. kemijskim konzervirana pulpa skladišti se u plastičnim sudovima ili u metalnim i betonskim cisternama (ovakve cisterne moraju se

posebno zaštititi s unutrašnje strane slojem inertnog materijala; osim kod inoksa). Zapremina sudova je obično do 200 kg. Voće i konzervans stavljaju se u slojevima jer to osigurava ravnomjerno raspoređivanje konzervansa). Treba paziti na uvjete skladištenja. Koncentracija mravlje kiseline u pulpi može biti do 0,35 %. Udio voća u pulpi mora biti najmanje 90%. Količina vode s konzervansom može se kretati do 10%: Dodatak sumporaste kiseline računa se prema udjelu sumpornog dioksida u konačnom poluproizvodu i može biti do 0,25 %. Obično se na svakih 100 kg pulpe dodaje pet litara 5 %-tne otopine sumporaste kiseline, što uz dodatak još 5 litara vode rezultira koncentracijom sumpornog dioksida u pulpi od 0,25 %.

Kvaliteta pulpe ocjenjuje se kontrolom koncentracije konzervansa, očuvanošću plodova, postotkom suhe tvari, senzorskim svojstvima (izgled, boja, miris) i omjerom čvrste i tekuće faze.

Kod pripreme pulpe od jagoda treba posebno paziti zbog mekoće ploda. Posebnu pažnju treba obratiti na zrelost ploda i pažljivo postupanje s plodovima nakon branja te na izbor konzervansa (obično kalcij bisulfit i sumporasta kiselina u omjeru 1:1). Za pulpu za proizvodnju soka dodaje se mravlja kiselina u količini do 0,35% pazeći na izbor plodova (sorte s većim udjelom tvari boje i izraženijom aromom).

Jabučasto voće: proizvodnja pulpe obuhvaća **pranje**(grubo i fino pranje), **inspekciju** (odstranjivanje gnjilih i neopranih plodova), **rezanje**, **punjenje ambalaže i dodatak konzervansa**, **zatvaranje ambalaže i skladištenje**. Pranje se obavlja u dvije faze (potapanjem i tuširanjem). Inspekcijom se odstranjuju truli i nekvalitetni plodovi. Rezanje se najčešće obavlja strojevima (reže se na različite veličine). Inspekcijom rezanih plodova odtranjuju se nekvalitetni komadi. Proizvod se slaže u sudove za skladištenje u slojevima i posipa konzervansom (brzo i ravnomjerno). Skladišti se u suhom prostoru pazeći da sudovi nisu direktno izloženi sunčevom svjetlu.

Pasterizirana pulpa je poluproizvod koji sadrži cijele ili komade plodova konzervirane postupkom pasterizacije. Kod proizvodnje pasterizirane pulpe se nakon odkoštavanja (ako se radi o koštuničavom voću) provodi pasterizacija pri 95-100°C. nakon toga se puni u limenke (3,5-10 kg) uz dodatak limunske kiseline do 1% i dodatak šećera do 10% računato na ukupnu težinu proizvoda. Ako se dodaje samo šećer (saharozu) pulpa se zove solid-pack (čvrsto pakovanje). pasterizirana pulpa služi kao sirovina za proizvodnju kašastih sokova, voćnih salata, dječje hrane.

↓VOĆNA KAŠA

Voća kaša je poluproizvod od voća koji se dobije:

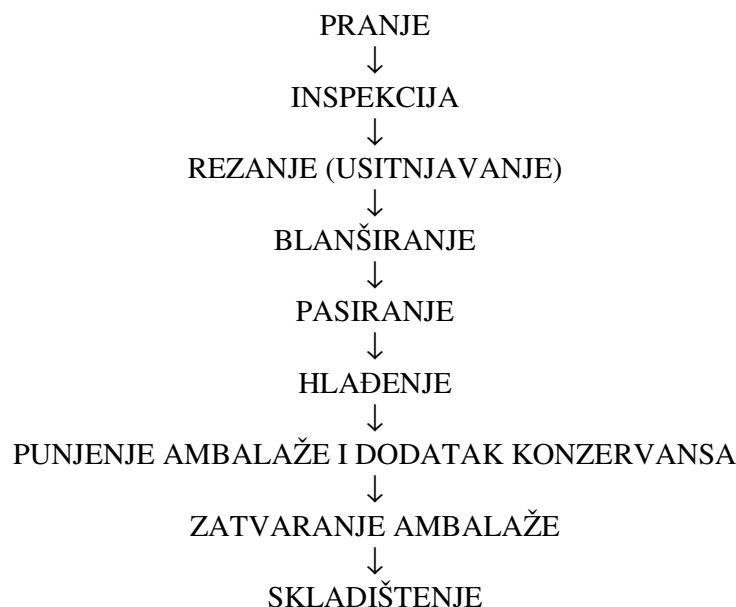
1. **pasiranjem** blanširanih svježih plodova određenih vrsta voća (najčešće jabučasto voće)
2. **pasiranjem** pulpe koja je prethodno konzervirana kemijskim sredstvima

Voćna kaša je poluproizvod, mora imati ujednačenu konzistenciju i ne smije sadržavati ostatke kore voća, cijele koštice, ili komade koštica ili neke druge primjese.

Kvaliteta voćne kaše ocjenjuje se prema udjelu suhe tvari.

Voćna kaša se najčešće konzervira pasterizacijom ili zamrzavanjem.

Kod jabučastog voća tehnološki postupak obuhvaća:



Pasterizirana kaša je poluproizvod koji se dobije iz svježeg ili zamrznutog voća pasiranjem. nakon pranja, probiranja, otkošćavanja (koštičavog voća) i usitnjavanja, usitnjena voćna masa podvrgava se pasterizaciji na 90-95 oC radi inaktivacije enzima, uništavanja mikroorganizama i omekšanja tkiva što olakšava pasiranje. pasiranje se provodi na pasirkama gdje se uklanjaju nejestivi dijelovi ploda. Dobivena voćna kaša puni se u prethodno pripremljene cisterne ili limenke.

Zamrznuta kaša- nakon toplinske obrade kaša se hladi do 30oC. Prije zamrzavanja kaša se po potrebi korigira dodatkom limunske kiseline ili askorbinske kiseline čime se utječe na okus i očuvanje senzorskih svojstava tijekom skladištenja proizvoda. Kaša se zamrzava u obliku blokova i skladišti na -18oC.

SIROVI VOĆNI SOK ili MATIČNI SOK je polupreradeni sok koji se dobije cijedenjem svježih ili smrznutih plodova ili cijedenjem prethodno konzervirane pulpe, grubo izbistren i konzerviran. U praksi se pod matičnim sokom podrazumijeva pasterizirani sok, dok se pod sirovim voćnim sokom podrazumijeva kemijski konzerviran polupreradeni sok.

Sirovi voćni sok je namijenjen za proizvodnju:

- sirupa
- koncentriranog voćnog soka i
- proizvodnju želea.

Matični sok koji se konzervira pasterizacijom soka dobivenog prešanjem svježeg ili smrznutog voća ima širu namjenu i koristi se kao sirovina za proizvodnju :

- bistrih sokova
- mutnih sokova.

Postupci dobivanja sirovog voćnog soka i matičnog soka sastoje se od pranja, probiranja, usitnjavanja, toplinske obrade (ako je potrebno), obrade anzimatskim preparatima, tiještenja, centrifugiranja (uklanjanje grubih čestica).

Sirovi sok konzervira se dodatkom konzervansa, a matični sok pasterizacijom (pločasti pasterizatori; 90 °C). pasterizirani sok se hladi i skladišti u aseptičnim uvjetima u adekvatnim sudovima (inoks). Sudovi moraju biti sterilni. Sudovi se drže zatvoreni do uporabe. Skladište se na temperaturi do 10 °C.

Specifični jedinični procesi:

Pored procesa/postupaka općeg karaktera kao što su:

- pranje,
- kalibriranje,
- ljuštenje,
- rezanje i
- usitnjavanje

po potrebi se primjenjuju i specifični jedinični procesi kao što su:

- **Blanširanje,**
- **Sumporenje,**
- **Sulfitiranje,**
- **Dipovanje.**

Blanširanje: Jedinični proces, vrlo često se koristi u pripremi povrća, usmjeren je na inaktivaciju enzima. Provodi se termičkim tretiranjem pripremljenog materijala na odgovarajući način (oljuštenog, rezanog isl.) provođenjem kroz toplu (vrelu) vodu ili zasićenu paru u trajanju 3-6 minuta.

Sumporenje: (ili suho sulfitiranje): Tretiranje voća plinovitim SO₂ u posebnim zatvorenim komorama kroz nekoliko sati.

Sulfitiranje (mokri postupak) : Provodi se uranjanjem u otopinu sumporaste kiseline (0,1-0,5%) ili otopinu soli sumporaste kiseline (sulfiti ili bisulfiti). Cilj sumporenja i sulfitiranja je sprječavanje posmeđivanja.

Dipovanje: Ovaj postupak se provodi u cilju pospešivanja dehidracije. Kod nekih vrsta voća (šljiva, grožđa) vrši se prethodno kratkotrajno uranjanje u zagrijanu otopinu NaOH 0,5% radi uklanjanja voštane ovojnice (kutikule)

VRSTE PROIZVODA (KONZERVIRANIH)

Proizvodi od voća
Voćna pulpa i kaša
Pasterizirano voće
Matični (sirovi) voćni sok
Koncentrirani voćni sok
Zamrznuto voće
Voćni sokovi od koncent. voća bistri i mutni
Voćni sokovi od koncent. voća kašasti
Voćni sokovi od južnog voća
Voćni sokovi od kontinentalnog voća
Voćni sirupi od južnog voća
Kompoti
Nezaslađeni i zaslađeni pekmez
Marmelada od šiška
Ostale marmelade od 1 vrste voća
Miješana marmelada
Đem
Kandirano voće
Prerađevine od kestena
Ostale prerađevine od voća sa šećerom
Konzervirane stolne masline

Potrošnja prerađevina od voća je oko 7 kg godišnje /glavi stanovnika

Proizvodi od povrća
Zamrznuto povrće
Sterilizirani grašak
Sterilizirane mahune
Ostalo sterilizirano povrće
Pasterizirani krastavac
Pasterizirana paprika
Pasterizirani ajvar
Pasterizirana cikla
Pasterizirani feferoni
Pasterizirane miješane salate
Ostalo pasterizirano povrće
Kiseli kupus
Ostalo biološki konzervirano povrće
Sušene gljive
Ostalo sušeno povrće
Pire od rajčica s 28-30% suhe tvari
Pire od rajčica s 38-40% suhe tvari
Sok od rajčica
Umak od povrća i sl. Proizvodi
Dodaci jelima
Proizvodi od krumpira (čips, pomfrit)

Težište je na proizvodima koji su sterilizirani ili pasterizirani.

Seminarski radovi:

4. Konzerviranje zamrzavanjem (teoretska osnova i primjeri iz proizvodnje)
5. Konzerviranje koncentriranjem (teoretska osnova; primjer proizvodnje koncentriranog voćnog soka)
6. Konzerviranje sušenjem/dehidratacijom: primjer proizvodnje suhog voća (suhice; suhe šljive; marelice...)

PROCESI POSMEĐIVANJA

1. ENZIMSKO POSMEĐIVANJE
2. **NE-ENZIMSKO POSMEĐIVANJE (Maillard-ova reakcija)**

Poznata su četiri tipa reakcija posmeđivanja prehrambenog proizvoda:

1. **Posmeđivanje uzrokovano fenolazama.**
2. **Maillard-ova reakcija,**
3. **Karamelizacija,**
4. **Oksidacija askorbinske kiseline i**

Djelovanje fenolaza, poznato enzimsko posmeđivanje, ima veliko komercijalno značenje naročito kod voća i povrća. Kod enzimskog, za razliku od ne-enzimskog posmeđivanja neophodna je prisutnost enzima. Kod oba tipa posmeđivanja, kao rezultat procesa kondenzacije, te polimerizacije manjih spojeva, nastaju tamno-obojeni (smeđi-sivosmeđi-crni) polimerni spojevi.

U procesu prerade voća i povrća procesi posmeđivanja su jedan od najvećih problema. Do promjene boje može doći u 3 faze (3 proizvodna koraka) kroz koje proizvod prolazi od sirovina do konačnog proizvoda:

1. ***U FAZI SVJEŽEG PLODA*** - (kao posljedica oštećenja ploda)
2. ***TIJEKOM PRERADE*** - različite faze prerade (guljenje, ljuštenje, blanširanje, čišćenje, sušenje, koncentriranje, upjenjivanje, centrifugiranje, raspršivanje)
3. ***TIJEKOM SKLADIŠTENJA*** – (faktori: temperatura, svjetlost, O₂, vlažnost, adekvatnost ambalažnog materijala,

1. ENZIMSKO POSMEĐIVANJE

Za enzimsko posmeđivanje voća i povrća potrebni su :

1. **SUPSTRAT**
2. **ENZIM (polifenoloksidaze) i**
3. **KISIK (ko-sustrat)**

Enzimsko posmeđivanje se vrlo rijetko događa kod tkiva koja nisu oštećena iz razloga što su fenolni supstrat i fenolaze u takvom tkivu odijeljeni.

Enzimsko posmeđivanje je vrlo često na isječenim-rezanim površinama svijetlo obojenog voća i povrća. Rezane površine mogu vrlo brzo promijeniti boju u smeđu zahvaljujući oksidaciji fenola u orto-kinone koji se dalje brzo polimeriziraju dajući smeđe pigmente ili melanine. **Enzimi koji kataliziraju oksidaciju fenola poznati su kao polifenoloksidaze (PPO).**

Karakteristike polifenoloksidaza (PPO)

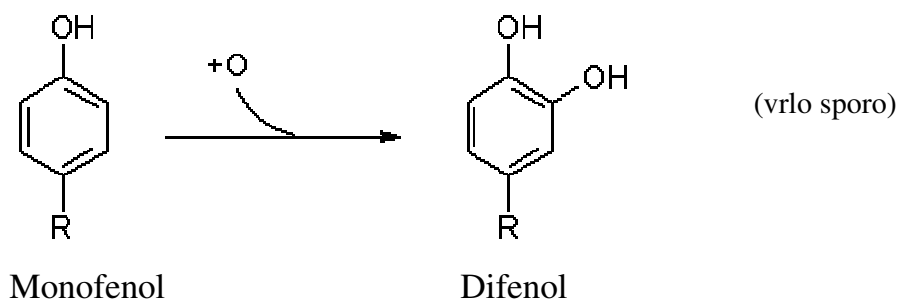
PPO kataliziraju dvije temeljne reakcije:

- **hidroksilaciju u o-položaju** u odnosu na postojeću hidroksilnu grupu fenolnog supstrata (aktivnost monofenoloksidaza) i
- **oksidaciju difenola do o-benzokinona** (aktivnost difenoloksidaza).

Obje reakcije koriste molekularni kisik kao ko-supstrat.

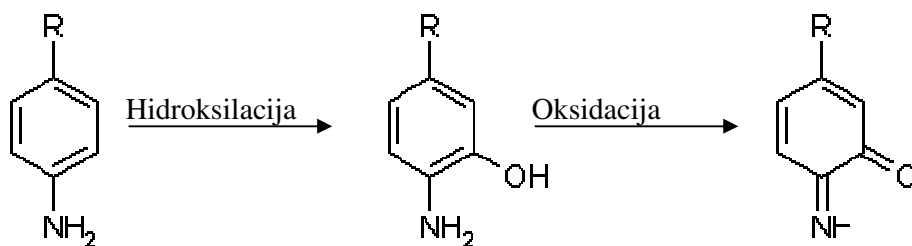
Ukoliko su (u biljci) prisutne i monofenol i difenol-oksidaze, aktivnost monofenol oksidaze prema aktivnosti difenol oksidaze je **obično 1 : 10 ili još manja, do 1:40**

Monofenol oksidaza- katalizira hidroksilaciju monofenola do o-difenola



Ovaj enzim se kod životinja naziva i tirozinaza jer je L-tirozin glavni monofenolni supstrat. Kod biljaka se često naziva **krezolaza** zbog svoje sposobnosti da kao supstrat koristi monofenol krezol. Aktivnost tirozinaze se koristi za opisivanje aktivnosti monofenol i difenol oksidaza u biljkama, iako L-tirozinaza, obzirom na prisutnost velikog broja fenola u biljkama, vjerojatno nije glavni supstrat za enzime u biljnom materijalu.

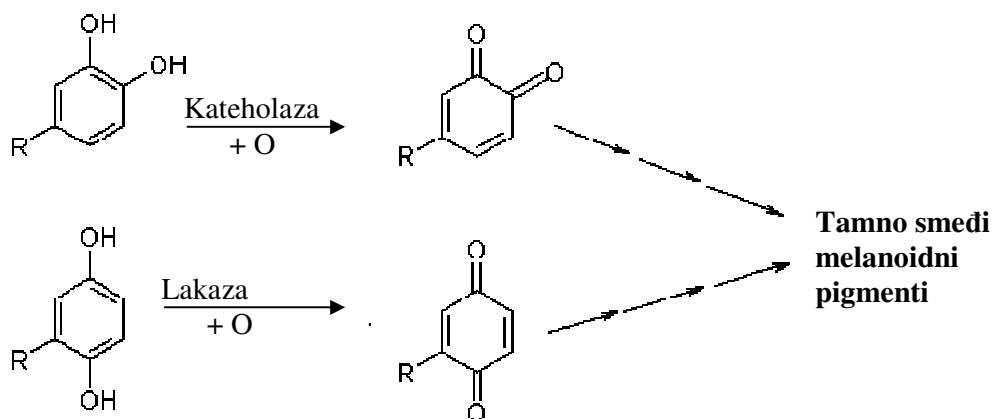
Aktivnost monofenol oksidaza u biljci se vrlo često ne uzima u obzir iz razloga što je proces hidroksilacije izrazito spor u odnosu na proces oksidacije koji rezultira produkcijom kinona. Monofenol oksidaza (tirozinaza) može, također, katalizirati metabolizam aromatskih amina i o-aminofenola koji su strukturno vrlo slični mono- i di-fenolima:



Lakaza:

Lakaza (p-difenoloksidaza E.C. 1-10.3.2. (DPO) je difenol oksidaza koja sadrži bakar i koja ima jedinstvenu sposobnost oksidacije p-difenola, po čemu se razlikuje od o-difenoloksidaza kao što je kateholoksidaza. Lakaza u čistom stanju je glikoprotein koji po jednoj molekuli sadrži 2 - 4 atoma bakra

Na slici dole dan je usporedni prikaz reakcije katalizirane:
kateholazom (o-PPO) i lakazom (p-PPO):



Katehol oksidaza i Lakaza se razlikuju prema fenolnom supstratu i specifičnostima inhibitora.

TEST	KATEHOLAZA (o-PPO)	LAKAZA (p-PPO)
Supstrat		
o-dihidroksi fenol	Oksidira	-
p-dihidroksifenol	Ne ili sporo	Oksidira
p-krezol	Oksidira	-
Gvajakol	-	Oksidira
1-naftol	-	Oksidira
p-fenil-diamin	-	Oksidira
siringaldazin	-	Oksidira

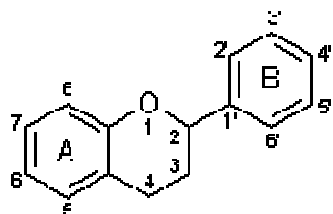
FENOLNI SUPSTRAT

Fenolni spojevi (supstrati) su vrlo rasprostranjeni u biljnom svijetu i često se smatraju sekundarnim produktima metabolizma. Biljke su izvor gotovo svih fenolnih spojeva koje nalazimo kod viših životinja, iz razloga što više životinje ne posjeduju sposobnost sinteze spojeva s benzenskim prstenom iz alifatskih prekursora.

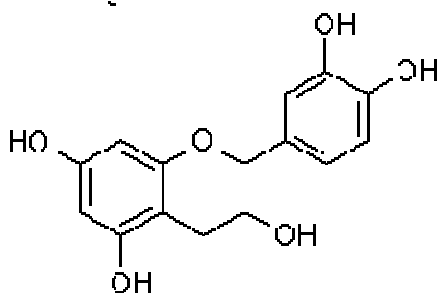
Polifenolni sastav voća varira u ovisnosti o vrsti, sorti, stupnju zrelosti i uvjetima uzgoja i skladištenja. Fenoli sudjeluju u formiranju boje, astringencije, trpkosti i mirisa voća.

Većina polifenolnih sastojaka pripada grupi flavonoidnih spojeva. najčešći spojevi su antocijani, flavonoli i derivati cimetine kiseline. Katehini su također prisutni u biljkama. Flavonoli zajedno s flavonima i flavanonima imaju svjetložutu boju i poznati su kao antoksaninski pigmenti. Kvercetin, miricetin i kampferol, najčešći flavonoli, dolaze obično u obliku svojih glikozida. Većina prirodnih fenola posjeduje u B prstenu hidroksilne grupe slično kateholu. Iz tog razloga se katehol koristi kao model-supstrat u proučavanju procesa enzimske oksidacije. **Tirozin, koji je monohidroksi fenol, je važna aminokiselina. Hidroksilacija tirozina rezultira nastajanjem dihidroksifenilalanina (DOPA)**

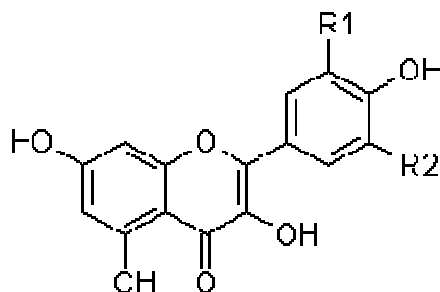
Na slici dole dane su strukture nekih uobičajenih fenolnih spojeva.



Flavonoid structure



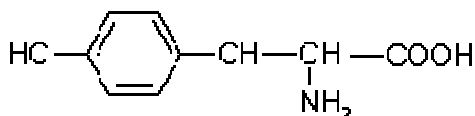
Catechins



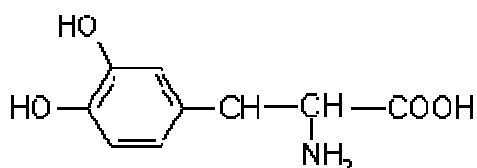
Quercetin (R1=CH, R2=H)

Myricetin (R1=R2=OH)

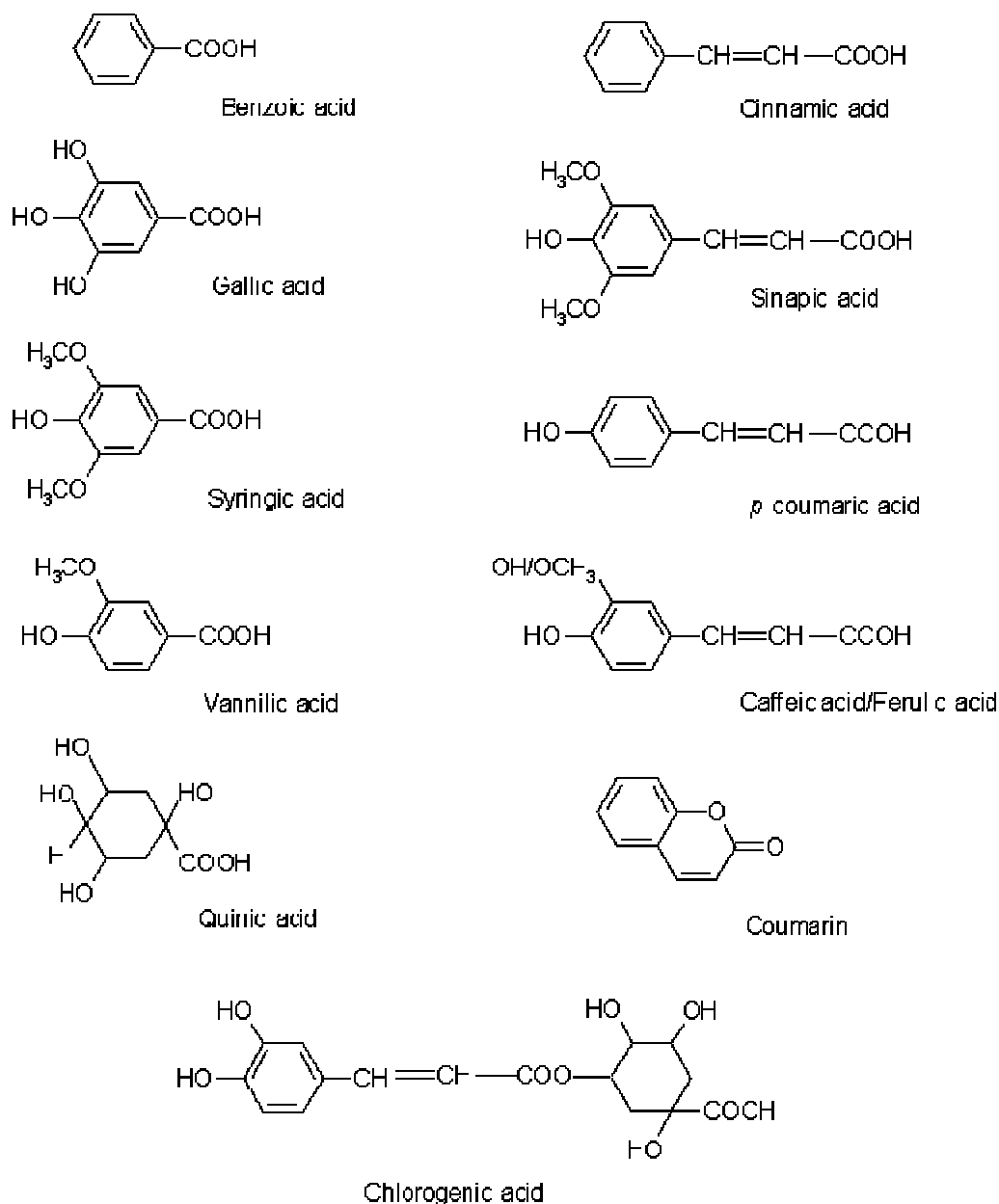
Kampferol (R1=R2=H)



Tyrosine



3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA)



Derivati kafa kiseline kao što je **klorogenska i kaftarna su najčešći o-difenolni spojevi** u bilnom materijalu koji služe kao supstrat u reakcijama enzimskog posmeđivanja. Klorogenska kiselina je ključni supstrat enzimatskog posmeđivanja jabuka. Enzimatska oksidacija kaftarne kiseline nastupa odmah nakon što je grožđe zgnječeno (Cheynier i Moutounet 1992). Relativno mali broj fenolnih spojeva služi kao supstrat enzimskog posmeđivanja voća i povrća. **Katehini, esteri cimetine kiseline, DOPA i tirozin su najvažniji prirodni supstrat za polifenoloksidaze voća i povrća.**

Tablica. Fenolni supstrat za polifenol oksidaze u voću i povrću.

IZVOR	FENOLNI SUPSTRAT
Jabuke	Klorogenska kiselina (meso), katehol, katehin (ljuska), kafa kiselina; 3,4-dihidroksifenilalanin (DOPA), 3,4-dihidroksibenzojeva kiselina, <i>p</i> -krezol, 4-metil-katehol, leukocijanidin, <i>p</i> -kumarinska kiselina, flavonol glikozidi
Marelca	Izo-klorogenska kiselina, kafa kiselina, 4-metil katehol, klorogenska kiselina, katehin, epikatehin, pirogalol, katehol, flavonoli, derivati <i>p</i> -kumarne kiseline
Avokado	4-metil katehol, dopamine, pirogalol, katehol, klorogenska kiselina, kafa kiselina, DOPA
Banana	3,4-dihidroksifeniletilamin (Dopamin), leukodelfinidin, leukocijanidin
Kakao	katehini, leukoantocijanidini, anthociani, kompleksni tanini
Zrna kave	Klorogenska kiselina, kafa kiselina
Balancana	Klorogenska kiselina, kafa kiselina, kumarna kiselina, derivati cimetine kiseline
Grožđe	katehin, klorogenska kiselina, katehol, kafa kiselina, DOPA, tanini, flavonoli, protokatehinska kiselina, resorcinol, hidrokinone, fenol
Salata	tirozine, kafa kiselina, derivati klorogenske kiseline
Čaj	flavanoli, katehini, tanini, derivati cimetine kiseline
Breskva	klorogenska kiselina, pirogalol, 4-metil katehol, katehol, kafa kiselina, galna kiselina, katehin, Dopamine
Kruška	klorogenska kiselina, katehol, katehin, kafa kiselina, DOPA, 3,4-dihidroksi benzojeva kiselina, <i>p</i> -krezol
Šljiva	klorogenska kiselina, katehol, katehin, kafa kiselina, DOPA
Krumpir	klorogenska kiselina, kafa kiselina, katehol, DOPA, <i>p</i> -krezol, <i>p</i> -hidroksifenil propionska kiselina, <i>p</i> -hidroksifenil pirogroždana kiselina, <i>m</i> -krezol

Supstrat specifičan za polifenoloksidaze varira u ovisnosti o porijeklu enzima. Polifenolni spojevi i polifenoloksidaze su direktno odgovorni za reakcije enzimatskog posmeđivanja voća koje se ošteti tijekom berbe, rukovanja ili prerade. Najčešće istraživana enzimska posmeđivanja vezana su za: **jabuke, grožđe, i breskve.**

Mehanizam (enzimskog) posmeđivanja prema Dawsonu:

Odvija se u 3 stupnja:

1. **Dihidroksifenol se u prisutnosti polifenoloksidaza i kisika oksidira do o-kinona koji je neobojen → prava enzimska reakcija**
2. Uključuje kondenzaciju prethodno dobivenih kinona } → Ne-enzimske reakcije
3. Obuhvaća reakciju polimerizacije }

Konačni produkt ove tri reakcije su smeđe obojeni polimerni spojevi.

Enzimsko posmeđivanje je praktički gotovo već kod prvog stupnja. Produkti enzimskog posmeđivanja postaju supstrat neenzimatskog posmeđivanja. Tipičan primjer je askorbinska kiselina koja oksidacijom prelazi u dehidroaskorbinsku kiselinu koja postaje supstrat za ne-enzimatsko posmeđivanje.

Voće i povrće možemo podijeliti u 2 grupe obzirom na sadržaj enzima koji kataliziraju oksidaciju tj. posmeđivanje.

1. **Voće koje sadrži veću količinu polifenoloksidaza** - na oštećenim mjestima brže i intenzivnije posmeđi; jabuka, kruška, dunja, banana, smokva, trešnja.
2. **Voće koje sporo posmeđuje ili ne posmeđuje** (pretežno sadrži peroksidaze) – naranča, dinja, limun, grapefruit, ribizla, kupina

Za enzimsko posmeđivanje su odgovorni polifenoli.

Količina enzima/količina supstrata → odgovorni za boju pri posmeđivanju.

Kod ne-enzimskog posmeđivanja supstrat su ugljikohidrati i spojevi s dušikom, enzim nije potreban, nije potreban niti kisik, ali ukoliko su prisutni pospješuju reakciju tvorbe smeđe-obojenih pigmenta.

Izazivanjem ne-enzimskog posmeđivanja stvaramo boju i tvari okusa i mirisa.

MEHANIZAM NASTAJANJA ENZIM-SUPSTRAT KOMPLEKSA PREMA INGRAM-u

1. $E + O_2 \leftrightarrow EO_2$
 $EO_2 + S \leftrightarrow EO_2S$
 $EO_2S \rightarrow E \leftrightarrow + \text{oksidirani supstrat}$ (vjerojatniji mehanizam)
2. $E + S \leftrightarrow ES$
 $ES + O_2 \leftrightarrow ESO_2$
 $ESO_2 \rightarrow E + \text{oksidirani supstrat}$

METODE SPRIJEČAVANJA ENZIMSKOG POSMEĐIVANJA

Do enzimatskog posmeđivanja ne dolazi u stanicama koje su neoštećene jer su fenolni spojevi smješteni u vakuolama i odvojeni od PPO koje su prisutne u citoplazmi. Jednom kada dođe do oštećenja tkiva rezanjem, gnječenjem,... dolazi do nastajanja smeđih pigmenata.

Formiranje smeđih pigmenata ima za posledicu promjenu senzorskih i biokemijskih svojstava voća i povrća. Brzina enzimskog posmeđivanja ovisi o aktivnosti PPO u tkivu, fenolnim spojevima u tkivu, pH, temperaturi i dostupnosti kisika u tkivu.

PPO oksidiraju o-fenole do o-kinona koji su vrlo reaktivni i brzo ulaze u procese polimerizacije pri čemu nastaju „visokomolekularni“ spojevi → smeđi pigmenti (melanini). **Melanini** mogu reagirati s aminokiselinama i proteinima što vodi povećanju intenziteta smeđe boje. Brojna istraživanja bave se problematikom u cilju sprječavanja aktivnosti PPO u hrani. Rezultat istraživanja su različiti postupci koji se mogu primijeniti u procesu prerade u cilju preveniranja nastajanja melanina.

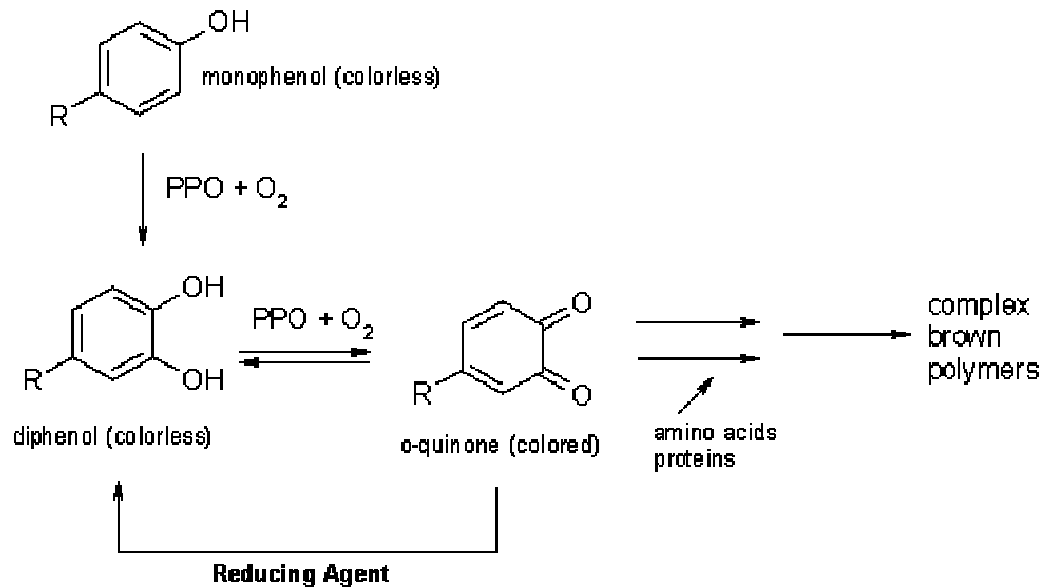
1. **ELIMINACIJA KISIKA** - s kontaktne površine voća i povrća usporava reakcije posmeđivanja. Uklanjanje kisika obuhvaća postupke imerzije (narezanih ili oštećenih, ili oguljenih plodova) u vodu, sirup, rasol ili primjena vakuuma.
 - a. ako je voda zakiseljena pojavljuje se dodatni element djelovanja na enzim
2. **DJELOVANJE NA ENZIM**
 - a. Aktivnost enzima ovisi o prisutnosti prostetske grupe – Cu. Dodavanje kelatnih agensa omogućava uklanjanje bakra.
 - b. Inaktivacija enzima PPO toplinskim tretiranjem, kao blanširanje u pari, je efikasan način kontroliranja posmeđivanja voća i povrća koje se konzervira u limenke ili zamrzava. Tretiranje toplinom nije prikladno kod skladištenja svježeg voća.
 - c. Promjena pH (zakiseljavanje organskim kiselinama)
3. **DJELOVANJE NA SUPSTRAT**
 - a. PPP kataliziraju oksidaciju fenolnog supstrata kao što su kafa kiselina, protokatehinska, klorogenska kiselina ili tirozin. Kemijskom modifikacijom ovih supstrata može se prevenirati oksidacija.

Supstrat se drži u neaktivnom stanju tako što dodajemo neku tvar koja ima veću sposobnost vezati kisik na sebe. To funkcionira samo u zatvorenom sustavu (boca, tank, kutija) gdje postoji točno određena količina kisika za čije vezanje moramo dodati dovoljnu količinu tvari koja će se po našoj želji oksidirati. Tako smo sačuvali za nas važan supstrat od procesa posmeđivanja
 - b. Neki kemijski spojevi reagiraju s produktima oksidacije PPO i sprječavaju nastajanje obojenog produkta, odnosno ne-enzimatskog dijela reakcije koji rezultira nastajanjem melanina.

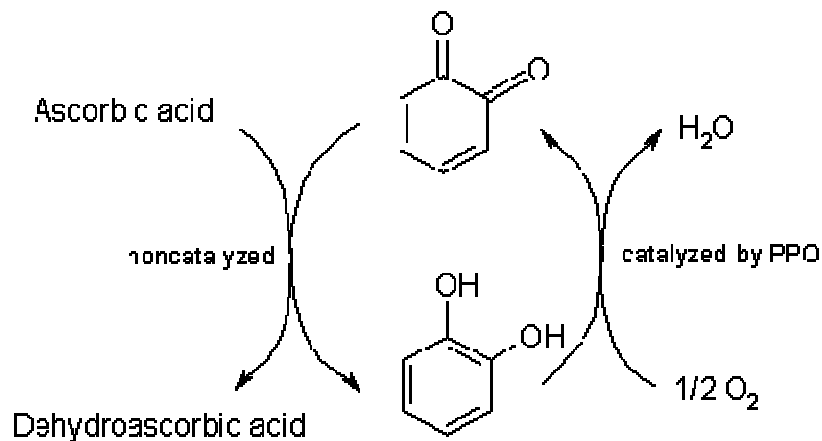
Postoje i relativno novije tehnike primjene inhibitora enzima, ionizirajuće zračenje, ..

Poznatiji inhibitori enzimatskog posmeđivanja (McEvily *et al.* 1992)

Reducensi (agensi)	sulfitni spojevi askorbinska kiselina i analogni spojevi cistein glutation
Kelatirajući agensi	fosfati EDTA organske kiseline
Acidulanti	Limunska kiselina Fosforna kiselina
Enzim inhibitori	Aromatske kiseline Alifatski alkoholi anioni peptidi supstituirani rezorcinoli
Tretiranje enzima	oksigenaze <i>o</i> -metil transferaze proteaze
Kompleksni spojevi	ciklodexstrini



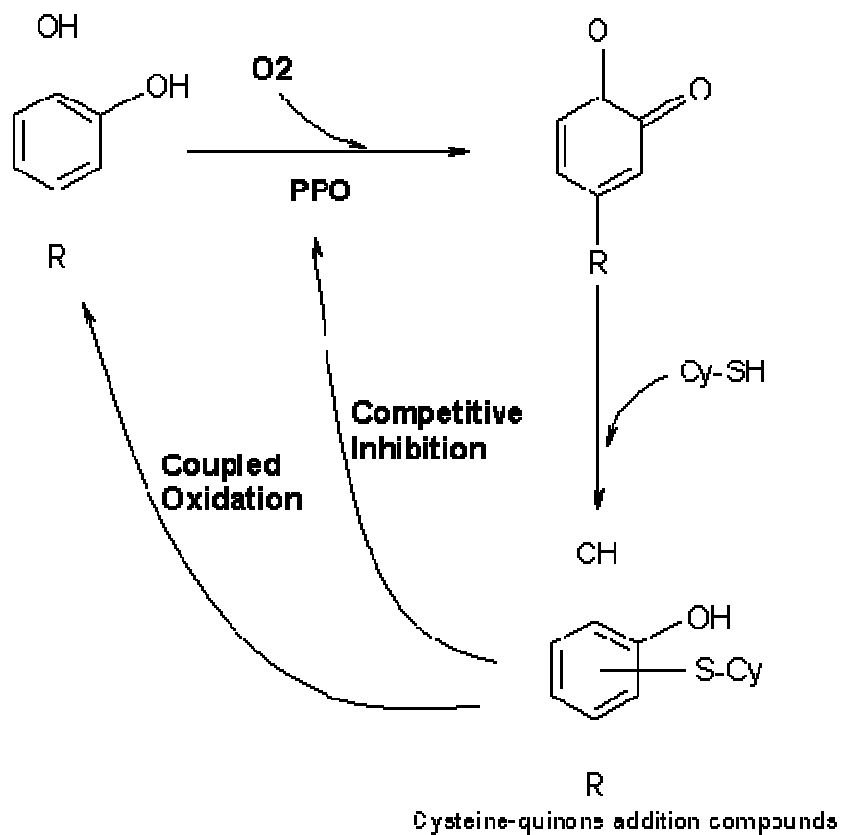
Primarna uloga reducirajućeg agensa kao što su sulfitni spojevi je inhibicija enzimatskog posmeđivanja reduciranjem prekursora pigmenta (kinona) u bezbojne, manje reaktivne difenole (Walker, 1977).



Slika: Mehanizam sprječavanja nastanka boje dodatkom askorbinske kiseline. (Askorbinska kiselina se pri tom ireverzibilno oksidira do dehidroaskorbinske kiseline)

Mehanizam djelovanja cisteina kao inhibitora enzimatskog posmeđivanja (Prema Richard-Forget *et al.* (1992) . Cistein-kinin spoj služi kao kompetitivni inhibitor PPO.

Sulfhidril (tiol) spojevi N-acetil-L-cistein (NAC) i reducirani glutation (GSH) su također izvrsni inhibitori posmeđivanja praha krumpira. Friedman *et al.* 1992).



Slika: Učinak cisteina i cisteinil spojeva vezanih s o-kinonima na enzimsku oksidaciju o-difenola. (Richard-Forget *et al.*, 1992).

2. NE-ENZIMSKO POSMEĐIVANJE

Maillardova reakcija je reakcija ne-enzimskog posmeđivanja koje je uzrokovano kondenzacijom amino grupe i reducirajućeg spoja što ima za posljedicu promjene u biološkim sustavima i hrani.

Ne-enzimsko posmeđivanje je nepoželjno kod voća i povrća i jedan je od parametara degradacije. Do ne-enzimskog posmeđivanja dolazi kod povišenih temperatura (iznad 30°C) i dehidriranih namirnica, najčešće tijekom skladištenja, a bitan je utjecaj kisika.

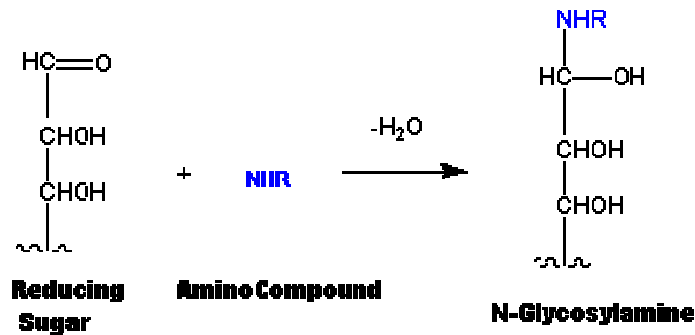
Reakcije ne-enzimskog posmeđivanja obuhvaćaju:

1. **Maillardovu reakciju: KARBONIL – AMIN reakcija** → reakcije između aldehida, ketona i reducirajućih šećera s aminima ili aminokiselinama.
2. **Reakcije tipa KAMELIZACIJE** → odvijaju se bez prisustva amino-spojeva ali kod viših temperatura reagiraju samo šećeri – polihidroksikarbonilni spojevi.
3. **Reakcije OKSIDACIJE na polifenolnim spojevima** pri čemu nastaju polikarbonilni spojevi (reakcije oksidacije su prisutne i kod enzimskog posmeđivanja).

Reakcije završavaju nastankom smeđe boje.

Važne su 1. i 2. grupa reakcija

Prisutnost kisika, svjetla, temperature pospješuje reakcije neenzimskog posmeđivanja.



Reakcije prve grupe poznate su kao **MAILLARD-ove reakcije posmeđivanja**;

Maillardova reakcija je tip reakcije ne-enzimskog posmeđivanja koja uključuje reakciju između jednostavnog šećera (karbonilne grupe) i aminokiseline (slobodne amino grupe).

Ova reakcija počinje na znatno nižoj temperaturi i kod znatno većih razrjeđenja nego reakcija karamelizacije.

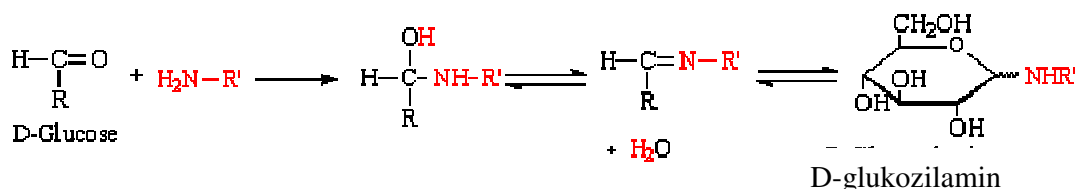
Maillardova reakcija se može umjetno izazvati zagrijavanjem hrane. Javlja se i tijekom skladištenja. Vrlo često Maillardova reakcija uključuje nastajanje poželjne karamel-arome i zlatno žutih tonova boje. Međutim, neki vidovi Maillardove reakcije, uključujući i pojavu tamne boje kod hrane i razvoj neugodnih mirisa, su nepoželjni.

1953. godine kemičar HODGE je karbonil-amin reakcije podijelio u više grupa, a sve one se mogu svrstati u 3 osnovna stadija ili faze:

1. STADIJ – Incijalni ili početni stadij → produkti ne pokazuju apsorbciju u UV području.

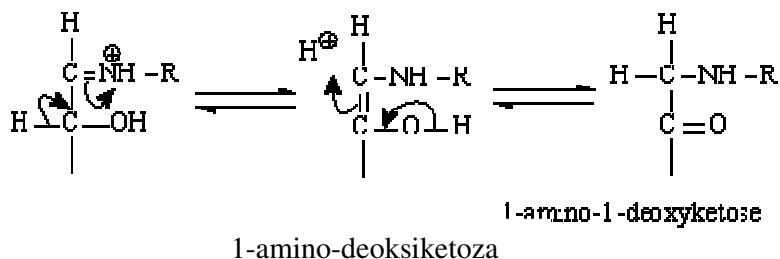
Ova inicijalna faza obuhvaća reakciju kondenzacije reducirajućeg šećera (aldoze) sa slobodnom amino grupom proteina ili nekom aminokiselinom, uz izdvajanje molekule vode pri čemu nastaju N-supstituirane glikozilamin.

Nastajanje glikozilamina:



Nastali glikozilamin je nestabilan spoj i AMADORIJEVIM premještanjem prelazi u : 1-amino-1-deoksi-2-ketozu.

a) Nastaje ketozamin:



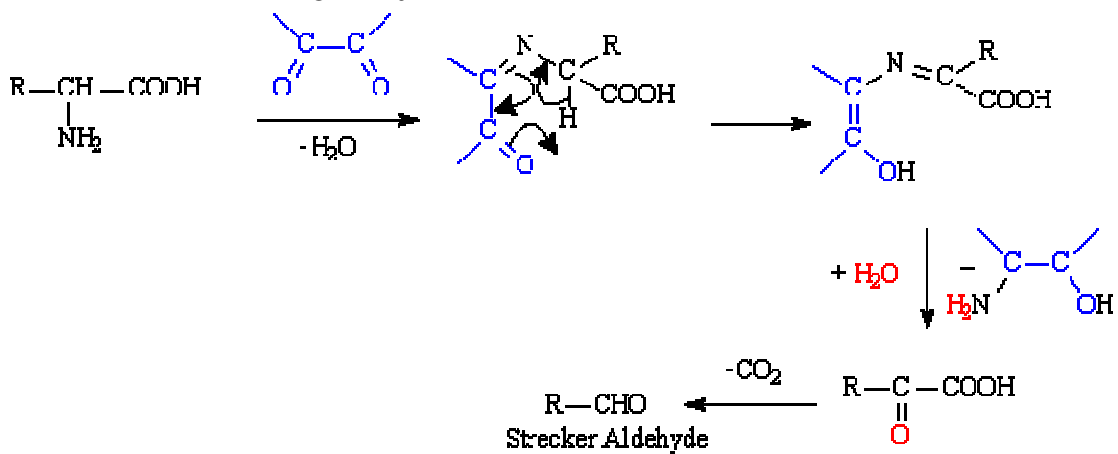
2. STADIJ –Ketozaminski produkt, nastao Amadorijevim premještanjem u drugoj fazi, je reaktivan i može reagirati:

b) tako da jednostavno **dode do daljnje dehidratacije do reduktona** i dehidroreduktona (gubitak 2 molekule vode), koji su esencijalni «karamel» produkti i vrlo dobri antioksidansi dok su u reduciranom obliku.

c) Mogu **nastati kratki lanci produkata hidrolitičke fizije** (diacetil, acetol, itd). Ovi spojevi prolaze dalje kroz proces **STRECKER-ove degradacije** u kojoj reagiraju karbonilni spojevi nastali Maillardovom reakcijom s aminokiselinama **dajući aldehide s jednim C atomom manje** (- CO₂), od kojih potječe neugodan miris; ili mogu ako nema aminokiselina reagirati dajući aldole i polimere bez dušika.

d) Treća mogućnost je **nastajanje Schiffove baze/furfurala** koja uz odvajanje amino grupe daje hidroksimetil furfural (HMF) ili 2-furaldehid

Streckerova degradacija do aldehida (2b):



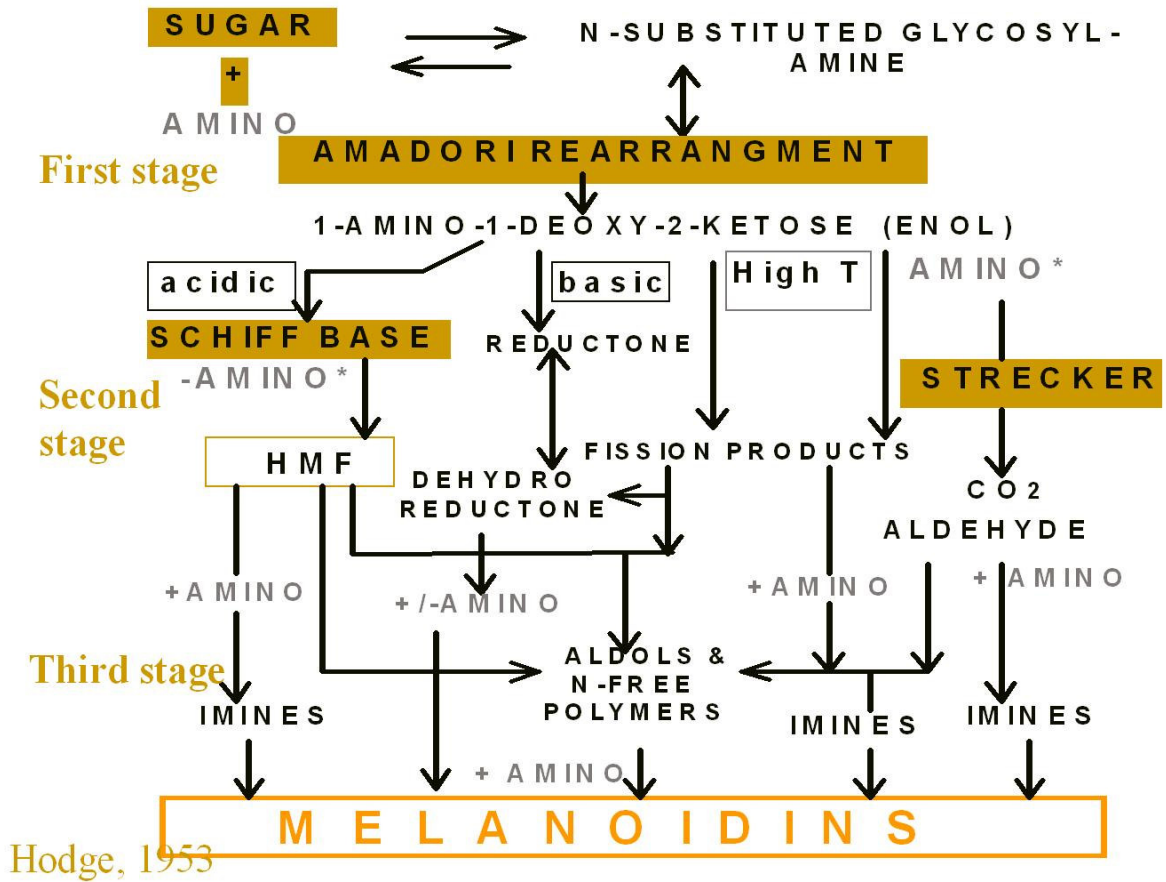
ALDEHIDI nastali Streckerovom degradacijom su nepoželjni .

Finalni ili završni stadij: → (nastaju jako obojeni produkti). Svi nastali produkti mogu dalje reagirati s aminokiselinama - dajući smeđe N-polimere i kopolimere = melanoidne pigmente.

U 3. STADIJU obuhvaćene su sljedeće reakcije:

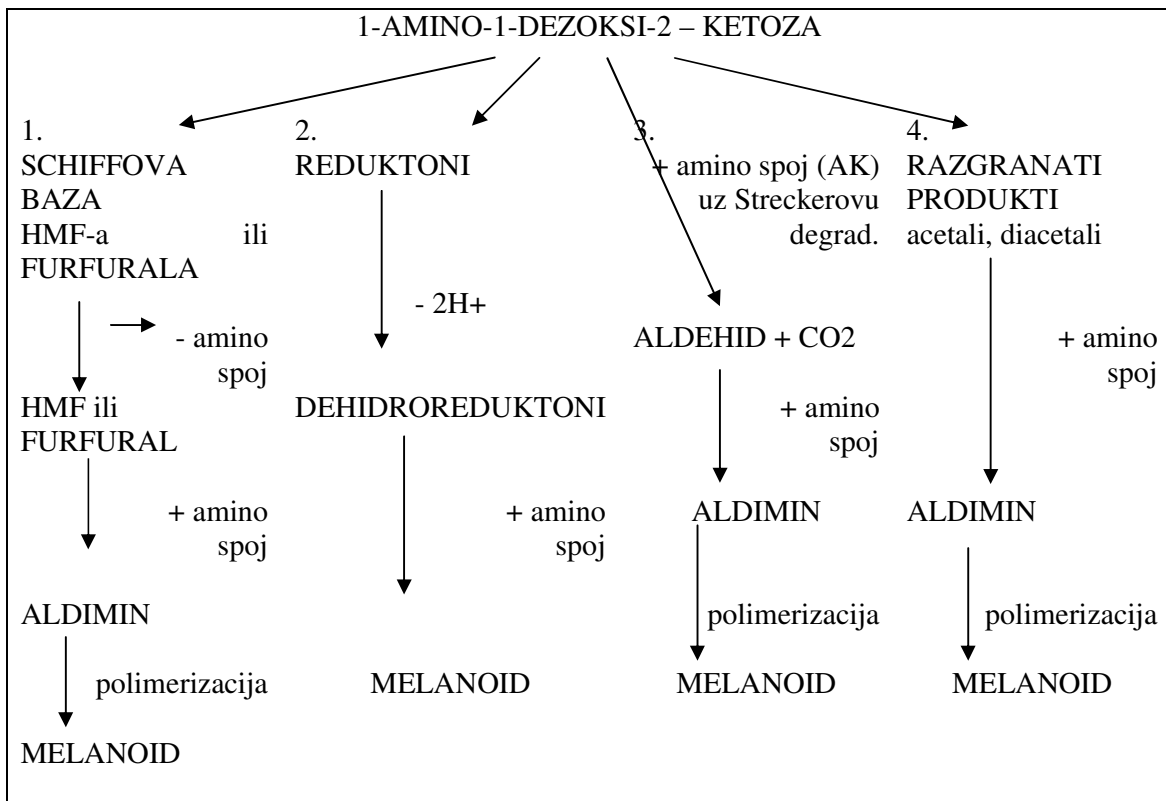
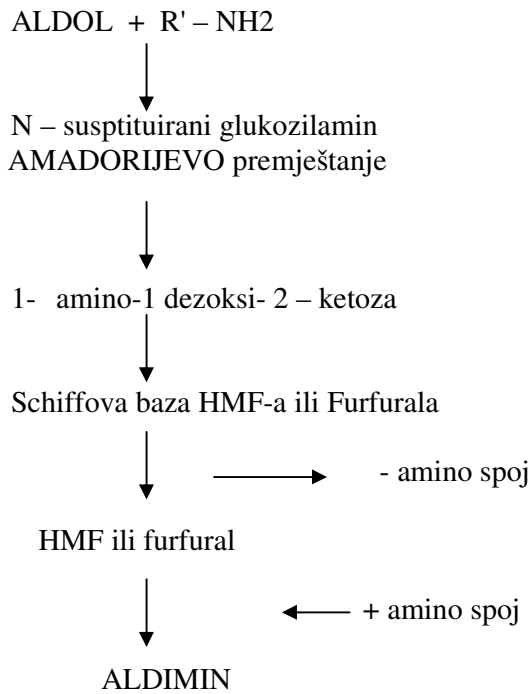
aldolna kondenzacija
aldiminska kondenzacija

- aldolna kondenzacija → adicija aldehida i ketona uz prisutnost razrijeđene kiseline ili baze daje ALDOL. Aldol reagira i daje furfural i hidroksimetilfurfural HMF. Furfural nastaje reakcijom sa šećerom pentozom, a HMF s heksozom
- POLIMERIZACIJA → aldehyd i amin → heterociklički N-spojevi koji nastaju iz aldiminske kondenzacije → melanoidni pigment

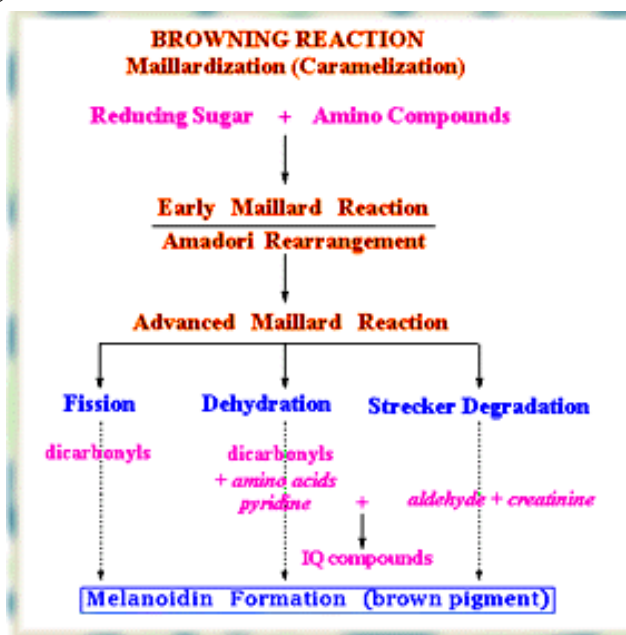


<http://cdavies.files.wordpress.com/2007/02/hs-2.jpg>

SKUPNI PREGLED REAKCIJA PO NODGE-u



Kod voća i povrća, i kod proizvoda od voća i povrća neenzimsko posmeđivanje je nepoželjno. Iz tog razloga treba paziti na uvjete skladištenja, na povišene temperature. Voda se izdvaja i dolazi do grudanja praškastih proizvoda. Alhidi imaju neugodan miris.



Prevenција:

- Smanjiti pH ispod 6.0
- Smanjiti temperaturu
- Smanjiti aktivitet vode
- Ukloniti reducirajuće šećere
- Ukloniti Cu⁺⁺ and Fe⁺⁺⁺
- kemijski inhibitori, sulfiti and bisulfiti

Rezultat ne-enzimatskog posmeđivanja

- Gubitak esencijalnih aminokiselina (lizin, agrinin, histidin)
- Moguće nastajanje mutagenih produkata.