



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD



Iskorišćenje sporednog produkta prerade paradajza kao sirovine za prehrambene proizvode sa dodatom vrednošću

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori:

dr Aleksandra Tepić Horecki, vanredni profesor

dr Nebojša Ilić, viši naučni saradnik

Kandidat:

Miona Belović, dipl. inž.

Novi Sad, 2016.

Univerzitet u Novom Sadu

Tehnološki fakultet

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Miona Belović, dipl. inž.
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Aleksandra Tepić Horecki, vanredni profesor dr Nebojša Ilić, viši naučni saradnik
Naslov rada: NR	Iskorišćenje sporednog produkta prerade paradajza kao sirovine za prehrambene proizvode sa dodatom vrednošću
Jezik publikacije: JP	Srpski, latinica
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2016.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Fizički opis rada: FO	7 poglavlja i prilog/136 stranica/36 slika/32 tabele/235 referenci
Naučna oblast: NO	Biotehničke nauke
Naučna disciplina: ND	Prehrambeno inženjerstvo

Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Trop paradajza, ekstrakti, kečap, marmelada, karotenoidi, fenolna jedinjenja, prehrambena vlakna, reološka svojstva, strukturna svojstva, senzorska svojstva
UDK	
Čuva se: ČU	U biblioteci Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>U okviru disertacije su razvijeni postupci za iskorišćenje sporednog produkta prerade paradajza (tropa) kao polazne sirovine za proizvodnju prehrambenih proizvoda sa dodatom vrednošću. Sprovedena istraživanja kretala su se u dva smera: proizvodnja lipofilnih i hidrofилnih ekstrakata od liofilizovanog tropa paradajza, primenom rastvarača koji su dozvoljeni za upotrebu u prehrambenoj industriji (n-heksana i 95% etanola) i njihova karakterizacija u pogledu sadržaja i sastava fitohemikalija i biološke aktivnosti <i>in vitro</i>; razvoj formulacija i tehnoloških postupaka za kreiranje gotovih proizvoda sa povećanim sadržajem prehrambenih vlakana i njihova karakterizacija u smislu nutritivnih, reoloških i senzorskih svojstava. Proizvedena su tri proizvoda sa povećanim sadržajem prehrambenih vlakana: kečap od svežeg tropa paradajza, kečap od liofilizovanog tropa paradajza u prahu i marmelada od liofilizovanog tropa paradajza u prahu.</p> <p>Proizvedeni lipofilni i hidrofилni ekstrakti pokazali su sposobnost redukcije jona gvožđa, kao i antiradikalsku aktivnost na DPPH, azot (II)-oksid i superoksid-anjon radikale. Karotenoidi detektovani u lipofilnim ekstraktima (likopen i β-karoten) povezani su sa višom antiradikalnom aktivnošću na superoksid-anjon radikal, dok su fenolna jedinjenja detektovana u hidrofилnim ekstraktima (hidroksicinamati, flavonoli i dihidrohalkoni) bila efikasnija u redukciji jona gvožđa. Etanolni ekstrakt tropa paradajza pokazao je inhibitornu aktivnost na angiotenzin-konvertujući enzim pri koncentraciji ekstrakta od 10 mg/ml.</p> <p>Kečap proizveden od svežeg tropa paradajza, kečap proizveden od liofilizata tropa paradajza i marmelada proizvedena od liofilizata tropa paradajza su bili okarakterisani povećanim</p>

	<p>sadržajem prehrambenih vlakana (preko 3 g na 100 g proizvoda), na osnovu kog mogu da se deklariraju kao izvor vlakana. Marmelada je proizvedena od liofilizovanog tropa paradajza bez dodatka hidrokoloida, sa 20% manjim sadržajem šećera u odnosu na komercijalne proizvode.</p> <p>Reološka svojstva kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza su prevashodno zavisila od koncentracije nerastvorljivih čestica. Rezultati senzorske ocene sprovedene uz primenu panela treniranih ocenjivača, ukazuju da su miris na paradajz i aroma paradajza bili najvažniji za jasno razlikovanje kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza od komercijalnih proizvoda.</p> <p>Kečap i marmelada proizvedeni od liofilizovanog tropa paradajza se, kao reološki sistemi, mogu opisati modifikovanom frakcionom Kelvin-Voigt-ovom jednačinom kao viskoelastična tela. Ispitivanje model sistema sastavljenih od različitih odnosa liofilizata tropa paradajza i vode tretiranih na temperaturi od 60°C i 100°C ukazalo je da su vrednosti modula elastičnosti (G') zavisile od koncentracije liofilizata tropa i da su G' vrednosti niže na 100°C u odnosu na 60°C. Test dopadljivosti kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa paradajza, sproveden primenom hedonske skale od 1 do 7, ukazuje da su oba proizvoda prihvaćena od strane potrošača (prosečna ocena za ukupnu dopadljivost veća od 4).</p>
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO	<p>dr Natalija Džinić, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad, predsednik</p> <p>dr Aleksandra Tepić Horecki, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad, mentor</p> <p>dr Nebojša Ilić, viši naučni saradnik, Naučni institut za prehrambene tehnologije, Novi Sad, mentor</p> <p>dr Ljubica Dokić, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad, član</p> <p>dr Senka Vidović, docent, Tehnološki fakultet, Novi Sad, član</p>

University of Novi Sad

Faculty of Technology

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monographic documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Miona Belović, MSc
Mentor: MN	dr Aleksandra Tepić Horecki, Associate professor dr Nebojša Ilić, Senior research associate
Title: TI	Utilization of tomato processing byproduct as raw material for value-added food products
Language of text: LT	Serbian, Latin
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2016
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Serbia, 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Physical description: PD	7 chapters and annex/136 pages/36 figures/32 tables/235 references
Scientific field SF	Biotechnical Sciences
Scientific discipline SD	Food Engineering

Subject, Key words SKW	Tomato pomace, extracts, ketchup, jam, carotenoids, phenolic compounds, dietary fiber, rheological properties, structure properties, sensory properties
UC	
Holding data: HD	Library of the Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	
Abstract: AB	<p>This dissertation describes processes for utilization of tomato processing byproduct (tomato pomace) as raw material for value-added food products. Research was conducted in two directions: one is production of lipophilic and hydrophilic tomato pomace extracts using solvents that are allowed for use in the food industry (n-hexane and 95% ethanol) and their characterization in terms of content and composition of phytochemicals and their <i>in vitro</i> biological activity; the other one is development of formulations and technological processes for the creation of tomato pomace based products with increased content of dietary fiber and their characterization in terms of nutritional, rheological and sensory properties. Three products with increased dietary fiber content were produced: ketchup was produced from fresh tomato pomace, and ketchup and jam were produced from lyophilized tomato pomace powder.</p> <p>Produced lipophilic and hydrophilic extracts showed ferric ion reducing ability, as well as DPPH, nitric oxide and superoxide anion radical scavenging activity. Carotenoids detected in lipophilic extracts (lycopene and β-carotene) were correlated with higher superoxide anion radical scavenging activity, while phenolic compounds detected in hydrophilic extracts (hydroxycinnamates, flavonols and dihydrochalcones) were more effective in ferric ion reduction.</p> <p>Ketchup produced from fresh tomato pomace, ketchup produced from lyophilized tomato pomace, and jam produced from lyophilized tomato pomace were characterized by increased content of dietary fiber (more than 3 g per 100 g of product). Jam was produced from the lyophilized tomato pomace without addition of hydrocolloids, with 20% lower sugar content in comparison with commercial products.</p>

	<p>Rheological properties of ketchup produced from fresh tomato pomace primarily depended on the insoluble particles content. The results of sensory analysis indicate that tomato odor and flavor were the most important for clear separation of ketchup produced from fresh tomato pomace from commercial products.</p> <p>Ketchup and jam produced from lyophilized tomato pomace could be described, as rheological systems, by the application of modified fractional Kelvin-Voigt model as viscoelastic solids. The examination of model systems comprised of different lyophilized tomato pomace:water ratios heat treated at 60°C and 100°C indicated that storage modulus (G') values depended on the concentration of lyophilized tomato pomace and that G' values were lower at 100°C than at 60°C. Preference test for ketchup and jam, conducted by application of 7-point hedonic scale, indicated that both products were accepted by the consumers (average score for overall acceptability higher than 4).</p>
Accepted on Senate on: AS	
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>Natalija Džinić, PhD, Professor, Faculty of Technology, Novi Sad, president</p> <p>Aleksandra Tepić Horecki, PhD, Associate professor, Faculty of Technology, Novi Sad, mentor</p> <p>Nebojša Ilić, PhD, Senior research associate, Institute of Food Technology, Novi Sad, mentor</p> <p>Ljubica Dokić, PhD, Professor, Faculty of Technology, Novi Sad, member</p> <p>Senka Vidović, PhD, Assistant professor, Faculty of Technology, Novi Sad, member</p>

Sadržaj

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	4
2.1. Nastanak sporednog proizvoda prerade paradajza i pregled dosadašnjih načina za njegovo iskorišćenje	4
2.2. Nutritivni sastav i biološka aktivnost paradajza	7
2.2.1. Nutritivni sastav i fitohemikalije u plodu i tropu paradajza	7
2.2.2. Pojam funkcionalne hrane i značaj prehrambenih vlakana, karotenoida i fenolnih jedinjenja za prevenciju hroničnih bolesti	11
2.3. Reološka svojstva proizvoda od paradajza i želiranih proizvoda	15
2.3.1. Strukturna i reološka svojstva proizvoda od paradajza	17
2.3.2. Strukturna i reološka svojstva želiranih proizvoda	23
2.4. Senzorska svojstva proizvoda od paradajza i želiranih proizvoda i načini njihove ocene	26
2.4.1. Tehnike i metode senzorske ocene	26
2.4.2. Senzorska svojstva proizvoda od paradajza i želiranih proizvoda	28
3. CILJ RADA	30
4. MATERIJALI I METODE	31
4.1. Materijali	31
4.1.1. Sirovine	31
4.1.2. Hemikalije i reagensi	32
4.2. Plan eksperimenta	32
4.3. Postupci proizvodnje ekstrakata, kečapa i marmelade	34
4.3.1. Liofilizacija u laboratorijskim uslovima	34
4.3.2. Proizvodnja lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata u laboratorijskim uslovima	35
4.3.3. Proizvodnja kečapa od svežeg tropa paradajza u industrijskom postrojenju	36
4.3.4. Priprema model sistema za ispitivanje uticaja koncentracije liofilizata tropa paradajza i temperature na reološka svojstva rehidriranog liofilizata tropa paradajza	38
4.3.5. Proizvodnja kečapa od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima	39
4.3.6. Proizvodnja marmelade od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima	40
4.4. Metode rada	40
4.4.1. Osnovne fizičko-hemijske analize tropa i soka paradajza i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza	40
4.4.2. Određivanje sadržaja karotenoida u lipofilnim ekstraktima	42

4.4.3.	Određivanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u hidrofilnim ekstraktima	42
4.4.4.	Analiza profila fenolnih jedinjenja u hidrofilnim ekstraktima	43
4.4.5.	Određivanje antioksidativne aktivnosti ekstrakata <i>in vitro</i>	44
4.4.5.1.	Određivanje moći redukcije jona gvožđa (FRAP test)	44
4.4.5.2.	Određivanje antiradikalske aktivnosti na DPPH radikal	44
4.4.5.3.	Određivanje antiradikalske aktivnosti na azot (II)-oksid radikal	45
4.4.5.4.	Određivanje antiradikalske aktivnosti na superoksid-anjon radikal	45
4.4.6.	Određivanje inhibitorne aktivnosti ekstrakata na angiotenzin-konvertujući enzim (ACE)	46
4.4.7.	Mikroskopija liofilizata tropa paradajza	47
4.4.7.1.	Optička mikroskopija rehidriranog liofilizata tropa primenom upadnog svetla	47
4.4.7.2.	Optička mikroskopija liofilizata tropa primenom propuštenog svetla	48
4.4.7.3.	Elektronska mikroskopija liofilizata tropa	48
4.4.8.	Određivanje veličine čestica liofilizata tropa	49
4.4.8.1.	Određivanje veličine čestica liofilizata tropa prosejavanjem	49
4.4.8.2.	Određivanje veličine čestica rehidriranog liofilizata tropa laserskom difrakcijom	49
4.4.9.	Ispitivanje svojstava hidratacije liofilizata tropa	50
4.4.10.	Reološka ispitivanja rehidriranih liofilizata tropa paradajza i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza	51
4.4.10.1.	Kriva proticanja kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza	51
4.4.10.2.	Prinosni napon kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza	52
4.4.10.3.	Oscilatorna merenja rehidriranih liofilizata tropa i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza	52
4.4.10.4.	Oscilatorna merenja kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza pri temperaturnim promenama	52
4.4.10.5.	Opis modela primenjenog na podatke dobijene tokom oscilatornih merenja uzoraka rehidriranog liofilizata tropa	53
4.4.11.	Određivanje konzistencije kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza po Bostwick-u	54
4.4.12.	Instrumentalno merenje površinske boje liofilizata tropa, kečapa i marmelade	54
4.4.13.	Senzorska ocena kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza	56
4.4.13.1.	Senzorska ocena kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza pomoću panela treniranih ocenjivača	56
4.4.13.2.	Senzorska ocena kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza pomoću panela potrošača	57
4.4.14.	Statistička analiza	58
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	59
5.1.	Nutritivni sastav svežeg tropa i soka paradajza	59
5.2.	Sadržaj bioaktivnih jedinjenja i <i>in vitro</i> biološka aktivnost ekstrakata tropa i soka paradajza	61
5.2.1.	Sadržaj karotenoida i fenolnih jedinjenja u lipofilnim i hidrofilnim ekstraktima tropa i soka paradajza	61
5.2.2.	Antioksidativna aktivnost lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata tropa i soka paradajza	66
5.2.3.	ACE inhibitorna aktivnost hidrofilnih ekstrakata	68
5.3.	Karakterizacija kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza	68
5.3.1.	Nutritivni sastav kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza	69
5.3.2.	Reološka svojstva kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza	72
5.3.3.	Svojstva površinske boje kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza	76

5.3.4.	Senzorska ocena kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza pomoću panela treniranih ocenjivača ⁷⁸	
5.4.	Fizičko-hemijska svojstva rehidriranih liofilizata tropa paradajza	79
5.4.1.	Sadržaj rastvorljive suve materije, pH vrednost, sadržaj frakcija pektinskih materija i svojstva hidratacije liofilizata tropa	80
5.4.2.	Mikrostruktura sistema sastavljenih od liofilizata tropa paradajza i vode	82
5.4.3.	Reološka svojstva sistema sastavljenih od liofilizata tropa paradajza i vode	89
5.5.	Karakterizacija kečapa i marmelade od liofilizata tropa paradajza	94
5.5.1.	Nutritivni sastav kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza	95
5.5.2.	Reološka svojstva kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza	97
5.5.3.	Svojstva površinske boje kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza	101
5.5.4.	Senzorska ocene kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza pomoću panela potrošača i rezultati anketiranja potrošača	102
5.6.	Predlog tehnološkog postupka proizvodnje kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa u industrijskim uslovima (<i>scale up</i>) i analiza primenljivosti postupka proizvodnje	107
6.	ZAKLJUČCI	112
7.	LITERATURA	115
PRILOG		133

1. UVOD

Paradajz je jedna od najvažnijih povrtarskih kultura u svetu. Poreklom je sa južnoameričkih Anda, a u Evropi počinje da se gaji nakon osvajanja Meksika od strane Španije. Plod paradajza se u svežem obliku konzumira kao sastojak salata. Međutim, fiziološka svojstva paradajza (klimakterično sazrevanje i visoka aktivnost enzima koji razgrađuju ćelijski zid) onemogućavaju značajnije produženje trajnosti u svežem stanju i transport do udaljenih tržišta, bez obzira na napore i uspehe naučnika koji rade na oplemenjivanju. Na problem trajnosti paradajza ukazuje i podatak da gubici u celokupnom lancu snabdevanja iznose i preko 50% od proizvedenih količina (www.environment.gov.au). Stoga se paradajz najvećim delom prerađuje i konzumira u obliku različitih proizvoda kao što su sok, koncentrat, sos, kečap i pelati.

Tokom industrijske prerade paradajza nastaje velika količina sporednog produkta koji se naziva trop, a sastoji se od pokožice, semena i vaskularnog tkiva, kao i dela pulpe. U literaturi se navodi da količina nastalih sporednih produkata predstavlja 3-7% od ukupne količine paradajza za preradu (Del Valle i sar., 2006; Celma i sar., 2009; Lenucci i sar., 2013). U preradi paradajza u Srbiji ta se količina kreće oko 20%. Pretpostavlja se da bi nastala količina otpada mogla prevashodno da se smanji primenom tehnoloških procesa koji bi efikasnije iskoristili plod paradajza kao sirovinu. S obzirom na to da se ostaci nakon prerade uglavnom deponuju ili spaljuju, predstavljaju i opterećenje za životnu okolinu.

S ekonomskog aspekta, trop paradajza je dostupan bez dodatnih troškova i pruža mogućnost kreiranja proizvoda sa niskom cenom. Cena konvencionalnih proizvoda od voća i povrća prisutnih na tržištu bila bi niža ako bi se sirovine za njihovu proizvodnju iskoristile u potpunosti, a veliki proizvođači imali bi istu, pa i veću dobit, zahvaljujući smanjenju gubitaka tokom prerade.

Poslednjih decenija u svetu se javlja sve veća potražnja za proizvodima koji, pored toga što zadovoljavaju osnovne nutritivne potrebe organizma, imaju i blagotvorno dejstvo na ljudsko zdravlje i ulogu u prevenciji hroničnih bolesti. Odavno je poznato da svakodnevni unos voća i povrća povoljno deluje na zdravlje i stoga se preporučuje unos najmanje pet porcija voća i povrća dnevno (Wootton-Beard i Ryan, 2011). U skladu sa ovim trendovima, u svetu je sve popularnija takozvana „mediteranska ishrana“, koja se odlikuje velikim unosom voća i povrća, kao i mononezasićenih masnih kiselina, uglavnom poreklom iz maslina i maslinovog ulja. Paradajz je još jedna od glavnih komponenti mediteranske ishrane, u okviru koje se konzumira i u svežem i u prerađenom stanju i deo je mnogih tradicionalnih jela. Ovaj način ishrane je, prema mnogim istraživanjima, povezan sa smanjenim rizikom od

oboljevanja od hroničnih bolesti, pre svega kardiovaskularnog sistema (Goñi i Hervert-Hernández, 2011; Pinela i sar., 2012; Di Lecce i sar., 2013). Smrtnost od koronarne bolesti srca i moždanog udara generalno je viša u zemljama istočne Evrope u odnosu na ostale evropske zemlje. Od svih evropskih gradova ispitanih u istraživanju sprovedenom u okviru MONICA projekta Svetske zdravstvene organizacije (WHO), najviši nivoi holesterola u serumu zabeleženi su kod pacijenata iz Novog Sada (Kromhout, 2001).

Delovi paradajza koje se izdvajaju kao sporedni produkt prerade (pokožica i seme) imaju znatno veći sadržaj prehrambenih vlakana u odnosu na sok paradajza. Proteini, mono- i polinezasićene masne kiseline i tokoferoli su koncentrisani u semenu paradajza koje nije iskorišćeno kao sekundarna sirovina.

Na osnovu navedenog, rešenje problema ostataka od prerade paradajza imalo bi višestruki značaj:

- *Ekonomski značaj*, koji bi se ogledao u boljem iskorišćenju paradajza kao sirovine i plasiranju većeg broja proizvoda na tržište, što bi proizvođačima donelo veću dobit;
- *Socijalni značaj*, koji bi se ogledao u činjenici da bi se na tržištu našli proizvodi sa cenom nižom od uobičajene za populaciju sa nižim primanjima, kao i proizvodi koji bi imali povoljan efekat na ljudsko zdravlje i imali ulogu u prevenciji hroničnih bolesti koje su glavni uzrok mortaliteta (kardiovaskularne bolesti i kancer);
- *Ekološki značaj*, koji bi se ogledao u smanjenju otpada.

Na osnovu literaturnog pregleda (Al-Wandawi i sar., 1985; Haddadin i sar., 2001; Sabio i sar., 2003; Giannelos i sar., 2005; Knoblich i sar. 2005; Vági i sar., 2007; Altan i sar., 2008; Benakmoum i sar., 2008; Calvo i sar., 2008; Farahnaky i sar., 2008; Kaur i sar., 2008; Luisa García i sar., 2009; Eller i sar., 2010; Saldaña i sar., 2010; Lenucci i sar., 2013; Zuorro i sar., 2013; Bajerska i sar., 2015) predložene su mnoge tehnologije za iskorišćenje sporednog proizvoda prerade paradajza, ali nijedno od ponuđenih rešenja nije našlo širu primenu u industriji iz nekoliko razloga:

- Većina rešenja traži sofisticirane tehnološke postupke i procesnu opremu koji nisu dostupni zemljama u razvoju, a nisu u široj upotrebi ni u razvijenim zemljama;
- Predložena upotreba tropa paradajza svodi se na dodatak već postojećim prehrambenim proizvodima ili hrani za životinje; njegova upotreba u hrani za životinje je donekle zaživela, dok je za ljudsku ishranu neophodno izmeniti postojeće tehnološke procese i kreirati nove proizvode, što predstavlja utrošak i kapitala i vremena;
- Postoji problem očuvanja zdravstvene ispravnosti tokom skladištenja i transporta većih količina ostataka, tako da bi većini potencijalnih prerađivača bilo teško da ispoštuju HACCP sistem obezbeđivanja zdravstvene bezbednosti.

Kod proizvoda dobijenih od sirovina drugačijih od onih koje se uobičajeno koriste često se javlja problem senzorskih svojstava, koji u ovom slučaju može biti prouzrokovan

prisustvom grubih čestica poreklom od nerastvorljivih vlakana iz pokožice i semena, kao i gorkim ukusom koji potiče od prisustva veće količine tanina (Soto-Vaca i sar., 2012).

Mogućnosti koje do sada nisu razmotrene u literaturi obuhvataju, pre svega, upotrebu tropa paradajza samostalno kao sekundarne sirovine za dobijanje proizvoda od paradajza, što bi imalo izuzetan značaj za prerađivače, jer bi se u tom slučaju za preradu tropa koristila pretežno postojeća procesna oprema i tehnološki postupci. Pored toga, biološka i tehnološka funkcionalnost tropa paradajza, koja potiče od visokog sadržaja prehrambenih vlakana nije dovoljno iskorišćena. Primenom rastvarača koji su u široj upotrebi u prehrambenoj industriji proizveli bi se bioaktivni ekstrakti tropa paradajza koji mogu dalje da se koriste i u prehrambenoj i u farmaceutskoj industriji, a cena finalnog proizvoda bi opravdala skuplji tehnološki postupak.

Dosadašnja istraživanja ukazuju i na činjenicu da tehnološka svojstva tropa paradajza (kako svežeg, tako i rekonstituisanog iz sušenog stanja dodatkom vode) nisu do sada sistematski ispitivana, što donekle objašnjava nedostatak proizvoda dobijenih korišćenjem tropa paradajza kao osnovne sirovine. Trop paradajza nije do sada opisan kao reološki sistem primenom matematičkog modela i analizom mikrostrukture, a nije ispitan ni uticaj različitih tehnoloških operacija i procesnih parametara na njegova reološka i strukturna svojstva.

Imajući u vidu sve prethodno navedeno, predmet istraživanja ove doktorske disertacije je razvoj i definisanje postupaka održive prerade paradajza, sa valorizacijom svih sporednih proizvoda nastalih u toku prerade. Konkretno, istraživanja će se kretati u dva pravca: prvi je upotreba tropa paradajza za proizvodnju ekstrakata koji bi mogli da se koriste za fortifikaciju postojećih prehrambenih proizvoda ili kao aktivne supstance u proizvodnji dijetetskih suplemenata; drugi je razvoj formulacija i tehnoloških postupaka za kreiranje gotovih proizvoda sa dodatkom vrednošću od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Nastanak sporednog proizvoda prerade paradajza i pregled dosadašnjih načina za njegovo iskorišćenje

Paradajz (*Solanum lycopersicum* L.) je jedna od najvažnijih povrtarskih kultura koja se konzumira širom sveta, kako u svežem stanju, tako i u prerađevinama (Capanoglu i sar., 2008; Gómez-Romero i sar., 2010). U svetu je 2013. godine proizvedeno oko 214,1 miliona tona paradajza, dok je u Srbiji te iste godine proizvedeno oko 174 512 tona, od čega je 7 577 tona izvezeno u vrednosti od preko 4 miliona američkih dolara (faostat3.fao.org/home/E). Paradajz je u Srbiji po proizvedenoj količini na petnaestom mestu, a po prihodu koji donosi na osamnaestom mestu od svih poljoprivrednih proizvoda, prema podacima iz 2013. godine (faostat3.fao.org/home/E). Njegova potrošnja u svetu je u stalnom porastu zbog toga što je na tržištu dostupan sve veći broj prehrambenih proizvoda čiji je sastojak paradajz, kao i zbog sve veće popularnosti takozvane „mediteranske ishrane“, u kojoj je paradajz jedna od glavnih komponenti, a koja je, prema mnogim istraživanjima, povezana sa smanjenim rizikom od oboljevanja od hroničnih bolesti (Goñi i Hervert-Hernández, 2011; Pinela i sar., 2012; Di Lecce i sar., 2013).

Preko 80% proizvedenog paradajza u svetu konzumira se u obliku prerađenih proizvoda (Gould, 1992). Industrijska prerada paradajza daje veliki broj različitih proizvoda: sok, koncentrisani proizvodi od paradajza, paradajz u prahu, pelat, sos i kečap (Niketić-Aleksić, 1988; Capanoglu i sar., 2008; Lenucci i sar., 2013; Celma i sar., 2009; Sl. list SFRJ, br. 1/79). Proizvodi kao što su kečap i sosovi mogu da se dobiju i iz koncentrata paradajza razblaživanjem, uz dodatak ostalih sastojaka (Niketić-Aleksić, 1988).

Tokom industrijske prerade paradajza izdvaja se sporedni proizvod – trop paradajza, biomasa koja se sastoji pretežno od pokožice, semena i vaskularnog tkiva (Al-Wandawi i sar., 1985; Lenucci i sar., 2013). Ova biomasa predstavlja lignocelulozni materijal, koji sadrži 33% semena, 27% pokožice i 40% pulpe (Ala'a i sar., 2010). Količine tropa koje nastaju tokom prerade, navedene u literaturi, obično se kreću u opsegu 1-7%, najčešće 4% od količine prerađenog paradajza (Schieber i sar., 2001; Del Valle i sar., 2006; Celma i sar., 2009; Kalogeropoulos i sar., 2012; Lenucci i sar., 2013; Albanese i sar., 2014), dok Al-Wandawi i sar. (1985) navode do čak jedne trećine od količine prerađenog paradajza. Prema podacima navedenim u radu Van Dyk-a i saradnika (2013), u 2010. u svetu je generisano približno između 4,37 i 10,20 miliona tona otpadnih materija paradajza. Trop paradajza karakteriše visok sadržaj vlage, koji ga čini podložnim mikrobiološkom kvarenju i veoma otežava njegovo

dalje skladištenje, rukovanje i odlaganje (Al-Wandawi i sar., 1985; Lenucci i sar., 2013). Kao najpovoljniji predtretmani za očuvanje mikrobiološke ispravnosti sporednih produkata prerade voća i povrća uz minimalne gubitke u bioaktivnim jedinjenjima (pre svega karotenoidima i fenolnim jedinjenjima), do sada su se pokazali konvekciono sušenje ili liofilizacija. Nakon konvekcionog sušenja i liofilizacije, po efikasnosti u očuvanju mikrobiološke ispravnosti i sadržaja bioaktivnih jedinjenja sledi skladištenje u zamrznutom stanju na -20°C (Larrauri, 1999; O'Shea i sar., 2012). Mlevenje se pokazalo kao pogodan predtretman kada je potrebno trop voća uključiti u finalni proizvod, na primer kolač (O'Shea i sar., 2012).

Sporedni proizvodi prerade voća i povrća najčešće se deponuju ili spaljuju, što predstavlja izvor zagađenja životne okoline, dok se manji deo koristi za ishranu životinja (O'Shea i sar., 2012). Cena proizvoda od voća i povrća trenutno prisutnih na tržištu bila bi niža ako bi se sirovine za njihovu proizvodnju iskoristile u potpunosti (Rodríguez i sar., 2006). Stoga bi upotreba sporednog proizvoda prerade paradajza doprinela kreiranju proizvoda sa dodatkom vrednošću i njihovoj komercijalnoj valorizaciji, što je poslednji trend u razvoju funkcionalnih proizvoda biljnog porekla (García Herrera i sar., 2010; Sarkar i Kaul, 2014). U literaturi je ponuđeno dosta rešenja koja različitim tehnološkim procesima konvertuju ovu sekundarnu sirovinu u novi proizvod.

Na osnovu literaturnog pregleda prikazanog u tabeli 2.1. može se zaključiti da su predložene mnoge tehnologije za iskorišćenje tropa paradajza. Uočava se da su neki od predloženih postupaka razvijeni samo za pokožicu ili samo za seme, uopšte ne tretirajući trop paradajza kao celovitu materiju. Generalno, primenjene tehnologije se mogu podeliti u nekoliko grupa. Prvu čine različiti načini za ekstrahovanje karotenoida (likopena i β -karotena), koji mogu da se koriste kao prirodni pigmenti ili funkcionalne komponente u prehrambenim proizvodima, dijetetskim suplementima, kozmetičkim proizvodima i slično. Drugu grupu čine različiti načini za dobijanje ulja iz semena paradajza, koje može da ima različita svojstva (obogaćeno likopenom) i primenu (kao gorivo za dizel motore). Treću grupu čine biotehnološki postupci gde se trop paradajza (nakon hidrolize lignoceluloznih materija) koristi kao komponenta hranljivih podloga za proizvodnju vitamina B_{12} i bioetanol. Četvrtu i najbrojniju grupu čine tehnološki procesi u kojima se trop paradajza dodaje u već postojeći prehrambeni proizvod ili hranu za životinje. Ovaj dodatak najčešće ima ulogu poboljšanja nutritivnih svojstva proizvoda u smislu sadržaja likopena, dok su u nekim proizvodima iskorišćena i vlakna iz tropa (ekstrudati, hleb). Zanimljivo je uočiti da se ni u jednom od ponuđenih rešenja trop paradajza ne koristi kao osnovna sirovina za kreiranje proizvoda. Najveći deo proizvoda iskorišćava likopen i karotenoide uopšteno, kao bojene materije ili za poboljšanje nutritivnih svojstva proizvoda zbog njihove biološke aktivnosti (Benakmoum i sar., 2008; Calvo i sar., 2008; Luisa García i sar., 2009; Bajerska i sar., 2015). Vlakna su iskorišćena samo u nekim proizvodima (kečap, ekstrudati, hleb) (Farahnaky i sar., 2008; Altan i sar., 2008; Bajerska i sar., 2015), dok je značaj biološke aktivnosti fenolnih jedinjenja gotovo

potpuno zanemaren. Tehnološka svojstva tropa paradajza iskorišćena su samo u jednom slučaju (ugušćivač za kečap) (Farahnaky i sar., 2008).

Tabela 2.1. Pregled načina za iskorišćenje tropa paradajza

Predtretman	Tehnološki proces	Konačni proizvod	Referenca
Sušenje u sušari sa strujanjem	Ekstrakcija rastvaračima (acetone, petrol etar, 95% metanol)	Prirodna boja	Al-Wandawi i sar., 1985
Sušenje u komornoj sušari (samo pokožica)	Mlevenje, prosejavanje ekstrakcija rastvaračima (heksan, acetone, etanol)	Likopen	Kaur i sar., 2008
Liofilizacija (pokožica i pulpa)	Ekstrakcija superkričnim CO ₂ , CO ₂ + etanol i CO ₂ + repičino ulje	Likopen	Saldaña i sar., 2010
Sušenje u vakuum sušari	Mlevenje, prosejavanje, ekstrakcija superkričnim CO ₂	β-karoten i likopen	Sabio i sar., 2003
Sušenje na vazduhu	Mlevenje, ekstrakcija superkričnim CO ₂	Karotenoidi, tokoferoli i sitosteroli	Vági i sar., 2007
Sušenje (samo seme)	Mlevenje, ekstrakcija superkričnim CO ₂ , ubrzana ekstrakcija heksanom i etanolom	Jestivo biljno ulje iz semena paradajza	Eller i sar., 2010
Sušenje (seme i pokožica odvojeno)	Dobijanje ulja hladnim presovanjem iz semena, ekstrakcija likopena heksanom iz pokožice prethodno obrađene enzimima (PG i PME)	Ulje iz semena paradajza obogaćeno likopenom	Zuorro i sar., 2013
Sušenje (samo seme)	Mlevenje, ekstrakcija heksanom po Soxhlet-u	Ulje iz semena paradajza kao gorivo	Giannelos i sar., 2005
Sušenje, mlevenje, tretman NaOH, sterilizacija	Fermentacija tropa pomoću <i>Trichoderma reesei</i> (hidroliza celuloze) i <i>Propionibacterium shermanii</i> (fermentacija šećera)	Vitamin B ₁₂	Haddadin i sar., 2001
Liofilizacija, mlevenje, ekstrakcija superkričnim CO ₂	Enzimaska digestija tropa nakon koje sledi fermentacija pomoću <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilisanog u Na-alginatu	Bioetanol	Lenucci i sar., 2013

Nastavak tabele 2.1.			
Sušenje u komornoj sušari	Mlevenje, prosejavanje	Ugušćivač u proizvodnji kečapa	Farahnaky i sar., 2008
Liofilizacija (samo pokožica)	Mlevenje	Dodatak jestivim uljima niskog kvaliteta	Benakmoum i sar., 2008
Liofilizacija (samo pokožica)	Mlevenje	Dodatak fermentisanim kobasicama	Calvo i sar., 2008
Liofilizacija (samo pokožica)	Mlevenje	Dodatak hamburgerima	Luisa García i sar., 2009
Liofilizacija	Mlevenje	Dodatak hlebu	Bajerska i sar., 2015
Sušenje u sušnici sa strujanjem	Dvostepeno mlevenje, prosejavanje	Dodatak ekstrudiranim proizvodima	Altan i sar., 2008
Sušenje u sušnici sa strujanjem vazduha (seme i pokožica odvojeno)	Mlevenje u mlinu sa sitom	Dodatak hrani za kokoške nosilje	Knoblich i sar. 2005

2.2. Nutritivni sastav i biološka aktivnost paradajza

2.2.1. Nutritivni sastav i fitohemikalije u plodu i tropu paradajza

Svež paradajz, kao i prehrambeni proizvodi na bazi paradajza, bogati su nutrijentima kao što su kalijum, folna kiselina i vitamini A, C i E (Canene-Adams i sar., 2005; Lenucci i sar., 2006; Pinela i sar., 2012). Proizvodi od paradajza sadrže slične količine kalijuma i folata u poređenju sa drugim popularnim povrćem, ali su bolji izvor α -tokoferola i vitamina C (Canene-Adams i sar., 2005). Prosečan nutritivni sastav zrelog ploda crvenog paradajza, koji nije prošao nikakav tretman, prema USDA nacionalnoj bazi podataka hrane za standardnu referencu, prikazan je u tabeli 2.2 (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods).

Pored gore nabrojanih nutrijenata, plod paradajza sadrži i različite fitohemikalije, uključujući karotenoide i fenolna jedinjenja, koja su snažni prirodni antioksidanti (Martinez-Valverde i sar., 2002; Willcox i sar., 2003; Canene-Adams i sar., 2005; Adalid i sar., 2010). Karotenoidi se sintetišu u plodu paradajza izoprenoidnim metaboličkim putem u toku sazrevanja, prilikom transformacije hloroplasta u hromoplaste (Alexander i Grierson, 2002). Od svih fitohemikalija prisutnih u paradajzu, najveći deo istraživanja je bio fokusiran na likopen – dominantan karotenoid i jedan od najsnažnijih antioksidanata u prirodi, sa dva puta većom sposobnošću neutralisanja singletnog kiseonika od β -karotena i 10 puta većom

od α -tokoferola (Agarwal i Rao, 2000). Pored likopena, paradajz takođe sadrži i umerene količine β -karotena, koji predstavlja provitamin A, kao i luteina, pri čemu oba karotenoida pokazuju antioksidativnu aktivnost (Capanoglu i sar. 2008; Chanforan i sar. 2012).

Tabela 2.2. Nutritivni sastav celog ploda paradajza (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods)

Nutrijent	Količina na 100 g	Nutrijent	Količina na 100 g
Osnovni nutritivni sastav		Vitamini	
Voda	94,52 g	Vitamin C (ukupna askorbinska kiselina)	13,7 mg
Energetska vrednost	18 kcal	Tiamin	0,037 mg
Proteini	0,88 g	Riboflavin	0,019 mg
Ukupne masti	0,20 g	Niacin	0,594 mg
Ukupni ugljeni hidrati	3,89 g	Vitamin B ₆	0,080 mg
Prehrambena vlakna	1,2 g	Folna kiselina	15,0 μ g
Ukupni šećeri	2,63 g	Vitamin B ₁₂	0,0 μ g
Minerali		Vitamin A	42 μ g RAE/833 IU
Kalcijum, Ca	10 mg	Vitamin E (α -tokoferol)	0,54 mg
Gvožđe, Fe	0,27 mg	Vitamin D	0 μ g/0 IU
Magnezijum, Mg	11 mg	Vitamin K (filohinon)	7,9 mg
Fosfor, P	24 mg	Lipidni profil	
Kalijum, K	237 mg	Zasićene masne kiseline	0,028 g
Natrijum, Na	5 mg	Mononezasićene masne kiseline	0,031 g
Cink, Zn	0,17 mg	Polinezasićene masne kiseline	0,083 g
		Holesterol	0,0 g

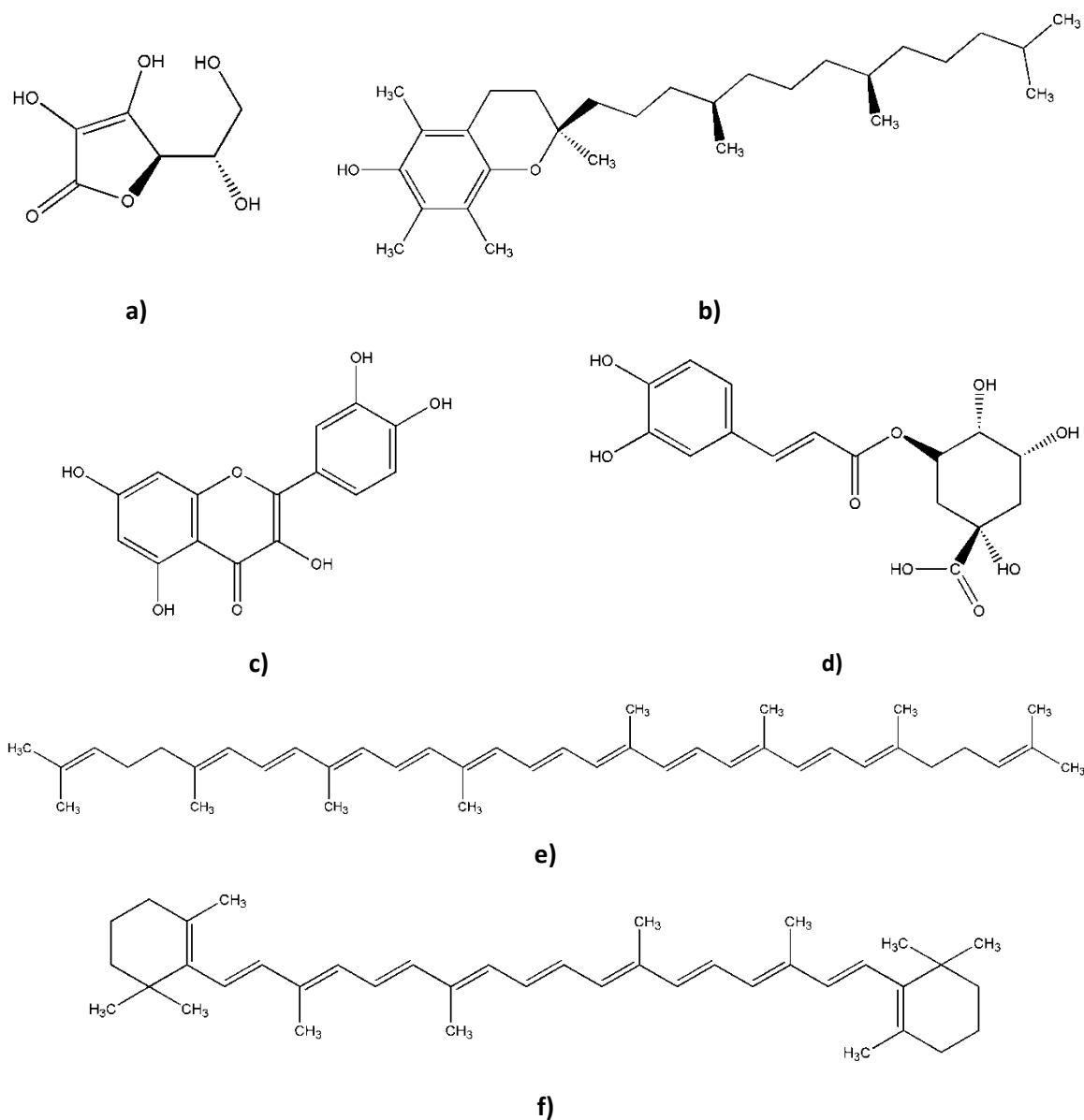
RAE (Retinol Activity Equivalents) – ekvivalenti aktivnosti retinola;

IU (International Unit) – međunarodna jedinica za količinu vitamina A i D.

Paradajz takođe sadrži različita fenolna jedinjenja, uglavnom derivate hidrokscimetne kiseline i flavonoide, pri čemu se u najvećim količinama obično nalaze hlorogenska kiselina, kvercetin i naringenin (Moco i sar., 2006; Slimestad i Verheul, 2009; Gómez-Romero i sar. 2010; Kalogeropoulos i sar. 2012). Fenolna jedinjenja se sintetišu u biljkama preko fenilpropanoidnog puta i deponuju u vakuolama (Gibson i Williams, 2000; Nešković i sar., 2003).

Za razliku od vitamina C, koji je veoma osetljiv na povišene temperature, likopen i fenolna jedinjenja su otporniji na toplotne tretmane, tako da predstavljaju glavne antioksidante u proizvodima od paradajza (Navarro-González i sar., 2011). Mnoga istraživanja su pokazala da je unos likopena veći iz termički obrađenih proizvoda od paradajza, što se objašnjava povećanom biološkom dostupnošću likopena zbog razgradnje ćelijskih zidova, prisustva masnoće u hrani, kao i izomerizacijom iz *all-trans* u *cis*-konformaciju pod dejstvom toplote (Agarwal i Rao, 2000). Neka prethodna istraživanja su

pokazala da se sadržaj slobodnih fenola ne menja značajno tokom prerade paradajza u sok (Gahler i sar., 2003). Glavni nutrijenti i fitohemikalije u paradajzu su prikazani na slici 2.1.



Slika 2.1. Glavni nutrijenti i fitohemikalije u paradajzu: a) askorbinska kiselina; b) α -tokoferol; c) kvercetin; d) hlorogenska kiselina; e) likopen; f) β -karoten.

Što se tiče nutritivnog sastava tropa paradajza, on se prema Del Valle i sar. (2006) sastoji pretežno od prehrambenih vlakana, koja čine i preko 50% suve materije (SM) ovog sporednog proizvoda. Tačnije, sadržaj vlakana (koja ne uključuju pektin) bio je 59,03 g/100 g_{SM}. Ostale komponente koje su određene u ovom radu su šećeri (25,73 g/100 g_{SM}), proteini (19,27 g/100 g_{SM}), pektini (7,55 g/100 g_{SM}), masti (5,85 g/100 g_{SM}) i minerali (3,92 g/100 g_{SM}).

Prema García Herrera i sar. (2010), pokožica paradajza sadrži 41 g vlakana na 100 g_{SM}, 14 g proteina na 100 g_{SM} i samo 3 g masti na 100 g_{SM}. Kod semena, proteini su glavna komponenta sa sadržajem od 32 g na 100 g_{SM}, iza kojih slede slede masti (27 g/100 g_{SM}) i na kraju vlakna (18 g/100 g_{SM}). Na osnovu navedenog može se zaključiti da se najveći deo prehrambenih vlakana iz ploda paradajza nalazi u pokožici i semenu, dok su proteini i masti koncentrovani u semenu.

Prehrambena vlakna se mogu definisati kao "jestivi delovi biljaka ili analogni ugljeni hidrati koji su rezistentni na digestiju i apsorpciju u ljudskom tankom crevu sa potpunom ili delimičnom fermentacijom u debelom crevu" (Rodríguez i sar., 2006). Prema mišljenju Evropske agencije za bezbednost hrane (European Food Safety Authority – EFSA) (Agostoni, 2010), prehrambena vlakna obuhvataju nesvarljive ugljene hidrate (sve polisaharide osim skroba, rezistentni skrob i rezistentne oligosaharide) i lignin. Najveći deo prehrambenih vlakana nalazi se u ćelijskim zidovima biljaka (Rodríguez i sar., 2006). Prehrambena vlakna se najčešće klasifikuju kao rastvorljiva u vodi (pektini, biljne gume kao što su β -glukani i galaktomanani, nesvarljivi oligosaharidi kao što je inulin) i nerastvorljiva u vodi (celuloza, hemiceluloze i lignin) (Johansson i sar., 2000; Rodríguez i sar., 2006). Odnos rastvorljivih i nerastvorljivih vlakana u pokožici paradajza je oko 10:1, što čini ova vlakna sličnijim vlaknima iz žitarica nego onim iz voća i povrća (García Herrera i sar., 2010), pri čemu od pojedinih vlakana dominiraju hemiceluloze (Navarro-González i sar., 2011). Pored nutritivnog značaja, prehrambena vlakna, uopšteno, kao i ona izolovana iz pokožice paradajza, mogu da obezbede mnoga tehnološka svojstva kada se inkorporiraju u proizvod: sprečavanje sinerezisa i produžetak roka trajanja zbog sposobnosti vezivanja vode, stabilizacija hrane sa visokim sadržajem masti i emulzija zbog svoje sposobnosti vezivanja ulja, formiranje gelova, ugušćivanje (povećanje viskoziteta), zamena masnoće, sprečavanje lepljenja i zgrudvavanja, kao i generalno poboljšanje teksturnih i senzorskih svojstava hrane (Elleuch i sar., 2011; O'Shea i sar., 2012; Yangilar, 2013).

Prehrambena vlakna iz voća i povrća takođe predstavljaju i nosače drugih materija koje imaju potencijalnu biološku aktivnost, kao što su vitamini, karotenoidi i polifenoli (Laufenberg i sar., 2003). Prehrambena vlakna izolovana iz pokožice paradajza bogata su antioksidantima, od kojih dominiraju likopen, rutin i hlorogenska kiselina, kao i mineralima kao što su kalijum, magnezijum i kalcijum, pri čemu imaju nizak sadržaj natrijuma, gvožđa i cinka (Navarro-González i sar., 2011). Ovaj odnos natrijuma i kalijuma je izuzetno povoljan, s obzirom na to da je opšte poznato da hrana bogata kalijumom, a siromašna natrijumom, ima zaštitno dejstvo protiv kardiovaskularnih bolesti. Dobro je poznato da je pokožica ploda paradajza bogatija likopenom od pulpe (Al-Wandawi i sar., 1985). Pored toga, prethodna istraživanja su pokazala da pokožica i seme sadrže znatno veće količine fenolnih jedinjenja od pulpe (George i sar., 2004; Toor i Savage 2005; Chandra i Ramalingam, 2011). Rezultati istraživanja koje su sproveli Kalogeropoulos i sar. (2012) ukazuju da je sadržaj β -karotena, tokoferola, sterola, terpena i flavonoida izračunat na suhu materiju veći u tropu nego u celom plodu paradajza.

2.2.2. Pojam funkcionalne hrane i značaj prehrambenih vlakana, karotenoida i fenolnih jedinjenja za prevenciju hroničnih bolesti

Funkcionalna hrana je bilo koja cela, pojačana, obogaćena ili poboljšana hrana koja, pored zadovoljenja energetske potrebe i unosa neophodnih nutrijenata (na primer, vitamina i minerala), obezbeđuje prevenciju bolesti vezanih za ishranu, kao i unapređenje fizičke sposobnosti i mentalnog zdravlja pojedinca (Hasler, 2002; Diplock i sar., 1998; Gibson i Williams, 2000). Koncept funkcionalne hrane razvijen je prvi put u Japanu 80-ih godina prošlog veka, kada je, suočeno sa povećanim troškovima zdravstvene zaštite, Ministarstvo zdravlja i socijalne zaštite pokrenulo regulatorni sistem koji bi odobrio određene namirnice sa dokumentovanim povoljnim dejstvom na ljudsko zdravlje, u nadi da će se time poboljšati zdravlje ostarelog stanovništva Japana. Ove namirnice, koje imaju pravo da nose poseban pečat, sada su prepoznate kao hrana za specifičnu zdravstvenu upotrebu (FOSHU). Nasuprot tome, zakonodavstvo Evropske unije još ne prepoznaje funkcionalnu hranu kao posebnu kategoriju namirnica (Hasler, 2002; Hartmann i Meisel, 2007; Gibson i Williams, 2000). Međutim, regulativa Evropske komisije broj 1924/2006 (Regulation EC, 2006) izlaže detaljno koje nutritivne i zdravstvene izjave smeju da nose prehrambeni proizvodi, kao i pod kojim uslovima, a ova regulativa je usvojena kod nas kao deo Pravilnika o deklarisanju i označavanju upakovanih namirnica (Sl. glasnik RS, 85/2013).

Sa aspekta prerade hrane, razvoj funkcionalnih prehrambenih proizvoda često zahteva povećan stepen složenosti i praćenja proizvodnog procesa. Stoga postoji nekoliko tehnoloških izazova koje treba prevazići da bi se proizveo funkcionalni prehrambeni proizvod (Gibson i Williams, 2000):

- *Kreiranje novih komponenata hrane* iz tradicionalnih i novih sirovina koje dodaju ili povećavaju funkcionalnost (na primer: upotreba genetski modifikovanih organizama ili nedovoljno iskorišćenih prirodnih resursa, kao što su alge, ili proizvodnja hrane u bioreaktorima).
- *Optimizacija sadržaja funkcionalnih komponenata* u sirovini i gotovom proizvodu u cilju obezbeđivanja maksimalnog očuvanja komponenata ili povećanja njihove biološke dostupnosti (na primer: upotreba pakovanja u modifikovanoj ili kontrolisanoj atmosferi, prerada pod visokim hidrostatičkim pritiskom, korišćenje pulsnih električnih polja visokog intenziteta ili ultrazvuka).
- *Efikasno monitoring* količine i funkcionalnosti komponenti u sirovini i gotovom proizvodu tokom celog lanca ishrane (na primer: praćenje viabilnosti mikroorganizama u probiotskim proizvodima).

S obzirom na to da su prehrambena vlakna, karotenoidi i fenolna jedinjenja, prema literaturi, glavni sastojci tropa paradajza sa funkcionalnim dejstvom, u daljem tekstu će se razmotriti njihov značaj za prevenciju hroničnih bolesti.

Uloga prehrambenih vlakana u procesu varenja smatra se najboljim kriterijumom za uspostavljenje njihovog adekvatnog unosa. Stoga, prema mišljenju EFSA (Agostoni, 2010), preporučeni dnevni unos prehrambenih vlakana iznosi 25 g, da bi se obezbedila normalna funkcija creva kod odraslih ljudi. Prehrambena vlakna mogu u nekim proizvodima da zamene proste šećere i masnoću, čime se smanjuje energetska vrednost hrane. Sa druge strane, prehrambena vlakna su nosači materija kao što su vitamini, minerali i antioksidanti, i stoga mogu doprineti njihovom većem unosu (Englyst i Hudson, 1996; Johansson i sar., 2000). Unos prehrambenih vlakana sličan je u mediteranskim i ostalim evropskim državama (oko 20 g po stanovniku), ali je njihovo poreklo različito – voće i povrće su osnovni izvor vlakana u mediteranskim zemljama, dok žitarice dominiraju u ostalim evropskim zemljama (Goñi i Hervert-Hernández, 2011). Žitarice su glavni izvor celuloze, hemiceluloza i lignina u ishrani, dok voće i povrće predstavljaju primarne izvore pektina, biljnih guma i sluzi (Elleuch i sar., 2011).

Prehrambena vlakna prolaze gornji intestinalni trakt i ulaze u creva u neizmenjenom obliku (Agostoni, 2010). Nerastvorljiva i rastvorljiva vlakna imaju različite uloge u prevenciji bolesti; nerastvorljiva vlakna regulišu rad creva i apsorpciju vode (Rodríguez i sar., 2006; Yangilar, 2013). Rastvorljiva vlakna, koja u vodi grade viskozne rastvore, mogu da modifikuju nivo glukoze u krvi nakon jela smanjenjem svarljivosti i apsorpcije ugljenih hidrata sa visokim glikemijskim indeksom. Pored toga, rastvorljiva vlakna mogu da smanje i nivo ukupnog i LDL holesterola u krvi uticajem na digestiju i apsorpciju holesterola i žučnih kiselina (Agostoni, 2010). Zbog prethodno navedenog, prehrambena vlakna mogu da utiču na smanjenje rizika od oboljevanja od nekih hroničnih bolesti, kao što su kardiovaskularne bolesti, gojaznost, dijabetes i različite vrste kancera (Alvarado i sar., 2001; Rodríguez i sar., 2006; Elleuch i sar., 2011).

Voće i povrće predstavlja primarni izvor pektina, rastvorljivih prehrambenih vlakana, u ishrani. Ova jedinjenja mogu da poboljšaju zdravlje sniženjem nivoa glukoze i holesterola u krvi i odlaganjem pražnjenja creva (Yangilar, 2013; O'Shea i sar., 2012). Pektin, poput nekih drugih prehrambenih vlakana (inulin), podleže fermentaciji pod dejstvom crevnih bakterija kao što su *Bifidobacterium* i *Lactobacillus*, zbog čega se može smatrati prebiotikom (Cuervo i sar., 2014).

Tokom poslednjih decenija, oksidativni stres se smatra jednim od faktora povezanih sa povećanim rizikom od hroničnih bolesti (različiti tumori, ateroskleroza i neurološke bolesti, uključujući Alchajmerovu bolest) (Ferrerres i sar., 2010; Chandrasekara i Shahidi, 2011; Wang i sar., 2011a). Reaktivne kiseonične vrste (Reactive Oxygen Species – ROS) predstavljaju najznačajnije slobodne radikale koji nastaju u živim sistemima tokom normalne metaboličke aktivnosti. Glavni radikali pronađeni u biološkim sistemima su superoksid-anjon ($O_2^{\bullet-}$), hidrosil radikal (OH^{\bullet}), peroksil radikal (ROO^{\bullet}) i azot (II)-oksid radikal (NO^{\bullet}) (Wootton-Beard i Ryan, 2011; Wang i sar., 2011a; Gülçin, 2012). Superoksid-anjon i azot (II)-oksid mogu da formiraju peroksininitrit ($ONOO^-$), za koji je dokazano da je visoko citotoksičan agens (Bor i sar., 2006; Ferreres i sar., 2010). U fiziološkim koncentracijama, ROS imaju povoljno dejstvo

jer se koriste u imunom sistemu za odbranu od stranih agenasa ili u redoks signalnim putevima. Međutim, pri višim koncentracijama usled svoje visoke reaktivnosti mogu da prouzrokuju oštećenje ćelija, reagujući sa važnim biomolekulima, kao što su lipidi, proteini i DNK (Wang i sar., 2011a; Gülçin, 2012; Albishi i sar., 2013). Oštećenje DNK može da dovede do raznih mutacija, a viši nivoi DNK lezija prouzrokovani oksidativnim stresom otkriveni su u različitim ćelijama tumora (Wang i sar., 2011a; Gülçin, 2012). Pretpostavlja se da oksidacija lipoproteina niske gustine (LDL) može da igra ključnu ulogu u nastajanju ateroskleroze (Willcox i sar., 2003; Wang i sar., 2011b; Abete i sar., 2013).

Antioksidativna aktivnost paradajza potvrđena je u brojnim studijama, primenom različitih testova, kao što su DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil), ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolin-6 sulfonska kiselina)), ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity – kapacitet apsorpcije kiseoničnih radikala), FRAP (Ferric Ion Reducing Antioxidant Power - antioksidativna moć redukcije jona gvožđa) i MDA-TBA (malondialdehid-tiobarbiturna kiselina) (Martinez-Valverde i sar., 2002; Ou i sar., 2002; George i sar., 2004; Toor i Savage 2005; Capanoglu i sar., 2008; Moon i Shibamoto, 2009; Chandra i Ramalingam, 2011; Li i sar., 2012; Pinela i sar., 2012; Kaur i sar., 2013).

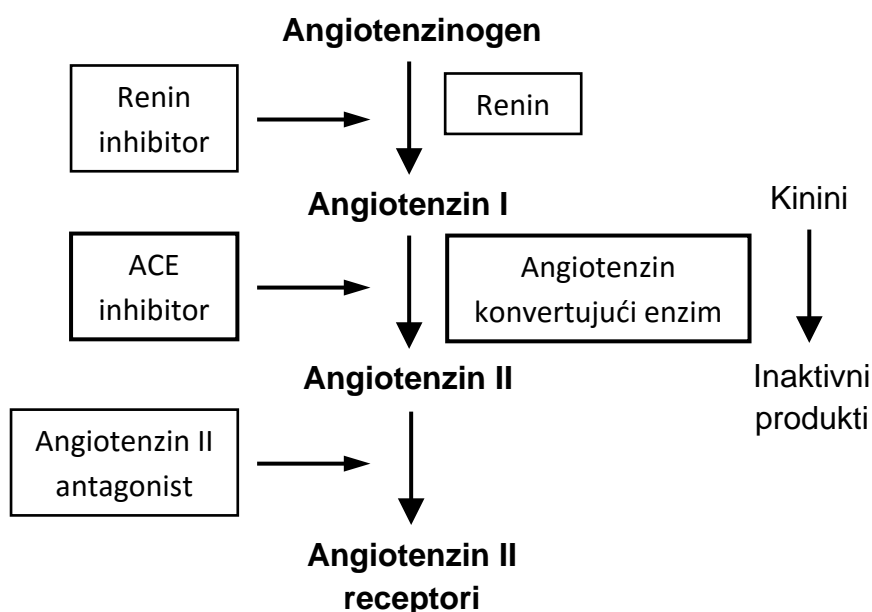
Likopen je dominantan karotenoid u ljudskoj plazmi nakon konzumiranja paradajza ili njegovih proizvoda (Agarwal i Rao, 2000, Hadley i sar., 2003). Mnoge kliničke studije su povezale visok unos paradajza i visoke nivoe likopena u tkivima sa smanjenim rizikom od oboljevanja od nekoliko tipova kancera, posebno kancera prostate (Giovannucci i sar., 2002; Canene-Adams i sar., 2005). Antiproliferativna aktivnost paradajza dokazana je u nekoliko *in vitro* testova na različitim ćelijskim linijama tumora, kao što su tumor prostate, pluća, dojke i grlića materice (Boivin i sar., 2009; Choi i sar., 2011; Četković i sar., 2012). Nekoliko epidemioloških studija pokazalo je da su povećani nivoi likopena u krvnoj plazmi povezani sa smanjenim rizikom od razvoja kardiovaskularnih bolesti, a naročito sa sniženim nivoima LDL holesterola u krvi (Ried i Fakler, 2011; Böhm, 2012). Međutim, konzumiranje samo preparata likopena nije pokazalo ista povoljna dejstva kao konzumiranje svežeg paradajza ili proizvoda od paradajza (Basu i Imhran, 2007).

Paradajz pored karotenoida sadrži još jednu veliku grupu antioksidanata – fenolna jedinjenja, koja imaju zaštitnu ulogu protiv nekoliko hroničnih bolesti kao što su kancer, kardiovaskularne bolesti, dijabetes i Alchajmerova bolest (Soto-Vaca i sar. 2012). Pretpostavlja se da flavonoidi, posebno kvercetin, pružaju zaštitu protiv kardiovaskularnih bolesti i razvoja kancera, dok hidroksicinamati inhibiraju oksidaciju LDL-a (Meyer i sar., 1998; Erlund, 2004). Svega nekoliko studija razmatra sinergističko dejstvo fenolnih jedinjenja na bioaktivnost likopena (Shen i sar., 2007).

Povoljno dejstvo fenolnih jedinjenja na ljudsko zdravlje ne vezuje se samo za njihovu antioksidativnu aktivnost, već i za njihovu sposobnost da inhibiraju enzime koji su povezani sa nastankom hroničnih bolesti, kao što su dijabetes, kardiovaskularne i neurološke degenerativne bolesti. Odavno je poznato da fenolna jedinjenja, posebno tanini, mogu da smanje svarljivost proteina formiranjem nerastvorljivih kompleksa sa njima. Istraživanja su

pokazala da fenolna jedinjenja ne smanjuju biološku raspoloživost proteina u ishrani samo direktnom precipitacijom, već i inhibicijom digestivnih enzima (Balasundram i sar., 2006). Mnogi ekstrakti bogati fenolnim jedinjenjima su pokazali *in vitro* inhibitorno dejstvo na digestivne enzime koji imaju ključnu ulogu u nastanku dijabetesa tipa 2 (α -amilazu i α -glukozidazu) (Kwon i sar., 2008; Ranilla i sar., 2010; Ademiluyi i Oboh, 2013). Prethodno navedeni ekstrakti bogati fenolnim jedinjenjima pokazali su inhibitorno dejstvo na još jedan enzim povezan sa hroničnim bolestima – angiotenzin konvertujući enzim (ACE).

Angiotenzin I-konvertujući enzim (EC 3.4.15.1) je jedan od glavnih regulatora krvnog pritiska (Hernández-Ledesma i sar. 2011). ACE je dipeptidilpeptidaza koja sadrži cink u svojoj strukturi, i deluje na dva sistema u telu: renin-angiotenzin (RAS) i kinin-kalikrein (slika 2.2.) (Hernández-Ledesma i sar., 2003). ACE hidrolizuje decapeptid angiotenzin I u oktapeptid angiotenzin II u kapilarima pluća. Angiotenzin II je snažan vazokonstriktor i povećava sekreciju aldosterona, koji prouzrokuje reapsorpciju vode i soli u bubrezima. S druge strane, ACE inaktivira vazodilator bradikinin, deo kinin-kalikrein sistema (Chen i sar., 2009; Hernández-Ledesma i sar., 2011). Inhibicija ACE vodi do sniženja produkcije angiotenzina II i povećanja količine bradikina, snižavajući time krvni pritisak (Chen i sar., 2009). Različiti sintetički ACE inhibitori, kao što su kaptopril i enalapril, imaju široku upotrebu u lečenju hipertenzije (Hernández-Ledesma i sar., 2011). Stoga bi upotreba prirodnih ACE inhibitora mogla da dovede do smanjenja broja obolelih od hipertenzije, koji iznosi do jedne trećine populacije u razvijenim zemljama (Kearney i sar., 2005).



Slika 2.2. Šemaski prikaz sistema renin-angiotenzin (RAS) (preuzeto i prilagođeno iz Rahuel i sar., 2000)

Mnoga fenolna jedinjenja, kao i ekstrakti koji su njima bogati, pokazuju izvesnu ACE inhibitornu aktivnost (Al Shukor i sar. 2013; Bhullar i sar., 2014). Među fenolnim jedinjenjima, kafena kiselina je pokazala snažno antihipertenzivno dejstvo kako u *in vitro* (Actis-Goretta i sar. 2006), tako i u *in vivo* modelima (Bhullar i sar., 2014). U radu Bhullar i sar. (2014), od svih ispitanih fenolnih jedinjenja, kvercetin je pokazao najsnažnije ACE inhibitorno dejstvo, blisko kaptoprilu, dok je hlorogenska kiselina takođe pokazala snažan inhibitorni efekat. Studije koje su publikovali Actis-Goretta i sar. (2003, 2006) pokazale su da procijanidini (dimeri i heksameri), epigalokatehin i flavan-3-oli takođe imaju ACE inhibitorno dejstvo koje je u korelaciji sa brojem podjedinica flavanola koje čine procijanidin.

2.3. Reološka svojstva proizvoda od paradajza i želiranih proizvoda

Reološka svojstva prehrambenih proizvoda predstavljaju jedan od najvažnijih pokazatelja njihovog kvaliteta. Ona pre svega utiču na procesne parametre u svim tehnološkim operacijama: na mehaničke operacije, pogotovo transport fluida; na brzinu prenosa toplote tokom toplotnih tretmana; na prenos mase tokom sušenja, fermentacije i separacije. Reološka svojstva hrane utiču i na teksturu hrane, a samim tim i na prihvatljivost prehrambenih proizvoda od strane potrošača. Na teksturu utiču i drugi faktori, kao što su prisustvo čestica, lomljivost i otpuštanje vlage, koji ne spadaju u svojstva proticanja. Prehrambeni proizvodi najčešće predstavljaju veoma heterogene, kompleksne reološke sisteme, ali se njihovo ponašanje može opisati na sličan način kao kod model sistema suspenzija, emulzija, rastvora, rastopa, gelova i pena (Stading, www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-197-20-00.pdf).

Za ispitivanje reoloških svojstava prehrambenih proizvoda veoma je bitno kakvim brzinama smicanja su izloženi tokom prerade, punjenja u ambalažu i konzumiranja. Brzine smicanja koje se sreću prilikom tih operacija su prikazane u tabeli 2.3 (Steffe, 1996). Stoga, da bi se stekao potpuni uvid u reološko ponašanje nekog prehrambenog proizvoda, on treba da se ispita pri različitim brzinama smicanja, pri čemu se dobija kriva proticanja, iz koje se primenom različitih matematičkih modela mogu utvrditi svojstva proticanja.

Viskoelastična svojstva prehrambenih proizvoda veoma su važna za karakterizaciju njihove strukture, jer omogućavaju da se uspostavi veza između reoloških svojstva, mikrostrukture i ponašanja hrane tokom prerade. Ona se ispituju dinamičkim oscilatornim testovima u linearnoj viskoelastičnoj oblasti, gde primenjeno naprezanje dovodi do proporcionalne elastične deformacije (Schramm, 2000; Gallegos i sar., 2004; Đaković, 2006).

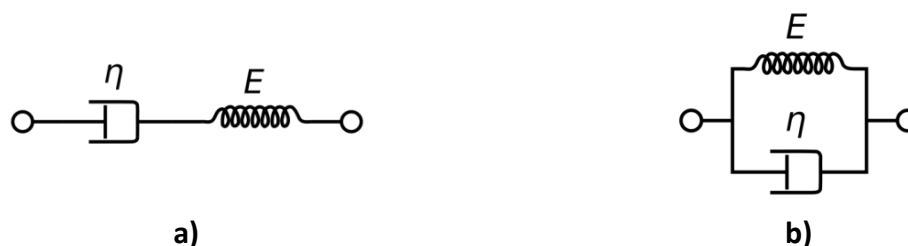
Tabela 2.3. Brzine smicanja koje se sreću pri preradi i konzumiranju hrane

Operacija	Brzina smicanja $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Primena
Sedimentacija	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³	Začini u prelivima za salate
Ekstrudiranje	10 ⁰ – 10 ³	Hrana za životinje, žitarice, testenina, snek proizvodi
Laminiranje	10 ¹ – 10 ²	Razvijanje testa
Sipanje iz boce	10 ¹ – 10 ²	Konzumiranje hrane
Žvakanje i gutanje	10 ¹ – 10 ²	Konzumiranje hrane
Prevlačenje i prelivanje	10 ¹ – 10 ²	Konditorski proizvodi
Mešanje	10 ¹ – 10 ³	Prerada hrane
Proticanje kroz cev	10 ⁰ – 10 ³	Prerada hrane
Raspršivanje	10 ³ – 10 ⁵	Sušenje raspršivanjem (<i>spray drying</i>)

Viskoelastično ponašanje realnih sistema može da se prikaže pomoću modela sačinjenih od osnovnih elemenata, koji prikazuju ponašanje idealnih tela (idealno viskozno i idealno elastično tela). Elastične osobine materijala mogu da se prikažu ponašanjem elastične opruge – deformiše se pod dejstvom sile, a posle njenog prestanka trenutno zauzima prvobitan oblik (zadovoljava Hooke-ov zakon elastičnosti). Viskozno ponašanje materijala može da se prikaže ponašanjem klipa u cilindru napunjenom viskoznom tečnošću (koja pokazuje njutnovsko proticanje). Ako se klip izvlači konstantnim naponom, on će se u cilindru pomerati sve dok primenjeni napon traje, pri čemu je unutrašnji otpor kretanju klipa veći što je veći viskozitet tečnosti u cilindru. Kad prestane dejstvo napona klipa, on ostaje u položaju u kom se nalazio u trenutku prestanka spoljnog naprezanja (Schramm, 2000; Đaković, 2006). Povezivanjem ovih osnovnih elemenata mogu se objasniti viskoelastična svojstva realnih tela, koja niti su idealno elastična, niti idealno viskozna. Od model sistema koji se koriste za opis viskoelastičnih svojstava realnih tela najčešće se koriste osnovni model sistemi – Maxwell-ov i Kelvin-Voigt-ov model (Schramm, 2000).

Maxwell-ov sistem sastoji se od redno povezane opruge i cilindra sa tečnošću u koju je uronjen klip (slika 2.3.a). Pri dejstvu napona, opruga se isteže, a klip se pomera u cilindru. Po prestanku dejstva spoljne sile, opruga se trenutno vraća u prvobitan položaj, dok se klip ne vraća (Đaković, 2006). Time je prikazana osobina viskoelastičnog tela da delimično biva trajno deformisano, a delimično se vraća u prvobitno stanje. Ovaj sistem je najpogodniji za opis viskoelastičnih tečnih tela (Schramm, 2000).

Nasuprot Maxwell-ovom sistemu, Kelvin-Voigt-ov model sistem se sastoji od paralelno povezane opruge i cilindra sa tečnošću u koju je uronjen klip (slika 2.3.b). Ovo telo, pod dejstvom konstantnog naprezanja, deformiše se do izvesne granice. Nakon prestanka dejstva, telo se u potpunosti vraća u prvobitno stanje, ali je ovo vraćanje usporeno, zahteva izvesno vreme i utrošak energije (Đaković, 2006). Ovaj sistem je najpogodniji za opis viskoelastičnih čvrstih tela (Schramm, 2000).



Slika 2.3. Šematski prikaz Maxwell-ovog (a) i Kelvin-Voigt-ovog (b) model sistema; η – viskozitet njutnovske tečnosti, E – modul elastičnosti opruge

Naponski odgovor viskoelastičnog uzorka može da bude prikazan kompleksnim modulom smicanja G^* (Pa) i razložen u dve komponente: jedna komponenta je elastična i naziva se modul elastičnosti (G'), a druga je viskozna i naziva se modul viskoznosti (G'') tako da je (Schramm, 2000; Đaković, 2006):

$$G^* = G' + iG'' \quad (1)$$

gde je $i = \sqrt{-1}$ imaginarna jedinica, a G' i G'' su u vezi sa faznim uglom δ . jer je faktor gubitka $\tan \delta = G''/G'$. Fazni ugao se nalazi u opsegu $0^\circ < \delta < 90^\circ$, pri čemu kod idealno elastičnog tela iznosi 0° , odnosno svaki primenjeni napon trenutno izaziva deformaciju. Kod idealno viskoznih tela fazni ugao je 90° , odnosno, napon i deformacija nisu u fazi, jer se sva uložena energija pretvara u toplotu (rasipanje toplote) (Sharoba i sar., 2005; Đaković, 2006).

2.3.1. Strukturna i reološka svojstva proizvoda od paradajza

Pored agronomskih (sorta, zrelost itd.) i procesnih (toplotni tretman, pasiranje, skladištenje itd.) parametara, razlike u reološkom ponašanju proizvoda od paradajza su posledica njihove specifične strukture. Struktura proizvoda od paradajza je veoma složena i može se predstaviti kao suspenzija čestica u koloidnom serumu (Moelants i sar., 2014a). Suspendovane čestice uključuju agregirane ili dezintegrisane ćelije i materijal ćelijskog zida, kao što su celuloza, lignin, hemiceluloze i pektinske materije nerastvorljive u vodi, dok se kontinualna faza (koloidni serum) sastoji uglavnom od vode, pektina i drugih komponenti iz paradajza rastvorljivih u vodi, kao što su šećeri, organske kiseline i soli (Tiziani i Vodovotz, 2005; Bayod i sar., 2007; Moelants i sar., 2014a). Stoga se proizvodi dobijeni industrijskom preradom paradajza, kao reološki sistemi, mogu uprošćeno posmatrati kao koncentrovana biljna suspenzija. Koncentrovane biljne suspenzije odlikuju neka svojstva drugačija od reoloških model sistema (Gallegos i sar., 2004), poput:

- Čvrste čestice u suspenzijama hrane nisu jednostavnih oblika;
- Čestice su fleksibilne i imaju različite raspodele veličine;

- Hidrirane su i nalaze se u fizičkoj i hemijskoj ravnoteži sa kontinualnom fazom;
- Serum je vodeni rastvor, a ne čista susptanca.

Sve gore pomenute karakteristike ukazuju da u ovim sistemima dolazi do značajnih interakcija između čestica, što vodi do različitog ponašanja tokom proticanja. Pored toga, količina i raspodela veličine nerastvorljivih čvrstih čestica u suspenzijama hrane biljnog porekla zavise donekle i od veličine otvora na rešetki pasirke (Gallegos i sar., 2004). Zbog svega navedenog, na reološka svojstva proizvoda od paradajza utiču i svojstva čestica (dispergovana faza) i svojstva seruma (kontinualna faza) (Anthon i sar., 2008; Moelants i sar., 2013b). Zato se, da bi se razumela uloga i dispegovane i kontinualne faze, čestice moraju razdvojiti centrifugiranjem i njihove karakteristike proučavati odvojeno. Svojstva čestica koja utiču na reologiju biljnih suspenzija obuhvataju njihov udeo, raspodelu veličine, oblik, deformabilnost i sile između čestica (Bayod i sar., 2007; Lopez-Sanchez i sar., 2011; Moelants i sar., 2013a). Svojstva seruma koja su najbitnija za reologiju proizvoda su količina i karakteristike rastvorenog pektina (Anthon i sar., 2008; Moelants i sar., 2013b).

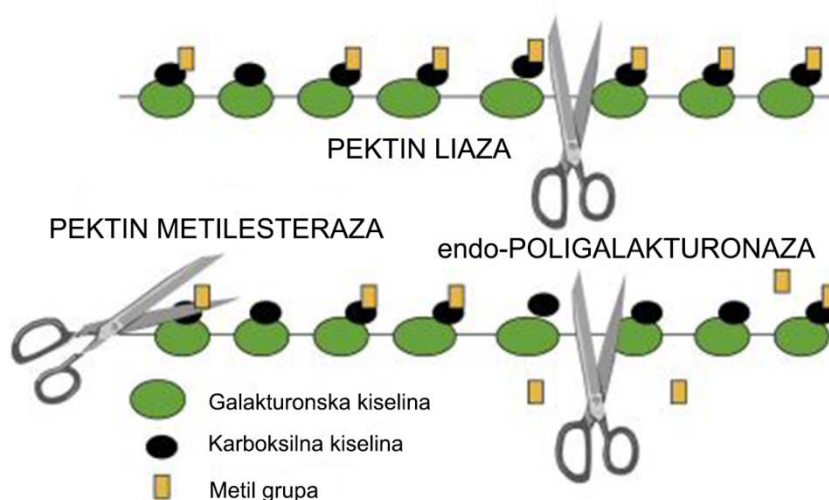
Pektinske materije predstavljaju grupu kompleksnih polisaharida biljnog porekla, koji se nalaze u primarnim ćelijskim zidovima i središnjoj lameli biljnih ćelija, čineći oko jedne trećine suve materije ćelije (Cuervo i sar., 2014). To je heteropolisaharid sa linearnom ili razgranatom strukturom, pri čemu osnovni linearni molekularni lanac čini D-galakturonska kiselina i njen metil ester povezani α -1,4 vezama. Molekuli pektina se razlikuju po svojoj dužini, odnosno po stepenu polimerizacije i molekulskoj masi (polidisperzni su) (Prasanna i sar., 2007; González-Ayón i sar., 2014).

Prema rastvorljivosti, pektinske materije mogu se podeliti na tri frakcije: protopektin, pektininske kiseline i pektinske kiseline (Vračar, 2001; Đaković, 2006; Prasanna i sar., 2007; González-Ayón i sar., 2014). Protopektin predstavlja frakciju pektinskih materija nerastvorljivu u vodi, visoke molekulske mase, koja se konvertuje tokom sazrevanja, skladištenja i prerade u rastvorljive poliuronide, a rastvorljiva je u alkalnim rastvorima. Pektinska kiselina predstavlja poli- α -D-(1,4)-galakturonsku kiselinu (poligalakturonsku kiselinu, PGA) i rastvorljiva je u rastvoru amonijum-oksalata. Pektininska kiselina predstavlja delimično metilovanu poligalakturonsku kiselinu, a njena rastvorljivost u vodi zavisi od stepena metilacije (Vračar, 2001; Đaković, 2006; González-Ayón i sar., 2014). Pektin predstavlja frakciju pektininske kiseline rastvorljivu u vodi, sa molekulskim masama 150.000-300.000 (Tepić, 2000). Tokom sazrevanja paradajza dolazi do solubilizacije i depolimerizacije pektinskih materija, pri čemu se pretpostavlja da do solubilizacije dolazi usled raskidanja veza kojima su umreženi molekuli pektina, gubitka galaktozil ostataka ili drugih neutralnih šećera iz bočnih lanaca (Goulao i Oliveira, 2008).

Teksturna i reološka svojstva svežeg voća i povrća, kao i njihovih proizvoda, zavise velikim delom od sadržaja i sastava pektinskih materija. S obzirom da tokom sazrevanja voća i povrća dolazi do promena u sastavu pektinskih materija usled dejstva pektolitičkih enzima, posleberbeno rukovanje ima veliki uticaj na teksturna svojstva. Tokom prerade voća i povrća, najveći uticaj na pektinske materije imaju tehnološke operacije koje uključuju povišene

temperature i pritiske jer mogu da dovedu do inaktivacije pektolitičkih enzima. Time se mogu kontrolisati reološka svojstva proizvoda tipa kaša i koncentrata (Duvetter i sar., 2009; Sila i sar., 2009).

Glavni enzimi koji katalizuju reakcije razgradnje pektina su poligalakturonaza (PG), pektin metilesteraza (PME) i pektin liaza. Poligalakturonaza katališe hidrolizu α -1,4-glikozidne veze između ostataka galakturonske kiseline u pektinskoj kiselini. Prema načinu delovanja postoji egzo-poligalakturonaza (egzo-poli-(1,4- α -D-galakturonid)-galakturonohidrolaza, EC 3.2.1.67) i endo-poligalakturonaza (endo-poli-(1,4- α -D-galakturonid)-glikanohidrolaza, EC 3.2.1.15). Egzo-poligalakturonaza katalizuje hidrolizu glikozidnih veza između deesterifikovanih galakturonana sa neredukujućeg kraja, što dovodi do oslobađanja galakturonske kiseline kao glavnog reakcionog produkta, ali i do sporog smanjenja viskoziteta. Endo-poligalakturonaza nasumično katalizuje reakciju depolimerizacije pektinske kiseline, što dovodi do naglog smanjenja viskoziteta. Brzina hidrolize oba enzima smanjuje se sa smanjenjem dužine lanca. Pektin metilesteraza (pektin pektilhidrolaza, EC 3.1.1.11) katalizuje hidrolizu metil ester grupa pektininske kiseline. Pektin liaza (EC 4.2.2.10) katalizuje razgradnju pektina mehanizmom β -eliminacije (Prasanna i sar., 2007; Goulao i Oliveira, 2008; Duvetter i sar., 2009). Mehanizam dejstva glavnih pektolitičkih enzima je prikazan na slici 2.4. (wineland.archive.shapesift.co.za).



Slika 2.4. Mehanizam dejstva glavnih pektolitičkih enzima (preuzeto sa wineland.archive.shapesift.co.za)

U plodu paradajza, poligalakturonaza je glavni enzim koji katališe reakciju razgradnje poliuronida u ćelijskom zidu (Bayindirli, 2010; Alexander i Grierson, 2002). Dejstvo poligalakturonaze dovodi do sniženja viskoziteta soka od paradajza (Anthon i sar., 2002). Pektinske supstance imaju glavni uticaj na kvalitet, stabilnost i viskozitet kečapa od paradajza (Sharoba i sar., 2005). Anthon i sar. (2002) i Goodman i sar. (2002) navode da se za

proizvodnju soka paradajza mogu koristiti dva tehnološka postupka; prvi je takozvani “*hot-break*” proces, tokom kog se sok paradajza naglo zagreva na temperaturu od 95°C odmah nakon homogenizacije, što dovodi do brze inaktivacije enzima koji smanjuju viskozitet, prevashodno PG. Tokom takozvanog “*cold-break*” procesa homogenizovani paradajz se zagreva samo do 60°C, pri čemu se dobijaju proizvodi sa smanjenim viskozitetom, prirodnijom bojom i svežijom aromom.

Generalno, koncentrat paradajza pokazuje nenjutnovsko proticanje sa izraženim prinosnim naponom, pseudoplastično i vremenski zavisno proticanje (Bayod i Tornberg, 2011). Stoga je prividni viskozitet jedan od glavnih atributa kvaliteta koncentrata paradajza. Na njega utiče nekoliko faktora: sorta i zrelost paradajza, sadržaj suve materije rastvorljive i nerastvorljive u vodi, raspodela veličine čestica, oblik čestica i procesni parametri (Gallegos i sar., 2004). Za opisivanje ponašanja koncentrata paradajza tokom proticanja u literaturi su korišćeni različiti empirijski modeli, najčešće stepeni zakon, koji zadovoljava potrebe dizajna tehnoloških procesa (Gallegos i sar., 2004). Pored ovog modela, dosta su korišćeni i modeli koji uključuju prinosni napon kao parametar za fitovanje krive proticanja, kao što su Herschel-Bulkley-jev (Sharma i sar., 1996; Koocheki i sar., 2009; Moelants i sar., 2014a) i Casson-ov model (Gallegos i sar., 2004).

U literaturi se može naći veliki broj radova koji se bave povezivanjem parametara vezanih za svojstva proticanja (prinosni napon, prividni viskozitet i parametri stepenog zakona) sa koncentracijom i veličinom čvrstih čestica, s jedne strane, i sa procesnim parametrima, kao što su temperatura prerade, veličina otvora na pasirki, koncentrovanje i homogenizacija kod proizvodnje soka i koncentrata od paradajza, s druge strane (Fito i sar., 1983; Yoo i Rao, 1996; Den Ouden i Van Vliet, 1997; Den Ouden i Van Vliet, 2002; Goodman i sar., 2002; Sánchez i sar., 2002; Gallegos i sar., 2004; Bayod i Tornberg, 2011; Moelants i sar., 2014a).

Prinosni napon prema Sharma i sar. (1996) i Moelants i sar. (2014a) pokazuje eksponencijalnu zavisnost od udela čestica nerastvorljivih u vodi. Prividni viskozitet, prema Den Ouden i Van Vliet (2002), ne zavisi samo od sadržaja rastvorljive suve materije u suspenziji (što je prethodno utvrđeno u radu Fito i sar. iz 1983), nego i od sadržaja rastvorljive suve materije koncentrata od kog je suspenzija napravljena. Oni su uočili da vrednost prividnog viskoziteta suspenzije napravljene od koncentrata paradajza (30°Brix) predstavlja samo 35% od vrednosti prividnog viskoziteta suspenzije napravljene od soka paradajza (4.9°Brix), pri čemu su obe suspenzije imale isti sadržaj suve materije. Međutim, homogenizacijom suspenzije proizvedene od koncentrata paradajza ova razlika u prividnom viskozitetu se može smanjiti na samo 10-15% (Den Ouden i Van Vliet, 2002). Pretpostavlja se da je mikroskopska fraktura celulozne mikrofibrilarne mreže sastavljene od delova ćelijskog zida jedan od uzroka manjeg viskoziteta kod suspenzija dobijenih iz koncentrata paradajza. Do ove frakture verovatno dolazi usled kompresije ćelija tokom koncentrovanja soka. Kod uzoraka dobijenih rablaživanjem koncentrata paradajza (30°Brix), separacija seruma je bila izraženija, ukazujući na kompresiju celulozne mikrofibrilarne mreže pod dejstvom gravitacione sile (Den Ouden i Van Vliet, 2002). Što se tiče parametara krive proticanja

dobijenih primenom Herschel-Bulkley-jev modela, Moelants i sar. (2014a) su uočili veće odstupanje od njutnovskog proticanja i više vrednosti indeksa konzistencije za veće koncentracije čestica u suspenziji paradajza.

Razmatrajući uticaj raspodele veličine čestica, najveći prinosni napon i prividni viskozitet izmereni su kod frakcija prečnika 90-125 i 125-180 μm dobijenih vlažnim prosejavanjem koncentrata paradajza sa istim sadržajem suve materije i pH vrednošću (Den Ouden i Van Vliet, 1997). U ovom istraživanju, takođe je uočeno da su mnoge čestice znatno veće (2-3 puta) od prečnika pora kroz koje su prošle tokom vlažnog prosejavanja, ukazujući na veliku deformabilnost ćelijskog zida paradajza. Fito i sar. (1983) izmerili su indeks konzistencije i stepen odstupanja od njutnovskog proticanja za koncentrate paradajza proizvedene „*hot-break*“ i „*cold-break*“ postupkom i utvrdili da su vrednosti oba parametra bile veće kod koncentrata proizvedenih „*hot break*“ postupkom.

Mnogo manje istraživanja sprovedeno je u vezi sa određivanjem linearnih viskoelastičnih svojstava proizvoda od paradajza, koja su veoma važna za predviđanje proticanja ovih proizvoda preko razvoja prigodnih nelinearnih modela viskoelastičnosti (Gallegos i sar., 2004). Linearno viskoelastično ponašanje koncentrata paradajza slično je ponašanju drugih koncentrovanih suspenzija biljnog porekla. Koncentrovane proizvode od paradajza odlikuju vrednosti modula elastičnosti (G') veće od vrednosti modula viskoznosti (G'') u celom opsegu frekvencija, pri čemu je trend porasta njihovih vrednosti uvek sličan. Na osnovu toga, ovi se proizvodi mogu klasifikovati kao slabi geli (Sánchez i sar., 2002; Lopez-Sanchez i sar., 2011).

Prethodna istraživanja pokazala su da povećanje udela čestica vodi do povećanja vrednosti modula elastičnosti (Yoo i Rao 1996; Bayod i Tornberg, 2011; Moelants i sar. 2013a). Sadržaj rastvorljive suve materije koncentrata paradajza od kog je suspenzija napravljena ima značajan uticaj na vrednost modula elastičnosti – uzorci dobijeni razblaživanjem imaju niže vrednosti G' (Den Ouden i Van Vliet 2002). Međutim, vrednosti $\tan \delta$ bile su približno iste za sve koncentracije, ukazujući da se viskoelastični karakter suspenzije paradajza ne menja, iako dolazi do agregiranja čestica usled koncentrisanja (Den Ouden i Van Vliet 2002). Istraživanje koje su izveli Bayod i Tornberg (2011) ukazuje na to da kod homogenizovanih suspenzija koje sadrže fine čestice, tokom izlaganja smicanju dolazi do agregiranja čestica u flokule, što menja strukturu mreže. Ove flokule imaju tendenciju da se orijentišu u smeru proticanja, smanjujući time viskozitet suspenzija na bazi paradajza. Valencia i sar. (2003) su koristili Wagner-ov, Soskey-Winter-ov i Papanastasiou model za nelinearno viskoelastično modelovanje proizvoda od paradajza i utvrdili da Soskey-Winter-ov model obezbeđuje bolje fitovanje od Wagner-ovog i Papanastasiou modela.

Pored ispitivanja reoloških svojstava suspenzija na bazi soka i koncentrata paradajza, ispitana su i reološka svojstva koncentrata paradajza rekonstituisanog iz liofilizovanog soka u studiji koju su sproveli Barbana i El-Omri (2012). Autori su koristili postupak liofilizacije u cilju izbegavanja toplotnih tretmana i gubitaka važnih nutrijenata i fitohemikalija. Ovo je prva studija takve vrste koja je utvrdila postojanje pozitivne linearne korelacije između indeksa konzistencije i koncentracije rekonstituisanog koncentrata paradajza, kao i pozitivne linearne

korelacije između indeksa konzistencije i inverzne apsolutne temperature ($1/T$) (koja je opisana Arrhenius-ovim modelom). Ovi rezultati ukazuju na sličnost reoloških svojstava rekonstituisanog koncentrata paradajza iz liofiliziranog soka paradajza sa svojstvima koncentrata dobijenog uparavanjem vode.

Kečap je jedan od najpopularnijih proizvoda od paradajza na svetskom tržištu, koji zahteva skromnu opremu i jednostavnu preradu (Alam i sar., 2009; Sharoba i sar., 2005). U procesu proizvodnje kečapa koriste se različiti ugušćivači (skrob, guar guma, ksantan guma, karboksimetilceluloza) da bi vezali vodu, poboljšali konzistenciju i sprečili izdvajanje seruma (Koocheki i sar., 2009; Mert, 2012). Stoga se reološka svojstva kečapa razlikuju od svojstava koncentrata paradajza od kog su proizvedeni, jer u kontinualnoj fazi (koloidnom serumu), osim nativno prisutnih pektina, kečap sadrži rastvorene i dodate hidrokoloide. Reološke karakteristike komercijalnih koncentrata od paradajza korišćenih za proizvodnju kečapa nisu pokazale direktnu korelaciju sa reološkim karakteristikama kečapa. Na osnovu toga se može prepostaviti da su druga svojstva koncentrata od paradajza odgovorna za promene u strukturi koje se dešavaju tokom proizvodnje, kao što je udeo malih i velikih čestica i njihova osetljivost na lomljenje, zajedno sa viskozitetom vodene faze (Bayod i sar., 2008). Struktura kečapa može se pojednostavljeno posmatrati kao koncentrovana disperzija nerastvorljivih materija u vodenom medijumu. Zahvaljujući takvoj strukturi, kečap pokazuje nenjutnovsko, pseudoplastično i vremenski zavisno proticanje sa prinosnim naponom, slično koncentratima paradajza (Sharoba i sar., 2005; Bayod i sar., 2008; Koocheki i sar., 2009; Juszcak i sar., 2013).

Mnogi autori su ispitivali uticaj hidrokoloida, kao što su razni skrobovi (prirodni kukuruzni skrob; hemijski modifikovani krompirov, voskasti kukuruzni i kasavin skrob; fizički modifikovani voskasti kukuruzni i kasavin skrob) i hidrokoloidei (tragakant guma, guar guma, karboksimetil celuloza – CMC, ksantan guma i lokust guma) na reološka svojstva kečapa (Varela i sar., 2003; Sahin i Ozdemir, 2004; Koocheki i sar., 2009; Juszcak i sar., 2013). Dodatak hidrokoloida kečapu povećava njegov prinosni napon i prividni viskozitet u odnosu na kontrolni uzorak bez dodatka hidrokoloida, što je i očekivano. Guar guma je u nekoliko istraživanja imala najveći uticaj na viskozitet i parametre krive proticanja, a za njom slede ksantan guma i CMC, dok se prirodni kukuruzni skrob nalazi na poslednjem mestu po uticaju na prinosni napon (Varela i sar., 2003; Sahin i Ozdemir, 2004; Koocheki i sar., 2009). Dodatak guar i ksantan gume, kako samostalno, tako i u kombinaciji, gotovo potpuno je sprečio sinerezis i uticao je da kečap dobije više ocene za poželjna senzorska svojstva (Varela i sar., 2003). Pored vrste koloida, značajan uticaj na reološka svojstva kečapa imaju i njihove koncentracije (Sahin i Ozdemir, 2004; Koocheki i sar., 2009). Temperatura takođe utiče na reološka svojstva kečapa. Koocheki i sar. (2009) utvrdili su zavisnost između prividnog viskozitet kečapa i temperature koja je uspešno opisana Arrhenius-ovom jednačinom.

Uređaj koji se tradicionalno koristi za kontrolu kvaliteta proizvoda od paradajza u smislu njihove konzistencije je konzistometar po Bostwick-u (Steffe, 1996; Barrett i sar., 1998; Bayod i sar., 2008). Rezultati dobijeni pomoću konzistometra po Bostwick-u nemaju uvek jasnu

korelaciju sa rezultatima dobijenim u fundamentalnim reološkim merenjima i često zavise od veštine osobe koja rukuje uređajem, ali su u nekim istraživanjima pokazali dobru korelaciju sa percepcijom potrošača o konzistenciji/viskozitetu (Bayod i sar., 2008; Claybon i Barringer, 2002b). I pored toga, neki autori (McCarthy i sar., 2008; Anthon i sar., 2008; Juszczak i sar., 2013) su dobili dobru korelaciju sa prividnim viskozitetom i vrednostima parametara krive proticanja dobijenim primenom reometara kod uzoraka kečapa.

2.3.2. Strukturna i reološka svojstva želiranih proizvoda

Želirani proizvodi (džem, marmelada i žele) spadaju u najpopularnije proizvode od voća i okarakterisani su konzistencijom gela, koja se postiže dodatkom određene količine šećera, kiseline i pektina. Sa gledišta želiranja, značajno je da sirovina ima što veću količinu pektina, jer se time obezbeđuje uspješnije želiranje sa dodatkom manje količine pektina (Niketić-Aleksić, 1988). Džem je želirani proizvod dobijen ukuvavanjem celih i delova plodova voća, dok se marmelada proizvodi ukuvavanjem pasiranog voća. U pekmez se, za razliku od gore pomenutih proizvoda, ne dodaje pektin, nego se konzistencija postiže samo ukuvavanjem voća, uz dodatak do 20% šećera (Sl. list SFRJ, 1/79).

Da bi se obezbedilo dobro želiranje, neophodno je poznavanje (Niketić-Aleksić, 1988):

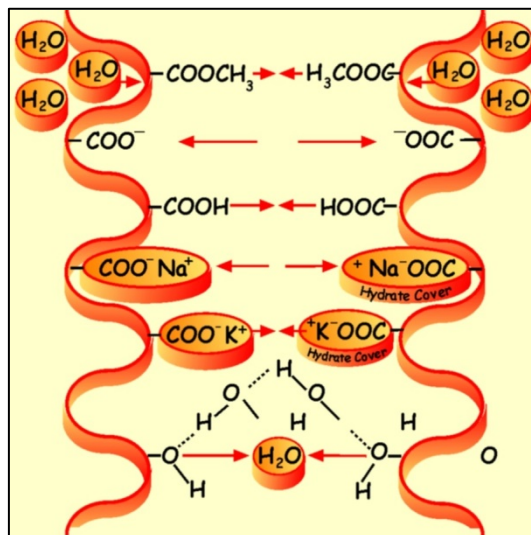
- Hemijskog sastava voća;
- Uslova koji su neophodni za postizanje pravilnog procesa želiranja;
- Sastava i svojstva pektina.

Sadržaj kiselina i šećera su isto tako važne komponente sirovine i gotovog proizvoda. Tri osnovna elementa pravilnog procesa želiranja su: kiselost, prisustvo šećera i određena količina pektina (Tepić, 2000; Niketić-Aleksić, 1988).

Glavna merila kvaliteta pektina su molekulska masa i stepen esterifikacije (DE). Pektini veće molekulske mase bolje želiraju zbog izraženijih koloidnih svojstava u rastvoru. Stepem esterifikacije predstavlja odnos između esterifikovanih i slobodnih karboksilnih grupa u molekulu poligalakturonske kiseline. Prema tome, pektini se dele na viskoesterifikovane (*high methoxyl* – HM) i niskoesterifikovane (*low methoxyl* – LM) pektine (Tepić, 2000; González-Ayón i sar., 2014).

Viskoesterifikovani pektini želiraju pri visokim koncentracijama šećera (>50%). Optimalna pH vrednost za želiranje pektina zavisi od njegovog stepena esterifikacije; brzoželirajući pektini imaju DE=60-75%, tolerantni su prema visokim koncentracijama šećera, a optimalna pH vrednost im je viša (3,1-3,4), jer je manje kiseline potrebno za suzbijanje disocijacije karboksilnih grupa. Sporoželirajući pektini imaju DE=50-60%, slabije podnose visoke koncentracije šećera, a optimalna pH vrednost im je niža (2,8-3,1) (Tepić, 2000; González-Ayón i sar., 2014). Mehanizam želiranja HM pektina je delimična koagulacija, tokom koje ne dolazi do precipitacije, već samo do smanjenja stepena solvatacije. Pri tome,

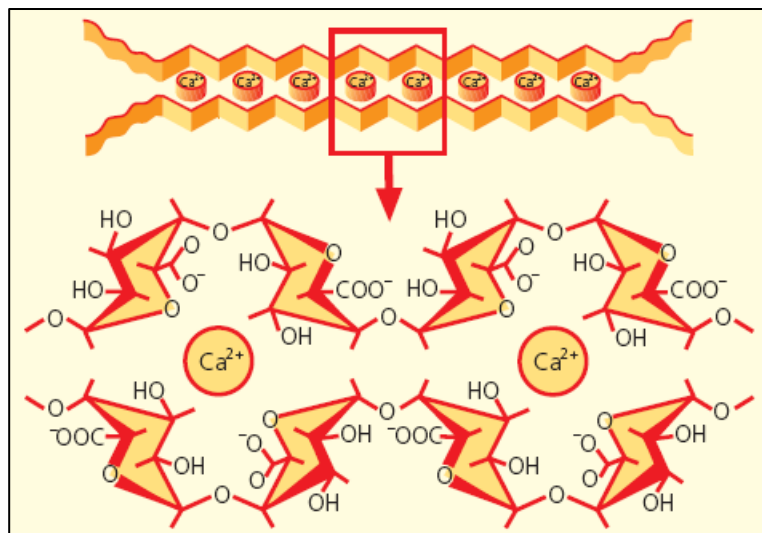
molekuli dolaze na bliže rastojanje i formiraju nekovalentne veze (hidrofobne i vodonične), gradeći prostornu 3D mrežu u kojoj ostaje uklopljen prisutni rastvarač (Đaković, 2006; González-Ayón i sar., 2014) (slika 2.5.).



Slika 2.5. Mehanizam želiranja visokoesterifikovanih pektina (preuzeto sa www.herbstreith-fox.com)

Niskoesterifikovani pektini imaju veće negativno naelektrisanje usled prisustva slobodnih karboksilnih grupa. Zbog toga niskoesterifikovani pektini želiraju u prisustvu kalcijumovih jona pri niskim koncentracijama šećera ili bez njega. Dodatak jona kalcijuma dovodi do želiranja tako što Ca^{2+} povezuje linearne lance makromolekula mostovima koji su zapravo $-\text{COO}^- \text{Ca}^{2+} \text{OOC}-$ jonske veze, čineći takozvani „egg-box“ strukturni model (slika 2.6.) (Prasanna i sar., 2007; Fraeye i sar., 2009). Na osnovu toga se može zaključiti da je umrežavanje jonskim vezama uzrok želiranja LM pektina (Đaković, 2006; Fraeye i sar., 2009).

Reološka svojstva želiranih proizvoda su izuzetno bitna, kako za njihovu stabilnost, tako i za prihvatljivost kod potrošača (Vračar, 2001; Sagdic i sar., 2015). Ona potiču od sirovine koja je korišćena za njihovu proizvodnju (najčešće voćne kaše) i od dodatog pektina. Voćne kaše, kao i marmelade proizvedene od njih, pokazuju nenjutnovsko ponašanje. Pri proizvodnji marmelade, dodatak šećera povećava prividni viskozitet, a zagrevanje tokom ukuvavanja ga smanjuje, dajući na kraju veće vrednosti prividnog viskoziteta marmelade u odnosu na kašu (Maceiras i sar., 2007). Ispitivanja mikrostrukture marmelade od manga pokazala su da se marmelada pri visokim koncentracijama šećera od 70% i pH 3,0 sastoji od fine, homogene mreže sa malim porama (Basu i Shivhare, 2010). Slična struktura uočena je kod čistih i mešanih pektinskih gelova (HM i LM pektina) u radu Löfgren i sar. (2002). Sa povećanjem pH vrednosti sa 3,0 na 3,2 i 3,4, pore su se povećale, čineći pektinsku mrežu slabijom, a teksturu marmelade mekšom (Basu i Shivhare, 2010).



Slika 2.6. Mehanizam želiranja niskoesterifikovanih pektina (preuzeto sa www.herbstreith-fox.com)

Generalno, džemovi i marmelade pokazuju nenjutnovsko, pseudoplastično proticanje sa prinosnim naponom, tako da su za modelovanje krive proticanja kod ovih želiranih proizvoda korišćeni različiti modeli: stepeni zakon, Herschel-Bulkley-jev, Casson-ov model i Ostwald de Waele-ov (Grigelmo-Miguel i Martín-Belloso, 1999; Maceiras i sar., 2007; Basu i Shivhare, 2010; Sagdic i sar., 2015). U istraživanju koje su izveli Grigelmo-Miguel i Martín-Belloso (1999) utvrđeno je da prehrambena vlakna mogu uspešno da se dodaju u marmeladu od jagoda, pri čemu je indeks konzistencije marmelade bio viši kod uzoraka sa većim sadržajem vlakana, a stepen odstupanja od njutnovskog proticanja niži, što ukazuje na izraženije pseudoplastično ponašanje.

Razmatrajući uticaj temperature, utvrđeno je da su se prinosni napon i indeks konzistencije marmelada smanjivali sa porastom temperature, dok se stepen odstupanja od njutnovskog proticanja tokom proticanja povećavao, ukazujući na smanjenje pseudoplastičnih svojstava sa porastom temperature (Maceiras i sar., 2007; Sagdic i sar., 2015). Međutim, zavisnost između parametara krive proticanja i temperature nije mogla da se opiše Arrhenius-ovim modelom, nego su korišćeni empirijski linearni modeli (Maceiras i sar., 2007). Nasuprot tome, Basu i Shivhare (2010) su dobili zavisnost između indeksa konzistencije i temperature marmelade koja je mogla da se opiše Arrhenius-ovim modelom.

Dinamički oscilatorni reološki testovi pokazali su da se marmelade mogu okarakterisati kao slabi gelovi, pri čemu je vrednost modula elastičnosti (G') veća od vrednosti modula viskoznosti (G'') u celom opsegu frekvencija, što ukazuje na to da marmelade imaju svojstva viskoelastičnog čvrstog tela (Dervisi i sar. 2001; Basu i sar., 2011; Sagdic i sar., 2015). Dervisi i sar. (2001) utvrdili su da sa porastom koncentracije pektina u marmeladi rastu vrednosti oba modula, što znači da dodatak pektina povećava i elastična i viskozna svojstva marmelade. G' i G'' su pokazali porast sa porastom koncentracije šećera samo do 60%, nakon čega su njihove

vrednosti počele da opadaju. Ovaj pad vrednosti modula pri višim koncentracijama šećera može se objasniti inhibicijom hidratacije molekula pektina (Sagdic i sar., 2015). Kod zamene saharoze sorbitolom, uočeno je da sa porastom koncentracije sorbitola dolazi do omekšavanja marmelade, zbog manjeg broja zona povezivanja u pektinskoj mreži, što prouzrokuje slabljenje gela (Basu i sar., 2011). Sagdic i sar. (2015) uočili su vezu između vrednosti G' i G'' i temperature kod marmelade od šipurka, pri čemu je porast temperature prouzrokovao pad vrednosti oba modula i porast faznog ugla δ , što ukazuje na izraženiji tečni karakter marmelade na povišenoj temperaturi.

2.4. Senzorska svojstva proizvoda od paradajza i želiranih proizvoda i načini njihove ocene

Kvalitet prehrambenih proizvoda najčešće se definiše kao „skup svojstava i karakteristika proizvoda, procesa i usluga, koji se odnose na mogućnost da zadovolje utvrđene ili indirektno izražene potrebe“. Kvalitet prehrambenih proizvoda čine higijensko-toksikološka svojstva, tehnološka svojstva, nutritivna svojstva, tržišno-potrošačka svojstva i senzorska svojstva (Popov-Raljić, 2013).

2.4.1. Tehnike i metode senzorske ocene

U senzorska svojstva prehrambenih proizvoda spadaju ona svojstva koja se mogu ispitati i oceniti ljudskim čulima: izgled (boja, oblik, veličina), ukusnost (miris, ukus) i tekstura (viskozitet, konzistencija). Stoga su senzorska svojstva hrane često presudna za prihvatljivost nekog proizvoda od strane potrošača, bez obzira na njegov nutritivni kvalitet i bezbednost (Popov-Raljić, 2013; Vračar, 2001).

S obzirom na to da se senzorska svojstva hrane utvrđuju primenom čula, senzorsku ocenu mogu da vrše laici, odnosno ljudi koji nisu obučeni za izvođenje senzorske analize, kao i trenirani ocenjivači, koji se prema stepenu obuke mogu podeliti na odabrane ocenjivače i ocenjivače stručnjake – eksperte. Netrenirani ocenjivači se koriste za testove prihvatljivosti i potrošačke testove (subjektivne testove), dok se obučeni ocenjivači koriste za objektivnu senzorsku ocenu. Tehnike koje koriste ocenjivači, kako trenirani, tako i laici, mogu se podeliti prema tome koja čula se koriste za vrednovanje (Popov-Raljić, 2013):

- Čulo vida (oči) – vizuelna tehnika;
- Čulo mirisa (mirisni epitel u bazi nosa) – olfaktorna tehnika;
- Čulo ukusa (papile u ustima) – gustativna (oralna) tehnika;
- Čulo dodira (mehanički receptori u ustima, koži, sluzokoži, zglobovima i mišićima) – palpatorna tehnika;
- Čulo sluha (uši) – audijska tehnika.

Važno je naglasiti da se senzorska analiza ne može prikazati jednostavno, odnosno kao *jedna tehnika ispitivanja = jedno čulo = jedno senzorsko svojstvo*. Najprirodnija sistematika senzorskih svojstava je ona na osnovu čula, pomoću kojih se ta svojstva registruju. Tri primarna senzorska svojstva prehrambenih proizvoda su (Popov-Raljić, 2013):

- Izgled (čulo vida) – pod njim se najčešće podrazumevaju svojstva kao što su boja, veličina, oblik, greške konzistencije, viskozitet i drugo;
- Aroma (čulo mirisa i ukusa) – miris, ukus, osećaj punoće u ustima, odgovarajući defekti i drugo;
- Kinestezija (čulo dodira, to jest mehanički receptori u ustima, koži, sluzokoži, zglobovima i mišićima) – tekstura, konzistencija, viskozitet, mehanički osećaji u ustima, odgovarajući defekti i drugo.

Senzorska analiza obuhvata planiranje i pripremu ispitivanja, pravilno senzorsko ocenjivanje određene grupe ili vrste prehrambenih proizvoda, matematičko - statističku obradu utvrđenih podataka i interpretaciju dobijenih rezultata, pri čemu se izvodi ocena o kvalitetu prehrambenog proizvoda. U zavisnosti od predmeta i cilja ispitivanja, sve metode senzorske analize mogu se svrstati u tri osnovne grupe (Popov-Raljić, 2013):

- *Analitički testovi (diskriminatorni)*, koji analitički precizno i objektivno utvrđuju stvarno postojanje ili nepostojanje razlika između ispitivanih uzoraka namirnica, ili između varijacija definisanih planom ogleđa. U ove testove spadaju:
 - *Metode razlike* – u kojima se poređenjem utvrđuje postojanje ili nepostojanje razlika između ispitivanih uzoraka, ali ne veličina i kvalitet tih razlika, a obuhvataju: test parova, duo-trio test, triangl test, „dva od pet“ test i „A – nije A“ test.
 - *Deskriptivne metode* – koriste se za potrebe suptilnih ispitivanja kvalitativnih i kvantitativnih razlika uzoraka, i to najčešće od strane eksperata, za potrebe ozbiljnih laboratorijskih ispitivanja, naučnih eksperimenata, ekspertiza i slično. Ove metode obuhvataju: jednostavni opisni test, kvantitativni opisni test, konsenzus test i nezavisni test.
- *Skale i rangovi* se koriste za potrebe kontrole kvaliteta, projektovanje novih ili razvoj postojećih proizvoda i naučna ispitivanja (uticaj različitih faktora na kvalitet). Koriste se četiri osnovna oblika skala - nominalne, ordinalne, intervalne i skale odnosa. Pored skala, u ovu grupu metoda spadaju i rangiranje i bodovanje.
- *Testovi prihvatljivosti (afektivni testovi)* koriste se da bi se utvrdilo koliko je neki prehrambeni proizvod prihvatljiv kod potrošača, odnosno predstavlja subjektivnu ocenu kvaliteta proizvoda. Ovi testovi se mogu sprovesti u laboratoriji i u tom slučaju se koriste, najčešće, parni test (kojim se utvrđuje da li postoji razlika između standardnog i ispitivanog uzorka) i hedonska skala, odnosno skala preferencije. Za utvrđivanje mišljenja najšireg kruga potrošača koriste se tržišni testovi, koji se sprovode van laboratorije.

2.4.2. Senzorska svojstva proizvoda od paradajza i želiranih proizvoda

Kečap je umak dobijen odgovarajućim tehnološkim postupkom od soka ili koncentrata paradajza i dodatnih sastojaka za postizanje karakterističnog mirisa i ukusa (brašno, skrob, saharoza, skrobni sirup, invertni šećer, glukoza, glukozni sirup, dekstroza, dekstrozni sirup, so, sirće, prirodni začini i ekstrakti začina, boje ugušćivači i stabilizatori, zaslađivači), kao i sredstava za konzervisanje (Na i K soli benzoata i sorbata, kao i Na i K metabisulfit) (Sl. list SFRJ, 1/79; Sl. glasnik RS, 63/2013). Začini koji se najčešće koriste u proizvodnji kečapa su crni i beli luk, cimet, karanfilić, biber, đumbir, slačica i paprika (Sharoba i sar., 2005; Bannwart i sar., 2008).

Prema Pravilniku o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata (Sl. list SFRJ, 1/79), kečap treba da ima ukus, miris i boju svojstvene povrću od kog je proizveden, kao i umereno gustu, homogenu i glatku konzistenciju, bez vidljivih delića povrća. Sa potrošačkog aspekta, poželjne karakteristike kečapa su intenzivna crvena boja, sladak ukus i aroma karakteristična za paradajz i začine, bez stranih ukusa i aroma (FAO, 2009; Bannwart i sar., 2008).

Boja je prvi senzorski atribut koji potrošači koriste pri proceni prihvatljivosti prehrambenih proizvoda. Ako boja ne zadovoljava očekivanja, potrošači reaguju negativno na proizvod. Tokom prerade i skladištenja kečapa, neminovno dolazi do degradacije likopena, primarno usled oksidacije, što dovodi do gubitka crvene boje. Nastajanje smeđih pigmentata takođe se javlja tokom prerade paradajza, zbog degradacije askorbinske kiseline, Maillard-ovih reakcija i karamelizacije šećera, a zavisi od prisustva šećera i aminokiselina, pH vrednosti i vremena i temperature zagrevanja (Barreiro i sar., 1997; Claybon i Barringer, 2002a). S obzirom na to da je ocena boje čulima veoma subjektivna, poslednjih decenija se sve više koriste tristimulusni fotoelektrični kolorimetri za objektivno merenje boje hrane. Oni se zasnivaju na analizi svetlosti reflektovane sa površine uzorka njenim razlaganjem na osnovne tristimulusne vrednosti – X (crvena), Y (zelena) i Z (plava). Pri tome, za osvetljavanje treba da se koristi standardizovan izvor svetlosti. Sistem za definisanje boja koji se najčešće koristi u prehrambenoj industriji je standardni CIE sistem, preporučen od strane Međunarodne komisije za osvetljenje (The Commission Internationale de l'Éclairage – CIE) (Pestorić, 2016).

Razmatrajući poželjnu konzistenciju kečapa, uočeno je da rezultati dobijeni instrumentalnim merenjima reoloških svojstava (prividni viskozitet i modul elastičnosti) u nekim slučajevima imaju dobru korelaciju sa senzorskim svojstvima konzistencije, kao što su curenje kečapa iz kašike ili osećaj viskoziteta u ustima odmah nakon unosa kečapa (Panovská i sar., 2009). Ranije je već napomenuto da rezultati dobijeni pomoću Bostwick-ovog konzistometra mogu da imaju dobru korelaciju sa percepcijom potrošača. To se objašnjava činjenicom da je tokom senzorske analize konzistencije ljudsko nepce osetljivo i na suspendovane čestice i na viskozitet seruma, a Bostwick-ov konzistometar odražava obe

komponente proizvoda na sličan način kao tokom senzorske ocene (Claybon i Barringer, 2002b).

Džem i marmelada se proizvode ukuvavanjem svežih, smrznutih ili polupreradenih celih plodova ili delova plodova voća ujednačene tehnološke zrelosti, uz dodatak šećera ili šećernog sirupa, limunske kiseline i pektina. Razlika između džema i marmelade je u tome što u džemu plodovi ili delovi plodova u gotovom proizvodu moraju biti u takvom stanju da se senzorski može utvrditi koje je to voće, dok se u proizvodnji marmelade koriste pasirani plodovi voća. Prilikom proizvodnje džema i marmelade, dozvoljeno je korišćenje limunske, vinske i jabučne kiseline (za korekciju pH vrednosti), do 5% drugog voća ili voćnih sokova (za korekciju boje), askorbinske kiseline i prirodnih biljnih aroma (Niketić-Aleksić, 1988; Vračar, 2001; Tepić, 2000).

Od senzorskih svojstava, prema Pravilniku o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata (Sl. list SFRJ, 1/79), džem i marmelada trebalo bi da imaju ukus, miris i boju svojstvene voću od kog su proizvedeni i da ne pokazuju znake sinerezisa (izdvajanja vode). Struktura marmelade treba da bude homogena, želirana i bez iskristalisanog šećera. Džem, za razliku od marmelade, treba da ima strukturu takvu da se celi plodovi i delovi plodova nalaze u želiranoj masi.

Senzorska svojstva marmelade su u literaturi povezana sa dodatim količinama šećera, kiseline i pektina. Utvrđeno je da boja marmelade od jagode zavisi od količine dodatog pektina (Dervisi i sar., 2001). Basu i Shivhare (2010) utvrdili su da se čvrstoća marmelade od manga povećavala sa povećanjem koncentracije pektina i kiseline, kao i sa povećanjem koncentracije šećera do 60%, nakon čega je počela da opada. Koncentracija pektina, šećera i kiselost nisu imale nikakav uticaj na lepljivost marmelade od manga (Basu i Shivhare, 2010). Čvrstoća marmelade od manga dobro je korelirala sa vrednostima modula elastičnosti (G') i modula viskoznosti (G'') izmerenim u reološkim testovima (Basu i sar., 2011).

Džem ili marmelada od paradajza nije proizvod prisutan na domaćem i svetskom tržištu, iako je međunarodno patentiran (International Patent No. HUH3113 (A) i International Patent No. KR20100105250 (A), worldwide.espacenet.com). Grupa autora sa Poljoprivrednog fakulteta u Zemunu (Veljović i sar., 2012) proizvela je džem od paradajza u duplikatoru. Džem je bio okarakterisan visokim sadržajem likopena i antioksidativnom aktivnošću, kao i prijatnim senzorskim profilom, sa očuvanom aromom karakterističnom za svež paradajz. Međutim, reološka svojstva želiranih proizvoda od paradajza nisu do sada ispitivana. Pored toga, prema literaturnom pregledu, želirani proizvodi od tropa paradajza nisu do sada proizvedeni.

3. CILJ RADA

Cilj ove doktorske disertacije je razvoj tehnološkog postupka i karakterizacija prehrambenih proizvoda sa dodatom vrednošću od sporednog produkta prerade paradajza. Istraživanja su sprovedena u dva smera:

1. Proizvodnja lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata od liofilizovanog tropa i soka paradajza, primenom rastvarača koji su dozvoljeni za upotrebu u prehrambenoj industriji (heksana i etanola) i karakterizacija dobijenih ekstrakata u pogledu sadržaja i sastava fitohemikalija i biološke aktivnosti *in vitro*.
2. Razvoj tehnoloških postupaka i formulacija za dobijanje gotovih proizvoda od tropa paradajza sa povećanim sadržajem prehrambenih vlakana, koji obuhvata:
 - a. Razvoj tehnološkog postupka i formulacije za dobijanje kečapa od svežeg tropa paradajza i karakterizacija njegovih nutritivnih, reoloških i senzorskih svojstava.
 - b. Karakterizaciju strukturnih svojstava samlevenog liofilizata tropa paradajza pre i nakon rehidratacije.
 - c. Ispitivanje uticaja koncentracije liofilizata tropa paradajza i tretmana na različitim temperaturama na viskoelastična svojstva sistema dobijenih rehidratacijom liofilizata tropa uz primenu matematičkog modelovanja. Dobijeni rezultati treba da posluže kao pomoć pri formulaciji i odabiru tehnoloških postupaka za dobijanje gotovih proizvoda.
 - d. Razvoj tehnološkog postupka i formulacije za dobijanje proizvoda od paradajza (kečapa i marmelade), korišćenjem liofilizovanog tropa paradajza kao sirovine i karakterizaciju njihovih nutritivnih, reoloških i senzorskih svojstava.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Materijali

4.1.1. Sirovine

Trop paradajza korišćen u eksperimentima dobijen je kao ostatak nakon pasiranja paradajza u industrijskom postrojenju Zdravo Organic d.o.o. (Selenča, Srbija). Deo dobijenog tropa iskorišćen je u istom industrijskom postrojenju za proizvodnju kečapa sa povećanim sadržajem vlakana poreklom iz paradajza. Nutritivni sastav i biološka aktivnost ispitani su u tropu i delu soka odvojenom nakon pasiranja, koji nije prošao nikakav toplotni tretman i bez dodatka soli i začina. Trop i sok su zamrznuti i skladišteni na -20°C pre liofilizacije i analiza.

Osnovna sirovina za proizvodnju kečapa i marmelade u ovoj doktorskoj disertaciji bio je trop paradajza, koji je korišćen u svežem stanju ili u obliku liofilizata samlevenog u prah. Pomoćne sirovine korišćene za proizvodnju kečapa i marmelade – beli šećer, kuhinjska so, alkoholno sirće (9% sirćetna kiselina) i začini (cimet u prahu, crni mleveni biber, mlevena ljuta začinska paprika) nabavljene su u maloprodajnim objektima. Ostale pomoćne sirovine bile su glukozni sirup (A.D. industrija skroba Jabuka, Pančevo, Serbia), guar i ksantan guma (Carl Roth, Karlsruhe, Germany), limunska kiselina i kalijum sorbat (Lach-ner, Neratovice, Czech Republic) i sok od cvekle (korišćen za korekciju boje kečapa proizvedenog od liofilizovanog tropa paradajza) proizvođača Zdravo Organic d.o.o. (Selenča, Srbija). Svi korišćeni aditivi nalaze se na listi dozvoljenih aditiva (Sl. glasnik RS, 63/2013).

Reološka i senzorska svojstva kečapa od svežeg tropa paradajza, proizvedenog u ovom istraživanju (P1), upoređena su sa svojstvima pet komercijalnih proizvoda (P2, P3, P4, P5, P6). Izbor komercijalnih uzoraka zasnovan je na potrošačkom testu sprovedenom pre senzorske ocene kečapa u okviru međunarodnog projekta FP7 „Low cost technologies and traditional ingredients for the production of affordable, nutritionally correct, convenient foods enhancing health in population groups at risk of poverty – CHANCE“, koje je označilo gore pomenute kečape kao najpopularnije domaće i inostrane kečape na srpskom tržištu.

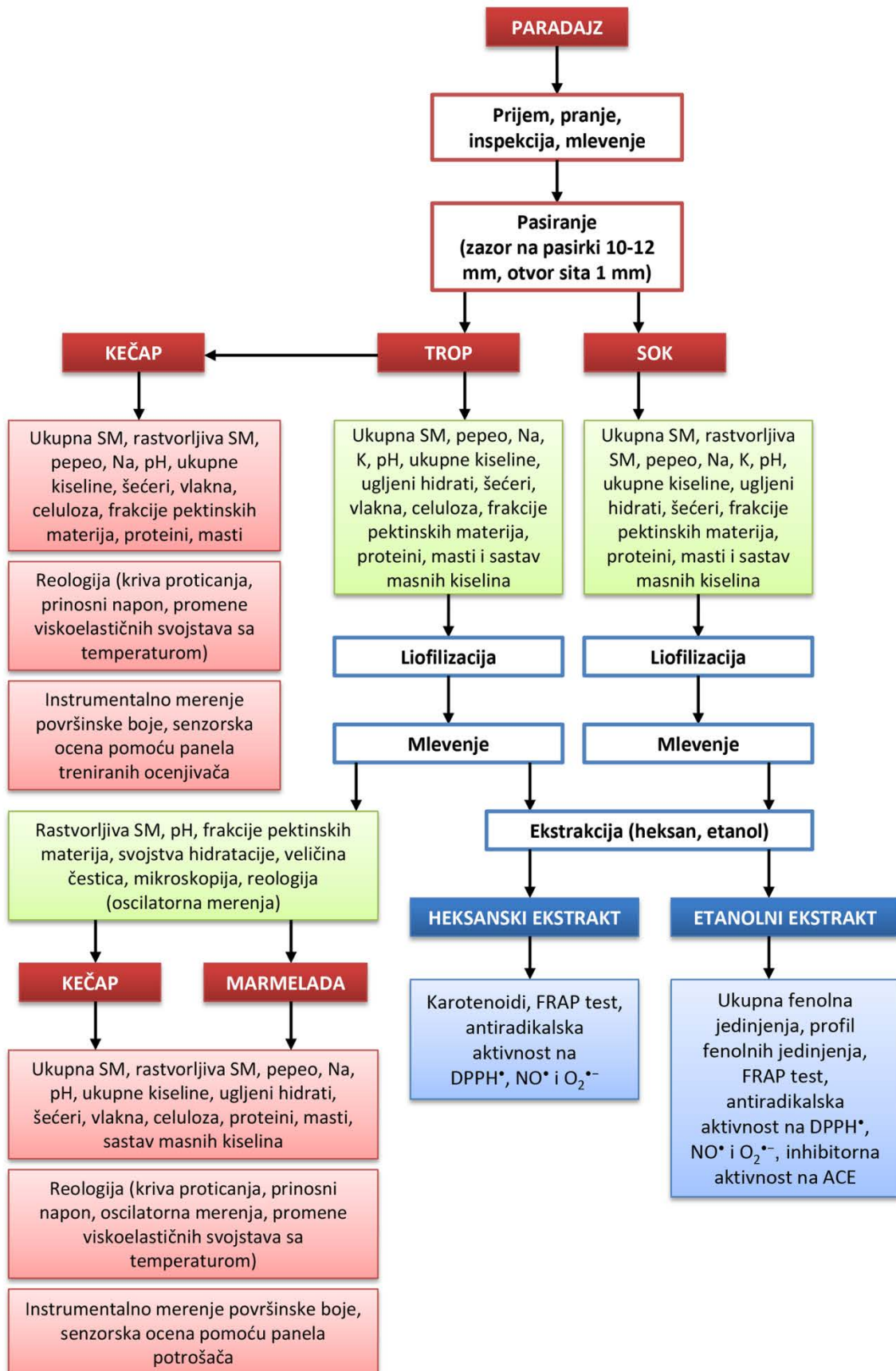
4.1.2. Hemikalije i reagensi

Za analizu biološke aktivnosti su korišćene sledeće hemikalije: likopen, β -karoten, rutin (kvercetin-3-rutinozid), hlorogenska kiselina (5-kafeoilhinska kiselina), Folin-Ciocalteu (FC) reagens, anhidrovani natrijum karbonat, galna kiselina, 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH), anhidrovani gvožđe(III)-hlorid, 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazin (TPTZ), dinatrijum hidrogen fosfat, tiazolil plavo, fenazin metosulfat (PMS), β -nikotinamid adenin dinukleotid (NADH), angiotenzin konvertujući enzim (ACE) iz pluća zeca (EC 3.4.15.1), hipuril-histidil-leucin (HHL) i kaptopril proizvođača Sigma-Aldrich-a (Steinheim, Germany), askorbinska kiselina, kalijum dihidrogen fosfat, natrijum nitroprusid dihidrat (SNP), naftiletildiamin dihidrohlorid (NEDA) i sulfanilamid (SA) proizvođača Lach-ner (Neratovice, Czech Republic).

Svi ostali reagensi i hemikalije korišćeni u eksperimentalnom radu su bili analitičke čistoće. Ultračista voda proizvedena je u laboratorijskim uslovima primenom sistema Millipore Elix UV (Merck, Darmstadt, Germany).

4.2. Plan eksperimenta

Plan eksperimenta doktorske disertacije prikazan je na slici 4.1. Trop i sok paradajza, dobijeni pasiranjem u industrijskom postrojenju podvrgnuti su analizi nutritivnog sastava (ukupna suva materija, rastvorljiva suva materija, pepeo, Na, K, pH, ukupne kiseline, ugljeni hidrati, šećeri, vlakna, celuloza, frakcije pektinskih materija, proteini, masti i sastav masnih kiselina). Od svežeg tropa proizveden kečap je uz dodatak hidrokoloida (ksantan i guar guma). Kečap je okarakterisan nutritivnim sastavom (ukupna suva materija, rastvorljiva suva materija, pepeo, Na, pH, ukupne kiseline, šećeri, vlakna, celuloza, frakcije pektinskih materija, proteini, masti), reološkim svojstvima (kriva proticanja, prinosni napon, promene u viskoelastičnosti sistema sa temperaturom), instrumentalno izmerenom površinskom bojom i senzorskim svojstvima ocenjenim od strane panela treniranih ocenjivača primenom kvantitativne deskriptivne analize. Iz svake faze procesa proizvodnje kečapa uzet je uzorak i na njemu su urađene analize nutritivnog sastava (ukupna suva materija, rastvorljiva suva materija, pepeo, pH, ukupne kiseline, šećeri i masti), frakcije pektinskih materija, reološka merenja i instrumentalno merenje površinske boje u cilju praćenja promena tokom procesa proizvodnje. Reološke karakteristike, površinska boja i senzorska svojstva gotovog proizvoda upoređena su sa komercijalnim kečapima.



Slika 4.1. Plan eksperimenta doktorske disertacije

Trop i sok su liofilizovani, samleveni i podvrgnuti uzastopnoj ekstrakciji n-heksanom i etanolom (95%) u cilju dobijanja lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata. U heksanskim i etanolnim ekstraktima određen je sadržaj bioaktivnih jedinjenja (karotenoida u lipofilnim i fenolnih jedinjenja u hidrofilnim ekstraktima) i antioksidativna aktivnost primenom četiri *in vitro* testa. ACE inhibitorna aktivnost određena je u etanolnim ekstraktima. Samlevenom liofilizatu tropa određena su svojstva hidratacije, raspodela veličine čestica prosejavanjem, a njihova mikrostruktura je ispitana primenom optičkog i elektronskog mikroskopa. Oscilatorna reološka merenja sprovedena su na rehidriranim liofilizatima tropa sa različitim koncentracijama liofilizovanog tropa i tretiranim na različitim temperaturama (60°C i 100°C u trajanju od 30 minuta). Rehidriranom liofilizatu tropa određen je sadržaj rastvorljive suve materije i pH, sastav frakcija pektinskih materija, raspodela veličine čestica laserskom difrakcijom, a mikrostruktura je ispitana primenom optičkog mikroskopa. Od liofilizovanog tropa paradajza, u laboratorijskim uslovima, proizvedeni su kečap i marmelada koji su okarakterisani nutritivnim sastavom (ukupna suva materija, rastvorljiva suva materija, pepeo, Na, pH, ukupne kiseline, ugljeni hidrati, šećeri (direktno redukujući i saharoza kod marmelade), vlakna, celuloza, proteini, masti, sastav masnih kiselina), reološkim svojstvima (kriva proticanja, prinosni napon, oscilatorna merenja, promene u viskoelastičnosti sistema sa temperaturom), instrumentalno izmerenom površinskom bojom i senzorskim svojstvima ocenjenim od strane panela potrošača primenom hedonske skale od 1 do 7.

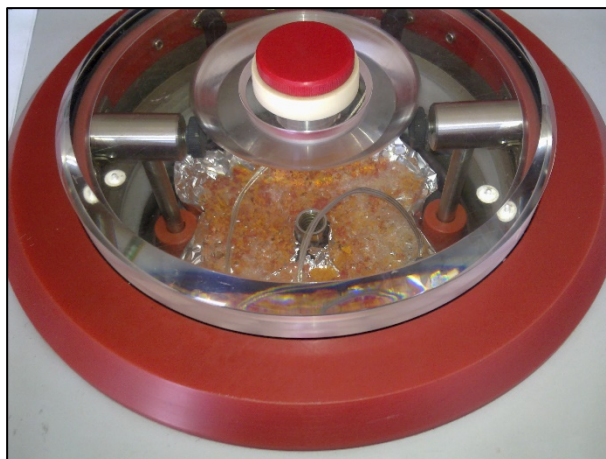
4.3. Postupci proizvodnje ekstrakata, kečapa i marmelade

4.3.1. Liofilizacija u laboratorijskim uslovima

Liofilizacija tropa i soka paradajza odabrana je umesto sušenja na povišenoj temperaturi iz nekoliko razloga. Trop paradajza je sirovina koja je izuzetno podložna kvarenju, tako da se zamrzavanjem uzorka sprečava razvoj mikroorganizama i omogućava njegovo duže čuvanje pre sušenja. Liofilizacijom se postiže maksimalno očuvanje biološki aktivnih komponenata koje su osetljive na povišene temperature. Primena vakuuma omogućava i očuvanje materija koje su podložne oksidaciji. Senzorska svojstva sirovine kao što su oblik, boja i ukus, zadržavaju se u većoj meri nakon liofilizacije nego nakon drugih postupaka sušenja. Liofilizacijom se dobija osušen materijal sa vrlo poroznom strukturom usled primene vakuuma (Šumić, 2014). Tokom sušenja u vakuumu ne nastaje pokorica na površini materijala, zbog čega je brzina rehidratacije liofiliziranih proizvoda veća u odnosu na proizvode osušene u klasičnoj sušari (Šumić, 2014).

Trop i sok paradajza podvrgnuti su procesu liofilizacije u laboratorijskim uslovima (Martin Christ GmbH, Osterode am Harz, Germany) u zamrznutom stanju (-30°C) (slika 4.2.). Proces je trajao 72 h, pri temperaturnom gradijentu od -30°C do +30°C. Proces je vođen tako da

kada bi pritisak u sistemu dostigao svoju minimalnu vrednost (0,05 mbar), temperatura bi se povećala za 5°C. Kada je temperatura dostigla +30°C, uzorci paradajza su ostavljeni na toj temperaturi do kraja procesa (72 h). Dobijeni liofilizati tropa i soka (sadržaj vlage ≈3%) su samleveni u prah uz pomoć mlina za kafu (Gorenje, Velenje, Slovenija).



Slika 4.2. Liofilizacija tropa paradajza pomoću uređaja proizvođača Martin Christ GmbH (Osterode am Harz, Germany)

4.3.2. Proizvodnja lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata u laboratorijskim uslovima

Iz liofilizovanog tropa i soka paradajza u laboratorijskim uslovima proizvedeni su ekstrakti uzastopnom ekstrakcijom, primenom n-heksana kao lipofilnog rastvarača i etanola (95%) kao hidrofilnog rastvarača. Ovi rastvarači su izabrani za ekstrakciju zato što je prethodno istraživanje (Capello i sar. 2007) pokazalo da su rastvarači tipa alkana i prostih alkohola povoljniji po životnu okolinu od drugih koji se koriste u industriji. Oba rastvarača su dozvoljena za primenu u prehrambenoj industriji prema Pravilniku o kvalitetu i drugim zahtevima za pomoćna sredstva u proizvodnji prehrambenih proizvoda (Sl. list SRJ, 62/2002). Pored toga, etanol ima široku primenu u prehrambenoj industriji i ranije je dokazano da je efikasan rastvarač za ekstrakciju fenolnih jedinjenja iz paradajza (Li i sar. 2012).

4 g liofilizovanog praha ekstrahovano je n-heksanom (8 puta sa po 20 ml rastvarača) u ultrazvučnom kupatilu (ATM40-3LCD, Aplicaciones Técnicas de Ultrasonidos, S.L.L, Valencia, Spain) na sobnoj temperaturi u trajanju od 2 minuta, u cilju dobijanja lipofilne frakcije. Frekvencija i snaga ultrazvuka bile su $40 \pm 2\%$ kHz i 100 W. Na osnovu prethodnih eksperimenata poslednji ciklus ekstrakcije definisan je kao ciklus u kom se dobija bezbojni ekstrakt (sva bojena jedinjenja – karotenoidi su ekstrahovani). Ekstrakt je profiltriran kroz grubu filter hartiju i uparen pod vakuumom pomoću rotacionog vakuum uparivača (Büchi, Flawil, Switzerland) na 37°C. Ostatak tropa i soka nakon ekstrakcije n-heksanom osušen je u

struji azota, nakon čega je podvrgnut ekstrakciji 95% etanolom (40 ml) u trajanju od 24 časa na sobnoj temperaturi pomoću laboratorijske tresilice (Memmert, Schwabach, Germany). Dobijeni etanolni ekstrakt je profiltriran kroz grubu filter hartiju i uparen pomoću rotacionog vakuum uparivača na 37°C. Ekstrakti su skladišteni u frižideru na +4°C pre analize sastava karotenoida i fenolnih jedinjenja i ispitivanja biološke aktivnosti u *in vitro* testovima.

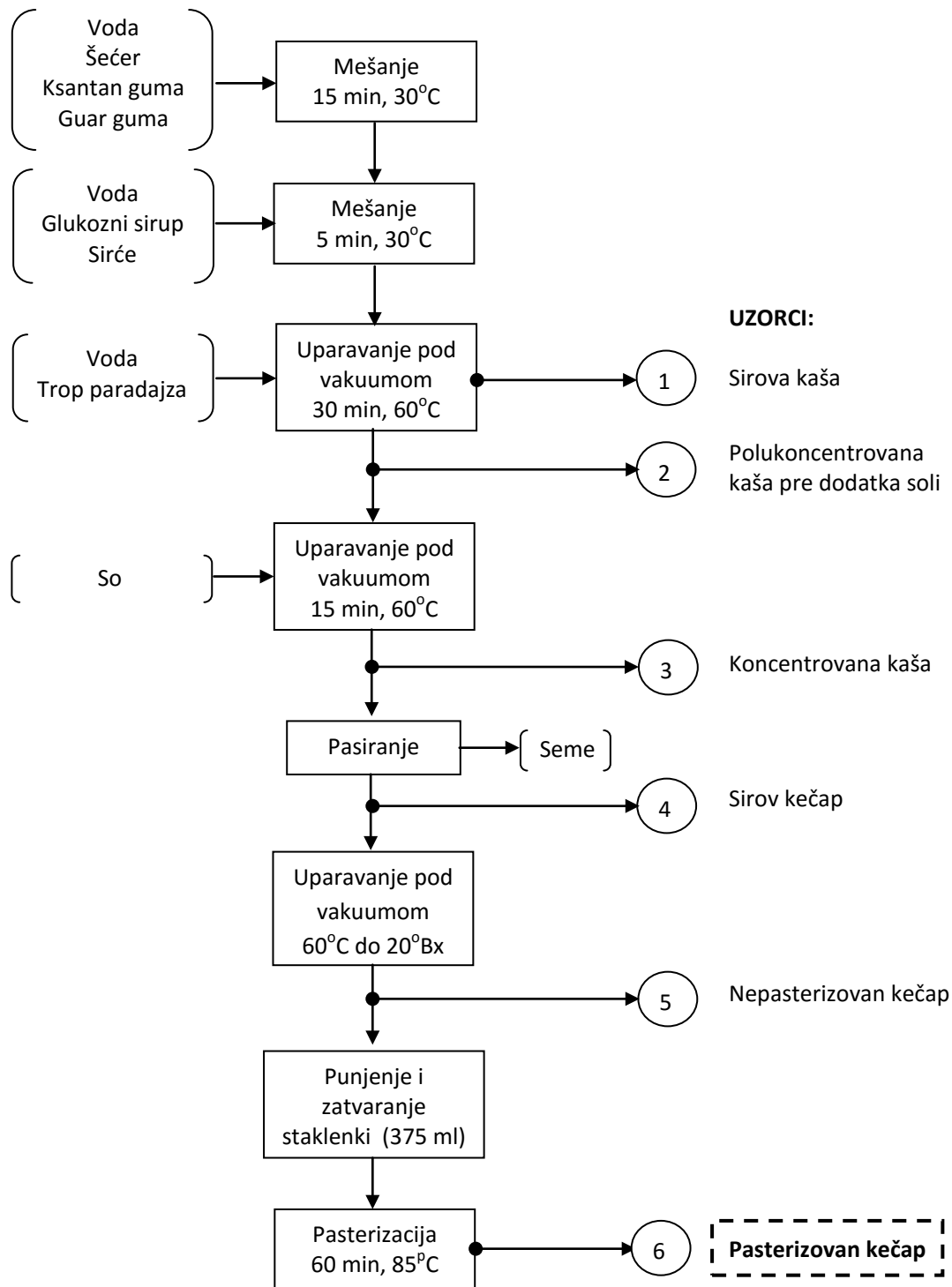
4.3.3. Proizvodnja kečapa od svežeg tropa paradajza u industrijskom postrojenju

Kečap od svežeg tropa paradajza sa povećanim sadržajem vlakana proizveden je u industrijskom postrojenju Zdravo Organic d.o.o. (Selenča, Srbija). Šema proizvodnog procesa prikazana je na slici 4.3. Za proizvodnju kečapa korišćena je formulacija (tabela 4.1.) opisana u radu Torbica i sar. (2016) i usklađena sa domaćom regulativom za kvalitet kečapa (Sl. list SFRJ, 1/79). U procesu proizvodnje korišćena je oprema koja je uobičajena za industrijska postrojenja za preradu voća i povrća. Trop paradajza je usitnjen pre nego što je korišćen u procesu proizvodnje kečapa. Veličina otvora na situ pasirke bila je 1 mm, a zazor 10-12 mm. Podpritisak u vakuum uparivaču bio je 0,8 bar. U toku postupka kreiranja konačnog proizvoda proizvedena je jedna šarža bez izdvajanja semena, za koju je senzorski panel zaključio da je neprihvatljive teksture, tako da je konačni tehnološki postupak uključio i izdvajanje semena.

Tabela 4.1. Formulacija kečapa od svežeg tropa paradajza sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana

Sastojci	Količina (kg)*
Svež trop paradajza	67,49
Voda	83,01
Šećer	10,08
So	2,33
Sirće	3,10
Glukozni sirup	4,65
Ksantan guma (E 415)	0,13
Guar guma (E 412)	0,13

*Količina se odnosi na najmanju proizvodnu šaržu industrijskog postojenja (150 kg gotovog proizvoda).



Slika 4.3. Tehnološka šema procesa proizvodnje kečapa sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana

Tokom mešanja sastojci su dodavani sukcesivno. Nakon dodatka poslednje porcije vode i celokupne količine tropa smeša je podvrgnuta uparavanju pod vakuumom na 60°C. Nakon dodatka soli, daljeg uparavanja i pasiranja (da bi se izvojilo seme), dobijen je sirov kečap. Vakuum uparavanje je nastavljeno sve dok nije postignuta konzistencija od 9 cm/30 s po Bostwick-ovom konzistometru (što je bio zahtev proizvođača smrznute pice iz Italije, partnera na međunarodnom projektu FP7 „Low cost technologies and traditional ingredients for the production of affordable, nutritionally correct, convenient foods enhancing health in population groups at risk of poverty – CHANCE“). Nakon toga staklenke su napunjene gotovim proizvodom i pasterizovane na 85°C u trajanju od 60 minuta.

4.3.4. Priprema model sistema za ispitivanje uticaja koncentracije liofilizata tropa paradajza i temperature na reološka svojstva rehidriranog liofilizata tropa paradajza

Uticaj koncentracije liofilizata tropa paradajza i temperature na reološka svojstva rehidriranih liofilizata tropa paradajza ispitan je postavljanjem matematičkog modela za opis viskoelastičnih svojstava. Krajnji cilj ovog eksperimenta bio je kreiranje proizvoda u kom bi se trop paradajza iskoristio u celosti, za razliku od postupka proizvodnje kečapa od svežeg tropa gde je seme uklonjeno usled nemogućnosti da se usitni na veličinu koja bi bila senzorski prihvatljiva.

Samleveni liofilizat tropa paradajza rehidriran je korišćenjem različitog odnosa liofilizata tropa paradajza i vode (1:4,5; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 1:9 i 1:10) što je ekvivalentno sa sledećim koncentracijama liofilizata tropa: 18,2; 16,7; 14,3; 12,5; 11,1; 10,0 i 9,1% (m/m), respektivno. Koncentracije su izračunate kao udeo mase liofilizata tropa u zbiru mase liofilizata tropa i vode (na primer, $[1/(1+4,5)] \times 100 = 18,2\%$). Odnosi liofilizata tropa i vode, odnosno koncentracije liofilizata tropa koje su korišćene u eksperimentu izabrane su na osnovu sadržaja rastvorljive suve materije poreklom iz paradajza u proizvodima od paradajza, kao što su jednostruki koncentrat paradajza (najviši sadržaj – 14-16%) i kečap (preko 8%) (Sl. list SFRJ, 1/79), kao i na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem svojstava hidratacije. Uzorci rehidriranog liofilizata tropa paradajza održavani su tokom 30 minuta na dve različite temperature (60°C i 100°C) u zatvorenim kivetama, da bi se uporedio uticaj toplotnog tretmana bez otparavanja vode. Ove dve temperature su izabrane kao analogija sa “cold-break” i “hot-break” proizvodnim procesima, koji se najčešće navode u literaturi. Uzorci dobijeni na ovaj način podvrgnuti su oscilatornim reološkim merenjima čiji rezultati su obrađeni primenom matematičkog modela.

U okviru ovog eksperimenta ispitan je i uticaj reoloških svojstava koncentrovanih čestica tropa paradajza na reološka svojstva sistema sastavljenog od liofilizata tropa paradajza i vode. U tom cilju, uzorci sa najvišom koncentracijom tropa paradajza (18,2%), izabrani zato što sadrže najmanju količinu vode za uklanjanje, centrifugirani su na 3000 g tokom 20 minuta

(Eppendorf Centrifuge 5804 R, Hamburg, Germany). Nakon odlivanja supernatanta (vode), dobijeni talog je centrifugiran ponovo na 8000 g tokom 20 minuta da bi se zaostala voda uklonila odlivanjem supernatanta. Koncentrovane čestice liofilizata tropa paradajza dobijene na prethodno opisan način takođe su podvrgnute oscilatornim reološkim merenjima, a dobijeni rezultati obrađeni su primenom matematičkog modela.

4.3.5. Proizvodnja kečapa od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima

Formulacija korišćena za proizvodnju kečapa od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima (tabela 4.2.) zasnovana je na formulaciji korišćenoj za proizvodnju kečapa od svežeg tropa. Formulacija je preračunata tako da je količina suve materije koja se unosi liofilizatom tropa ekvivalentna onoj koja se unosi svežim tropom. Količina dodate vode je izračunata kao zbir količine vode koju sadrži svež trop i količine vode potrebne za rastvaranje ostalih sastojaka. Time je obezbeđeno da se ispoštuje domaća regulativa (Sl. list SFRJ, 1/79), po kojoj kečap mora da sadrži minimalno 8% suve materije poreklom iz paradajza. U jednoj posudi su dobro izmešani praškasti sastojci (trop, saharoza, ksantan guma i guar guma), a u drugoj glukozni sirup, sirće i deo porcije vode zagrejane na 30°C. Preostala količina vode zagrejane na 30°C dodata je u smešu tropa, saharoze i guma, a nakon mešanja je dodata i smeša glukoznog sirupa, sirćeta i vode. Dobijena masa je zagrejana u plitkoj posudi na 60°C, nakon čega su dodati so i konzervans (K-sorbat). Masa je mešana i uparavana na atmosferskom pritisku sve dok nije postignut sadržaj rastvorljive suve materije od 23°Brix. Nakon hlađenja kečapa na 30°C dodati su začini.

Tabela 4.2. Formulacija kečapa od liofilizovanog tropa paradajza sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana

Sastojci potrebni za pripremu ≈100 g kečapa	Količina (g)
Liofilizovani trop u prahu	12,47
Saharoza	12,45
Glukozni sirup	5,74
Sirće	3,82
Ksantan guma (E 415)	0,17
Guar guma (E 412)	0,17
Voda	81,4
So	2,87
Kalijum sorbat (E 202)	0,10
Sok od cvekle (E 162)	<i>Quantum satis</i>
Cimet	<i>Quantum satis</i>
Biber u prahu	<i>Quantum satis</i>
Mlevena ljuta začinska paprika	<i>Quantum satis</i>

4.3.6. Proizvodnja marmelade od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima

Formulacija korišćena za proizvodnju marmelade od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima (tabela 4.3.) zasnovana je na opštoj formulaciji koju je dala Niketić-Aleksić (1988). Količina dodate vode određena je na osnovu svojstava hidratacije liofilizata tropa. Nije bilo potrebno dodavati hidrokoloide pošto je konzistencija marmelade postignuta već samim bubrenjem tropa. Svi praškasti sastojci (trop, saharoza, limuska kiselina i konzervansi) dobro su izmešani u posudi. Zatim je dodata celokupna količina vode zagrejane na 30°C. Nakon mešanja, dobijena masa je u plitkoj posudi zagrejana na 60°C i uparavana na atmosferskom pritisku sve dok se nije postigao sadržaj rastvorljive suve materije od 47°Brix. Nakon hlađenja marmelade na 30°C dodat je cimet.

Tabela 4.3. Formulacija marmelade od liofilizovanog tropa paradajza sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana

Sastojci potrebni za pripremu ≈100 g marmelade	Količina (g)
Liofilizovani trop	13,40
Saharoza	38,40
Limunska kiselina (E 330)	0,72
Voda	72,46
K-sorbat (E 202)	0,10
Cimet	<i>Quantum satis</i>

4.4. Metode rada

4.4.1. Osnovne fizičko-hemijske analize tropa i soka paradajza i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza

Standardne metode (Association Official of Analytical Chemists – AOAC, 2000) korišćene su za određivanje sadržaja vlage (984.25), pepela (925.51), ukupnih kiselina (925.53), proteina (950.36), masti (935.38) i ukupnih prehrambenih vlakana (985.29). Sadržaj vlage određen je sušenjem na $105 \pm 0,5^\circ\text{C}$ do konstantne mase. Sadržaj pepela određen je spaljivanjem prethodno osušenog uzorka na $525 \pm 25^\circ\text{C}$ do konstantne mase. Ukupna kiselost određena je titracijom rastvorom natrijum-hidroksida u prisustvu indikatora fenolftaleina. Sadržaj proteina određen je metodom po Kjeldahl-u, pri čemu je korekcionni faktor 6,25 korišćen za preračunavanje količine azota određene titracijom u ukupnu količinu sirovih proteina. Sadržaj masti određen je metodom po Weibull-Stoldt-u, čiji princip se zasniva na tretiranju proizvoda hlorovodoničnom kiselinom u cilju hidrolize masti, koja se

nakon hidrolize ekstrahuje organskim rastvaračem u Soxhlet-ovoj aparaturi. Prehrambena vlakna su određena enzimsko-gravimetrijskom metodom. U prvoj fazi metode uzorak je tretiran enzimima (α -amilazom, proteazom i amiloglukozidazom). U drugoj fazi proteini i pepeo su određeni u ostatku dobijenom nakon precipitacije i filtracije supstrata tretiranog enzimima, a količina ukupnih prehrambenih vlakana određena je kao razlika mase ostatka i sadržaja proteina i pepela.

Sadržaj ukupnih ugljenih hidrata predstavljen je kao zbir sadržaja ukupnih šećera i skroba. Sadržaj ukupnih i redukujućih šećera, kao i sadržaj saharoze, određen je metodom po Luff-Schoorl-u (Sl. list SFRJ, 29/83). Sadržaj skroba određen je metodom po Ewers-u, koja se sastoji iz hidrolize skroba pomoću kiseline i polarimetrijskog određivanja njegovog sadržaja (Sl. list SFRJ, 74/88). Sadržaj sirove celuloze određen je metodom po Weender-u, koja se zasniva na kujanju uzorka sa sumpornom kiselinom i kalijum-hidroksidom određene koncentracije, filtriranju, sušenju i žarenju ostatka (Sl. list SFRJ, 74/88). Sadržaj rastvorljive suve materije izmeren je na stonom refraktometru (ATR ST Plus, Schmidt + Haensch, Germany). pH vrednost je izmerena instrumentalno pomoću pH-metra sa temperaturnom sondom za korekciju temperature (Denver Instrument, USA).

Frakcije pektinskih materija određene su kolorimetrijski, karbazolnom metodom (Ćirić I sar., 1975). Postupak određivanja podrazumeva taloženje pektinskih materija, zatim njihovu ekstrakciju u vidu frakcija pektinskih materija rastvorljivih u vodi (pektin), amonijum-oksalatu (pektinska kiselina) i alkalijama (protopektin). Nakon ekstrakcije, sadržaj pektinskih materija određen je na UV/Vis spektrofotometru (Cintra 303, GBC Scientific Equipment, Dandenong, Victoria, Australia), merenjem apsorbancije na talasnoj dužini od 525 nm. Sadržaj pektinskih frakcija izražava se kao ekvivalent galakturonske kiseline. Na osnovu izmerene apsorbancije uzorka i prethodno pripremljene kalibracione krive, očitana je sadržaj galakturonske kiseline u ekstraktu i iz njega izračunat sadržaj galakturonske kiseline u uzorku.

Za određivanje sadržaja natrijuma i kalijuma svi uzorci su razoreni u zatvorenim posudama u mikrotalasnoj pećnici (Ethos Milestone, Italy) u 7 ml HNO_3 i 7 ml H_2O_2 . Sadržaj natrijuma i kalijuma određen je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru SpectrAA-10 (Varian, Australia), uz dodatak rastvora cezijuma (SRPS EN ISO, 2008).

Metodu korišćenu za određivanje sastava masnih kiselina razvio je Milovanović za potrebu izrade svoje doktorske disertacije (Milovanović, 2016). Za određivanje je korišćen gasni hromatograf Agilent 7890A sa plameno-jonizujućim detektorom (Flame Ionization Detector, FID) i kolonom Supelco SP-2560 (100 m x 0,25 mm; debljina stacionarne faze 0,20 μm). Lipidi su ekstrahovani iz uzoraka metodom po Folch-u i podvrgnuti transesterifikaciji u prisustvu bor(III)-fluorida (BF_3). Nakon završetka reakcije u reakcionu smešu je dodat n-heptan GC čistoće i sadržaj je blago promućkan kako bi se pospešila ekstrakcija metil-estara masnih kiselina. Heptanski sloj je potom prenet u epruvetu i ispran zasićenim rastvorom NaCl, nakon čega je organski sloj prenet u vialu i podvrgnut analizi na gasnom hromatografu. Helijum je korišćen kao gas nosač (protok = 1,21 ml/min). Pomoću autosempera je injektovan 1 μl uzorka (split mod, 1:25), a temperaturni program kolone je bio sledeći:

početna temperatura 140 °C, zadržana 7,945 min; zagrevanje do 280 °C brzinom 3,47 °C/min, bez zadržavanja (ukupno vreme trajanja: 48,333 min). Pikovi pojedinih metil-estara masnih kiselina identifikovani su poređenjem retencionih vremena sa retencionim vremenima smeše 37 standarda (*Supelco 37 component fatty acid methyl ester mix*). Količina pojedinih masnih kiselina dobijena je poređenjem površine pikova uzoraka sa površinama pikova standarda masnih kiselina poznate koncentracije.

Sve osnovne fizičko-hemijske analize urađene su u tri ponavljanja.

4.4.2. Određivanje sadržaja karotenoida u lipofilnim ekstraktima

Sadržaj karotenoida u lipofilnim ekstraktima određen je pomoću HPLC-DAD prema metodi koju su opisali Kevrešan i sar. (2013) uz modifikacije. Heksanski ekstrakt (10 mg) je rastvoren u 10 ml mobilne faze B (acetone-metanol 75:25, v/v). Rastvori su profiltrirani kroz 0,45 µm membranu od regenerisane celuloze (Agilent, Paolo Alto, CA, USA) pre injekcije u HPLC sistem. HPLC analiza je izvedena na tačnom hromatografu (Agilent Infinity 1260 series, Paolo Alto, CA, USA), opremljenom sa detektorom sa nizom dioda (DAD), na koloni Zorbax® C18, 3 µm, 3 mm x 250 mm. Kao mobilna faza A bila korišćena je smeša acetone:voda (75:25, v/v). Gradijent korišćen pri protoku od 1,500 ml/min bio je 50% A i 50% B na početku; 0% A, 100% B nakon 15 min; 50% A, 50% B nakon 20 min. Vreme analize je bilo 20 min, a naknadno vreme 5 min. 10 µl uzorka je injektovano u sistem pomoću autosemplera. Spektar je snimljen u opsegu 250–600 nm, a hromatogrami na 460 nm.

Karotenoidi (likopen i β-karoten) su identifikovani u uzorcima prema retencionim vremenima i spektralnim karakteristikama u poređenju sa standardima, a za kvantifikaciju je korišćena metoda spoljašnjeg standarda. Osnovni rastvori likopena i β-karotena koncentracije 1 mg/ml pripremljeni su rastvaranjem tačno odvagane mase komercijalnih standarda u mobilnoj fazi B. Rastvori korišćeni za konstrukciju kalibracione krive pripremljeni su razblaživanjem osnovnih rastvora. Jednačina linearne regresije, dobijena na osnovu zavisnosti površine ispod pikova na hromatogramu od poznatih koncentracija standarda, korišćena je za izračunavanje koncentracije pojedinih karotenoida u uzorcima. Određivanja su izvedena u tri ponavljanja.

4.4.3. Određivanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u hidofilnim ekstraktima

Ukupna fenolna jedinjenja u lipofilnim i hidofilnim ekstraktima tropa i soka paradajza određena su prema metodi Singleton-a i sar. (1999) prilagođenoj za detekciju na čitaču ploča (Multiskan Ascent, Thermo Electron Corporation, USA) (slika 4.4) u saradnji sa timom sa departmana za biologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, a koja je objavljena u radu Novaković i sar. (2016). Na 25 µl razblaženih ekstrakata dodato je 125 µl

0,1 M Folin-Ciocalteu reagensa. Nakon 10 minuta dodato je 100 μ l 7,5% (m/v) natrijum karbonata i reakciona smeša je inkubirana tokom 2 sata na sobnoj temperaturi. Nakon perioda inkubacije očitana je apsorbancija na 690 nm. Da bi se eliminisale interferencije, korekcija je pripremljena tako što su svi reagensi zamenjeni istom zapreminom destilovane vode. Galna kiselina je korišćena kao standard, i rezultati su izraženi kao mg ekvivalenata galne kiseline (mg GAE) na 100 g suve materije tropa i soka paradajza. Svaka analiza je ponovljena u šest ponavljanja.

4.4.4. Analiza profila fenolnih jedinjenja u hidrofilnim ekstraktima

Proceduru korišćenu za ekstrakciju, identifikaciju i kvantifikaciju pojedinih fenolnih jedinjenja opisali su Sánchez-Rodríguez i sar. (2011, 2012). 0,1 g liofilizata je ekstrahovan 1 ml smeše voda:metanol (1:1) u ultrazvučnoj kadi tokom 1 h, nakon čega je sledila maceracija preko noći na 4 °C i drugi period sonikacije (1 h). Dobijeni ekstrakt je centrifugiran u trajanju od 15 minuta na 10.000 g, nakon čega je profiltriran kroz PVDF membranu sa prečnikom pora od 0,45 μ m.

Hromatografska razdvajanja su izvedene na Phenomenex-ovoj koloni sa reversnim fazama (250 x 4,6 mm, Luna 5 μ m C18 (2) 100A). Voda:mravlja kiselina (99:1, v/v) i acetonitril su korišćeni kao mobilne faze A i B, sa protokom od 800 μ L/min. Linearni gradijent je počeo sa 1% rastvarača B, dostižući koncentraciju od 17% B nakon 15 do 17 min, 25% nakon 22 min, 35% nakon 30 min i 50% nakon 35 min, što je održavano do 45 min. Injektovana zapremina uzorka bila je 6 μ L. Spektralni podaci sa svih pikova sakupljeni su u opsegu 200–400 nm, a hromatogrami snimljeni na 280, 320 i 360 nm. HPLC/UV-PAD/ESI-MS_n analize su urađene na HPLC sistemu Agilent 1200 serije, opremljenom sa detektorom fotodioda u nizu (PAD) i masenim spektrometrom u seriji.

Maseni detektor je bio spektrometar sa jonskom klopkom (Bruker, model HCT Ultra, Billerica, Massachusetts, USA) opremljen interfejsom sa elektrosprej jonizacijom i kontrolisan pomoću LCMSD sofvera (Agilent, version 6.1). Uslovi jonizacije bili su: kapilarna temperatura od 350°C i voltaža od 4 kV. Pritisak raspršivača i protok azota bili su 60 p.s.i. i 11 L/min. Potpuno skeniranje mase je pokrilo opseg od 100 do 1200 m/z. Eksperimenti sa fragmentacijom izazvanom sudaranjem izvedeni su u jonskoj klopci korišćenjem helijuma kao gasa za sudaranje, sa ciklusima porasta voltaže od 0,3 do 2 V. Podaci masene spektrometrije prikupljeni su u negativnom modu jonizacije. MS_n je izvedena na najobilnijem jonskom fragmentu uočenom u masenom spektru prve generacije.

Identifikacija pikova urađena je analizom jonskih hromatograma jonske struje na m/z vrednostima koje odgovaraju [M–H][–] jonima pojedinih ispitivanih jedinjenja, kao i njihove fragmentacije. Kvantifikacija identifikovanih jedinjenja izvedena je pomoću HPLC-PAD detekcije korišćenjem metode spoljašnjeg standarda sa kalibracionim krivama funkcije površine pikova od koncentracije. Flavonoidi su kvantifikovani kao kvercetin-3-rutinozid na

360 nm, a hidrokscimetne kiseline kao 5-kafeoilhinska kiselina na 320 nm. Određivanja su izvedena u tri ponavljanja.

4.4.5. Određivanje antioksidativne aktivnosti ekstrakata *in vitro*

4.4.5.1. Određivanje moći redukcije jona gvožđa (FRAP test)

FRAP (ferric ion reducing antioxidant power – antioksidativna moć redukcije jona gvožđa) test je urađen prema proceduri Benzie i Strain (1999) prilagođenoj za detekciju na čitaču ploča (Multiskan Ascent, Thermo Electron Corporation, USA) u saradnji sa timom sa departmana za biologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, a koja je objavljena u radu Novaković i sar. (2016). FRAP reagens se sastoji od 300 mM acetatnog pufera (pH=3,6), 10 mM TPTZ (2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazin) u 40 mM HCl i 20 mM FeCl₃ u odnosu 10:1:1 (v:v:v). Ekstrakti su pre testa rastvoreni u 95% etanolu. 10 µl uzorka, 225 µl FRAP reagensa i 22,5 µl destilovane vode dodato je u ploču sa 96 bunarića. U slepoj probi ekstrakt je zamenjen istom zapreminom etanola, a u korekciji je FRAP reagens zamenjen ekvivalentnom zapreminom destilovane vode. Apsorbanca je izmerena na 620 nm nakon 6 minuta. Askorbinska kiselina je korišćena za konstruisanje standardne krive, a rezultati su izraženi kao mg ekvivalenata askorbinske kiseline (mg AAE) na 100 g suve materije tropa i soka paradajza. Svaka analiza je ponovljena u šest ponavljanja.

4.4.5.2. Određivanje antiradikalske aktivnosti na DPPH radikal

Spektrofotometrijsko određivanje antiradikalske aktivnosti ekstrakata je zasnovano na posmatranju transformacije DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikala u prisustvu antioksidanata prema Espin-u i sar. (2000). Ova metoda je prilagođena za detekciju na čitaču ploča po proceduri opisanoj u radu Novaković i sar. (2016). Ekstrakti su pre testa rastvoreni u 95% etanolu. Reakciona smeša u bunarićima sastojala se od 10 µl uzorka, 60 µl rastvora DPPH i 180 µl metanola. Umesto uzorka, slepa proba je sadržala etanol, a korekcija se sastojala od 10 µl uzorka i 240 µl metanola. Nakon inkubacije u trajanju od 60 minuta u mraku na sobnoj temperaturi, izmerena je apsorbanca na 540 nm korišćenjem čitača ploča. Antiradikalska aktivnost na DPPH radikal ekstrakata paradajza izračunata je na sledeći način:

$$\% \text{ Antiradikalske aktivnosti na DPPH}^{\bullet} = \frac{100 - \left((A_{\text{uzorka}} - A_{\text{korekcije}}) \times 100 \right)}{A_{\text{slepe probe}}} \quad (2)$$

Svaki uzorak je testiran na pet različitih koncentracija da bi IC_{50} vrednost mogla da se izračuna. IC_{50} vrednost predstavlja koncentraciju ekstrakta koja može da neutrališe 50% DPPH radikala. Svaka analiza je ponovljena u šest ponavljanja.

4.4.5.3. Određivanje antiradikalske aktivnosti na azot (II)-oksid radikal

Antiradikalska aktivnost ekstrakata na azot (II)-oksid radikal određena je prema proceduri Green i sar. (1982) prilagođenoj za detekciju na čitaču ploča kako je opisano u radu Novaković i sar. (2016). Ekstrakti su pre testa rastvoreni u 95% etanolu. Reakciona smeša u epruvetama sastojala se od 30 μ l ekstrakta paradajza, 500 μ l 10 mM SNP (natrijum-nitroprusid dihidrata) i 500 μ l fosfatnog pufera (pH=7,4). Slepa proba se sastojala od ekvivalentne zapremina etanola i reagenasa, dok su u korekciji reagensi zamenjeni fosfatnim puferom. Epruvete su inkubirane na sobnoj temperaturi 90 minuta, pod direktnim svetlom. Nakon inkubacije, uzorcima, slepoj probi i korekcijama je dodat 1 ml Griess-ovog reagensa (0,2% rastvor NEDA (naftiletilendiamin dihidrohlorid) i 2% rastvor sulfanilamida u 4% fosfornoj kiselini u odnosu 1:1 (v:v)). Alikvoti od 250 μ l su preneseni na ploču sa 96 bunarića i njihova apsorbancija je izmerena na čitaču ploča na 540 nm (slika 4.4.). Antiradikalska aktivnost na azot (II)-oksid radikal izračunata je prema formuli:

$$\% \text{ Antiradikalske aktivnosti na NO}^\bullet = \frac{100 - ((A_{\text{uzorka}} - A_{\text{korekcije}}) \times 100)}{A_{\text{slepe probe}}} \quad (3)$$

Svaki uzorak je testiran na pet različitih koncentracija u cilju određivanja IC_{25} vrednosti. IC_{25} vrednost predstavlja koncentraciju ekstrakta koja može da neutrališe 25% azot (II)-oksid radikala. Svaka analiza je ponovljena u šest ponavljanja.

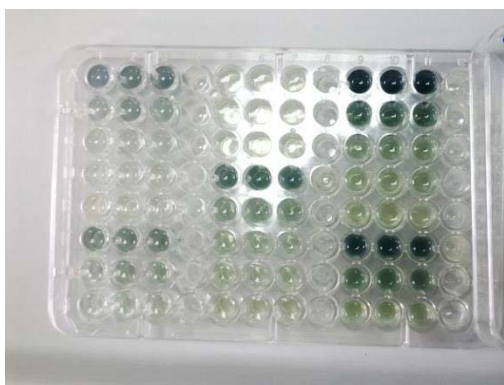
4.4.5.4. Određivanje antiradikalske aktivnosti na superoksid-anjon radikal

Antiradikalska aktivnost ekstrakata na superoksid-anjon radikal određena je merenjem njihove sposobnosti neutralisanja superoksid-anjona nastalog tokom aerobne redukcije NBT (nitro blue tetrazolium) pomoću NADH, posredovane PMS-om (fenazin-metosulfatom) (Nishikimi i sar., 1972). Ova metoda je prilagođena za detekciju na čitaču ploča po proceduri opisanoj u radu Novaković i sar. (2016). Ekstrakti su pre testa rastvoreni u 95% etanolu. 100 μ l 677 μ M NADH, 100 μ l 60 μ M PMS-a, 200 μ l 144 μ M NBT-a i 1,1 ml fosfatnog pufera (pH = 8,3) pomešani su u epruveti sa 10 μ l ekstrakta. U slepoj probi je ekstrakt zamenjen ekvivalentnom zapreminom etanola, a korekcija se sastojala od 10 μ l ekstrakta i 1,5 ml fosfatnog pufera. Nakon 5 minuta inkubacije, alikvoti od 250 μ l preneseni su na ploču i

njihova apsorbanca je izmerena na 540 nm. Antiradikalska aktivnost na superoksid-anjon radikal je izračunata prema sledećoj formuli:

$$\% \text{ Antiradikalske aktivnosti na } O_2^{\bullet-} = \frac{100 - ((A_{\text{uzorka}} - A_{\text{korekcije}}) \times 100)}{A_{\text{slepe probe}}} \quad (4)$$

Svaki uzorak je testiran na pet različitih koncentracija u cilju određivanja IC₂₅ vrednosti i svaka analiza je ponovljena u šest ponavljanja.



a)



b)

Slika 4.4. Određivanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja pomoću Folin-Ciocalteu reagensa (a) i antiradikalske aktivnosti na azot (II)-oksid radikal (b) u pločama sa 96 bunarića prilagođeno za detekciju na čitaču ploča

4.4.6. Određivanje inhibitorne aktivnosti ekstrakata na angiotenzin-konvertujućim enzim (ACE)

Inhibitorna aktivnost ekstrakata na angiotenzin-konvertujućim enzim (ACE) određena je metodom Cushman i Cheung (1971), koja se zasniva na hidrolizi hipuril-L-histidil-L-leucina (HHL) pomoću ACE. Ova metoda je modifikovana za potrebe istraživanja ACE inhibitorne aktivnosti ekstrakata paradajza kako je opisano u radu Belović i sar. (2013). Za testiranje ACE inhibitorne aktivnosti, ekstrakti su rastvoreni u puferu koji je korićen kao reakcioni medijum (50 mM natrijum-tetraborat i 300mM NaCl). Rastvor uzorka (50 µl) inkubiran je 10 minuta na 37°C sa 50 µl rastvora ACE (100 munits/ml – milijedinica aktivnosti u ml). Nakon dodatka 150 µl supstrata (8,3 mM Hip-His-Leu u 50 mM natrijum-tetraborata i 300mM NaCl, pH podešena na 8,3 pomoću 1 M HCl), reakciona smeša je inkubirana 80 minuta na 37°C. Reakcija je prekinuta dodatkom 250 µl 1 M HCl. Nastala hipurna kiselina je ekstrahovana tri puta sa 500 µl etil acetata i centrifugirana na 800 g tokom 15 minuta. 750 µl gornjeg sloja prebačeno je u

kivetu i upareno u struji vazduha na 37°C. Hipurna kiselina je rastvorena u 1 ml destilovane vode i apsorbancu rastvora izmerena je na 228 nm pomoću UV/Vis spektrofotometra (Cintra 303, GBC Scientific Equipment, Dandenong, Victoria, Australia). 100% aktivnosti enzima je definisano uzimanjem 50 µl pufera umesto uzorka. Slepa proba reakcije (0% aktivnosti enzima) pripremljena je dodatkom HCl pre dodatka enzima. Slepa proba uzorka je pripremljena na isti način kao i slepa proba reakcije, zamenom pufera istom zapreminom analiziranog uzorka. Da bi se eliminisale interferencije u analizi, ACE inhibicija je izračunata prema jednačini Hernández-Ledesma i sar. (2003):

$$\% \text{ ACE inhibicije} = \frac{100 \times ((A - B) - (C - D))}{(A - B)} \quad (5)$$

gde A predstavlja apsorbancu u prisustvu ACE, B – apsorbancu slepe probe reakcije, C – apsorbancu u prisustvu ACE i inhibitora, a D – apsorbancu slepe probe uzorka. Rastvor kaptoprila koncentracije 1 mg/ml korišćen je kao pozitivna kontrola. Sva određivanja su izvedena u šest ponavljanja.

4.4.7. Mikroskopija liofilizata tropa paradajza

Optička i elektronska mikroskopija liofilizovanog tropa paradajza urađena je da bi se opisala njegova mikrostruktura u pogledu vrste, sastava i oblika čestica. Mikroskopijom rehidriranog liofilizata tropa ispitan je uticaj koncentracije suspenzija liofilizata tropa na agregaciju čestica. Rezultati dobijeni mikroskopijom tumačeni su u odnosu na hemijski sastav tropa i njegova reološka svojstva.

4.4.7.1. Optička mikroskopija rehidriranog liofilizata tropa primenom upadnog svetla

Uzorci rehidriranog liofilizata tropa paradajza posmatrani su primenom Nikon SMZ18 (Tokyo, Japan) stereomikroskopa (slika 4.5.). Posmatranje pod upadnim svetlom je izabrano zbog toga što gustina uzoraka rehidriranog liofilizata tropa nije dozvoljavala posmatranje pod propuštenim svetlom. Slike su snimljene korišćenjem Nikon DIGITAL SIGHT DS-Fi1c digitalne kamere, pri uvećanju od 270x.



Slika 4.5. Stereomikroskop korišćen za posmatranje rehidriranog tropa paradajza

4.4.7.2. Optička mikroskopija liofilizata tropa primenom propuštenog svetla

Uzorak sprašenog liofilizata tropa paradajza posmatran je pod propuštenim svetlom primenom Olympus BX51 svetlosnog mikroskopa (Mason Technology, Dublin, Ireland) (slika 4.6.), po postupku koji su opisali O'Shea i sar. (2015). Sprašeni trop paradajza je posut po predmetnom staklu, na njega je nanoseno par kapi suncokretovog ulja i uzorak je prekriven pokrovnim staklom. Da bi se obojili različiti polisaharidi, uzorak je obojen toluidin plavim, metahromatskom bojom koja boji pektine u roze-ljubičastu, a lignifikovanu celulozu u tamno plavo (Flint, 1994). Slike su snimljene pri uvećanju objektiva od 10x, korišćenjem tehnike svetlog polja i polarizovane svetlosti sa ukrštenim ili blago neukrštenim polarizatorima, da bi se naglasile birefringentne materije. Birefringencija ili dvostruka refrakcija je optičko svojstvo materije da ima indeks prelamanja svetlosti koji zavisi od polarizacije i smera prolaska svetlosti, a karakteristično je za mnoge supstance sa kristalnom strukturom, kao što su kalcit, škrob, celuloza, šećer, čvrste masti i kolagen (Flint, 1994).

4.4.7.3. Elektronska mikroskopija liofilizata tropa

Uzorak sprašenog liofilizata tropa posut je po aluminijumskom nosaču sa adhezivnom trakom na bazi ugljenika i presvučen hromom kao što je opisano u radu O'Shea i sar. (2015). Uzorak je snimljen korišćenjem elektronskog mikroskopa Zeiss Supra 40 VP sa emisijom polja (Carl Zeiss, Cambridge, UK) pri naponu od 5 kV. Slike su prikupljene u opsegu uvećanja od 100x do 5000x.



Slika 4.6. Optički mikroskop sa polarizatorima korišćen za posmatranje liofilizovanog tropa

4.4.8. Određivanje veličine čestica liofilizata tropa

4.4.8.1. *Određivanje veličine čestica liofilizata tropa prosejavanjem*

Srednji prečnik čestica prašenog liofilizata tropa određen je prosejavanjem prethodno izvaganog uzorka (50 g) kroz sedam sita, korišćenjem Bühler-ove (Uzwil, Switzerland) rotacione mašine za prosejavanje. Veličina otvora na sitima kretala se od 500 μm to 100 μm , a zabeležena je masa tropa zadržana na svakom situ, kao i masa koja je propala na dno. Srednji prečnik čestica izračunat je prema sledećoj jednačini (Lepojević, 2000):

$$\frac{100}{d} = \sum \left(\frac{m_i}{d_i} \right) \quad (6)$$

gde je: m_i - maseni udeo frakcije i ; d_i - srednji prečnik frakcije i . Merenja su urađena u dva ponavljanja.

4.4.8.2. *Određivanje veličine čestica rehidriranog liofilizata tropa laserskom difrakcijom*

Raspodela veličine čestica u rehidriranim uzorcima prašenog liofilizata tropa paradajza, različitih koncentracija i tretiranih na različitim temperaturama, određena je primenom analizatora veličine čestica laserskom difrakcijom Mastersizer 2000, opremljenog Hydro

2000 μP disperzionom jedinicom (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, UK). Suspenzije tropa paradajza izmerene su nakon vremena potrebnog da se potpuno hidriraju (18 h). Uzorci su dodavani u destilovanu vodu u disperzionoj jedinici sve dok nije postignuto adekvatno zatamnjenje sočiva (10–20%). Distribucija veličine čestica izračunata je na osnovu profila rasute svetlosti, korišćenjem softvera proizvođača instrumenta (Mastersizer 2000). Pomoću softvera su izračunati parametri $d[0,1]$, $d[0,5]$ i $d[0,9]$ u μm . Parametar $d[0,1]$ predstavlja graničnu vrednost zapreminskog prečnika čestica od kog 10% čestica ima manji prečnik. Parametar $d[0,5]$ predstavlja graničnu vrednost zapreminskog prečnika od kog 50% čestica ima manji prečnik. Parametar $d[0,9]$ predstavlja graničnu vrednost zapreminskog prečnika od kog 90% čestica ima manji prečnik. U svakom ispitanom uzorku, pomoću softvera izračunat je srednji zapreminski prečnik $D[4,3]$ i površinski prečnik $D[3,2]$ u μm prema formulama koje su naveli Moelants i sar. (2014a):

$$D[4,3] = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (7)$$

$$D[3,2] = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (8)$$

gde je n_i broj čestica prečnika d_i (u μm). Sva merenja su izvedena u tri ponavljanja.

4.4.9. Ispitivanje svojstava hidratacije liofilizata tropa

Koeficijent bubrenja i kapacitet vezivanja vode (WRC – water retention capacity) sprašenog liofilizata tropa paradajza nakon tretmana na različitim temperaturama, određeni su u tri ponavljanja, primenom metoda opisanih u radu Robertson i sar. (2000), sa modifikacijama. U cilju određivanja koeficijenta bubrenja, 200 mg liofilizata tropa paradajza, suspendovanog u 10 ml destilovane vode, zagrevano je u zatvorenoj kivetu prečnika 1,5 cm na 60°C i 100°C tokom 30 minuta. Uzorak ostavljen na sobnoj temperaturi korišćen je kao kontrola. Uzorci su nakon zagrevanja ohlađeni česmenskom vodom. Zapremina taloga koji zauzima uzorak očitana je nakon 60 i 90 minuta, kao i nakon vremena potrebnog za uravnoteženje sistema (18 h). Koeficijent bubrenja izračunat je prema sledećoj jednačini (Robertson i sar., 2000):

$$\text{Koeficijent bubrenja} = \frac{\text{zapremina taloga}}{\text{masa liofilizata}} \quad (9)$$

U cilju određivanja kapaciteta vezivanja vode (WRC), 2 g liofilizata tropa paradajza hidrirano je u 30 ml destilovane vode u zatvorenoj kiveri na sobnoj temperaturi. Nakon vremena potrebnog za uravnoteženje (18 h), uzorci su zagrevani na 60°C i 100°C tokom 30 minuta. Nakon hlađenja, uzorci su centrifugirani na 3000 g tokom 20 minuta. Uzorak ostavljen na sobnoj temperaturi korišćen je kao kontrola. Supernatant je dekantovan i uzorak je izvagan. Kapacitet vezivanja vode (WRC) izračunat je prema sledećoj jednačini (Robertson i sar., 2000):

$$WRC \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{\text{masa vlažnog taloga} - \text{masa liofilizata}}{\text{masa liofilizata}} \quad (10)$$

4.4.10. Reološka ispitivanja rehidriranih liofilizata tropa paradajza i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza

Reološka ispitivanja rehidriranih liofilizata tropa paradajza i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza izvedena su na 25°C pomoću Haake MARS reometra (Thermo Scientific, Karlsruhe, Germany). Da bi se sprečilo sušenje uzoraka tokom merenja, u svim testovima korišćen je teflonski poklopac (*solvent trap*). Sva reološka merenja su izvedena u tri ponavljanja.

4.4.10.1. Kriva proticanja kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza

Merni pribor Z20 DIN (unutrašnji prečnik posude = 21,7 mm, zazor = 0,85 mm) korišćen je za snimanje tiksotropne petlje kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza. Odsustvo efekta klizanja je prethodno potvrđeno merenjem istih uzoraka nazubljenim sistemom cilindara Z38S/Z43S. Snimanje tiksotropne petlje izvedeno je prvo linearnim povećanjem brzine smicanja od 0 do 100 s⁻¹ za 120 s, zatim održavanjem na 100 s⁻¹ tokom 120 s, i na kraju linearnim smanjenjem brzine smicanja na 0 s⁻¹ tokom 120 s. Površina tiksotropne petlje (*S*) izračunata je kao razlika između površine ispod gornje (rastuće) krive i površine ispod donje (opadajuće) krive u razmatranom opsegu brzina smicanja (jednačina 11):

$$\text{Površina tiksotropne petlje (S)} = S_{\text{gornje}} - S_{\text{donje}} \quad (11)$$

gde S_{gornje} i S_{donje} (Pa/s) predstavljaju površine dobijene ispod rastuće i opadajuće krive proticanja.

Dalje poređenje uzoraka je izvedeno fitovanjem eksperimentalnih podataka za opadajuću krivu sa stepenom jednačinom (Đaković, 2006):

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (12)$$

gde je τ napon smicanja (Pa), $\dot{\gamma}$ brzina smicanja (s^{-1}), K indeks konzistencije ($Pa\ s^n$) i n indeks proticanja. Prividni viskozitet je očitana sa krive proticanja kao srednja vrednost na $100\ s^{-1}$.

4.4.10.2. Prinosni napon kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza

Da bi se odredio prinosni napon kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza, izvedena su merenja pod kontrolisanim naponom (CS režim) primenom nazubljenog sistema senzora ploča-ploča PP35S (prečnik = 35 mm i zazor = 1 mm) da bi se izbeglo klizanje. Određivanje prinosnog napona marmelade izvedeno je primenom glatkog sistema senzora ploča-ploča PP35 (prečnika 35 mm i sa zazorom od 1 mm), jer marmelada nije pokazala proklizavanje, verovatno usled odsustva guma. Nakon perioda čekanja od 300 s, napon smicanja izmeren je u CS režimu u opsegu od 1 Pa do 1000 Pa u toku 180 s, da bi se dobilo 50 tačaka. Presek linearnih segmenata na log-log dijagramu deformacije u zavisnosti od vrednosti napona ukazuje na prelaz iz elastičnog ponašanja u proticanje i predstavlja vrednost prinosnog napona.

4.4.10.3. Oscilatorna merenja rehidriranih liofilizata tropa i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza

Oscilatorna merenja (*frequency sweep*) rehidriranih liofilizata tropa i kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza izvedena su primenom sistema senzora ploča-ploča PP35 (prečnik = 35 mm i zazor = 1 mm). Mehanički spektar je snimljen u opsegu frekvencija 0,1-10 Hz, pri naponu od 1 Pa. Korišćeni napon leži u linearnom viskoelastičnom području, što je prethodno određeno merenjima pri promeni amplitude od 0,5 do 100 Pa, pri frekvenciji od 1 Hz (*stress sweep*).

4.4.10.4. Oscilatorna merenja kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza pri temperaturnim promenama

Da bi detektovali promene u reološkim svojstvima uzoraka kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza tokom toplotnog tretmana, izvedena su oscilatorna merenja pri temperaturnim promenama (*temperature sweep*) korišćenjem nazubljenog sistema senzora ploča-ploča PP35S (prečnik = 35 mm i zazor = 1 mm). Tokom

merjenja, temperatura peltier ploče na koju su smešteni uzorci se povećavala od 25 do 90°C tokom 600 s, pri fiksnom naponu od 1 Pa, sa frekvencijom od 1 Hz. Nakon procedure zagrevanja, sledio je korak hlađenja pri istim uslovima (fiksnom naponu od 1 Pa i frekvenciji od 1 Hz), u opsegu temperatura od 90 do 25°C tokom 600 s. Ista merjenja su urađena i za marmeladu primenom glatkog sistema senzora ploča-ploča PP35 (prečnik = 35 mm i zazor = 1 mm).

4.4.10.5. Opis modela primenjenog na podatke dobijene tokom oscilatornih merenja uzoraka rehidriranog liofilizata tropa

Na osnovu rezultata oscilatornih merenja sprovedenih na uzorcima rehidriranog liofilizata tropa, izveden je zaključak da se ispitani sistemi ponašaju kao viskoelastična čvrsta tela. Reološki odgovor sistema ukazuje na anomalije prilikom disipacije energije. U tu svrhu, korišćeni su frakcioni izvodi (Podlubny, 1999). Primenjena je modifikovana frakciona Kelvin-Voigt-ova modelna jednačina (Djordjević i sar., 2003):

$$\sigma_T(t) = G_s \gamma(t) + \eta {}_0D_t^\alpha (\gamma(t)) \quad (13)$$

gde je $\gamma(t)$ – komponenta brzine smicanja, G_s – statički modul elastičnosti, η – efektivni modul, ${}_0D_t^\alpha (f(t)) = \frac{d^\alpha}{dt^\alpha} (f(t))$ – frakcioni izvod neke funkcije $f(t)$ i α – red frakcionog izvoda (koeficijent prigušenja). Korišćena je Caputo-va definicija frakcionog izvoda funkcije $f(t)$, koja je data u sledećem obliku (Podlubny, 1999):

$${}_0D_t^\alpha (f(t)) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(t')}{(t-t')^\alpha} dt' \quad (14)$$

gde je t nezavisna promenljiva (vreme), a $\Gamma(1-\alpha)$ je gama funkcija. Ako je parametar $\alpha = 0$, dobija se ${}_0D_t^\alpha (f(t)) = f(t)$. Kada je $\alpha = 1$, odgovarajuća gama funkcija $\Gamma(1-\alpha) \rightarrow \infty$. U tom slučaju frakcioni izvod nije definisan. Međutim, može se pokazati da u granicama kada $\alpha \rightarrow 1$, sledi ${}_0D_t^\alpha (f(t)) = \dot{f}(t)$, gde tačka ukazuje na izvod prvog reda. Stoga, kada je $0 \leq \alpha < 1$, jednačina 13 opisuje fenomen prigušene disipacije. Niže vrednosti parametra α ukazuju na izraženiji efekat prigušenja.

Prvi član desne strane jednačine 13 predstavlja povratni (elastični) deo, a drugi član predstavlja nepovratni (viskozni) deo komponente ukupnog napona. Ako je parametar $\alpha = 0$, dobijamo ${}_0D_t^\alpha (\gamma(t)) = \gamma(t)$. U tom slučaju, drugi član jednačine 13 dodatno doprinosi

elastičnom Hukovom ponašanju. Kada $\alpha \rightarrow 1$, dobijamo ${}_0D_t^\alpha(\gamma(t)) \rightarrow \dot{\gamma}(t)$. U tom slučaju, drugi član predstavlja čisto viskozni doprinos ukupnom naponu.

Jednačina 13 se transformiše iz domena vremena u domen frekvencije korišćenjem Fourier-ove integralne transformacije. Jednačina transformacije je izražena u obliku $F[\sigma_T(t)] = G^*F[\gamma(t)]$, gde je $F[\circ]$ Fourier-ov operator i G^* je kompleksni dinamički modul ($G^* = G' + iG''$), gde je G' – modul elastičnosti, G'' – modul viskoznosti i $i = \sqrt{-1}$ je imaginarna jedinica. Fourier-ova transformacija frakcionog izvoda komponente brzine smicanja $\gamma(t)$ je izražena kao $F[{}_0D_t^\alpha(\gamma(t))] = (i\omega)^\alpha F[\gamma(t)]$, gde je ω ugaona frekvencija (Djordjević i sar., 2003). Moduli elastičnosti i viskoznosti su izraženi kao:

$$G'(\omega) = G_s + \eta\omega^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (15)$$

$$G''(\omega) = \eta\omega^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (16)$$

gde modul očuvanja energije $G'(\omega)$ kvantifikuje elastično ponašanje, a modul gubitka energije $G''(\omega)$ kvantifikuje viskozno ponašanje sistema. Parametri modela: G_s – statički modul elastičnosti, η – efektivni modul i α – koeficijent prigušenja (red frakcionih izvoda) je određen poređenjem setova eksperimentalnih podataka $G'(\omega)$ u zavisnosti od ω i $G''(\omega)$ u zavisnosti od ω za različite sisteme sa predviđanjem modela.

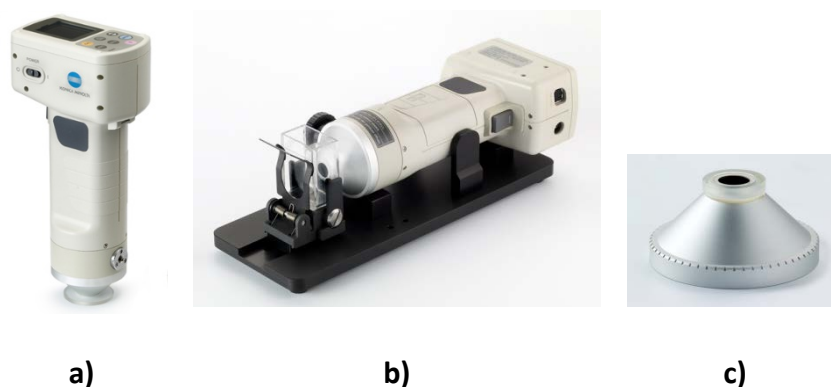
4.4.11. Određivanje konzistencije kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza po Bostwick-u

Konzistencija kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza određena je pomoću Bostwick-ovog konzistometra. Za merenje je upotrebljeno 70 ml uzorka prethodno temperiranog na 20°C. Rastojanje koje je prešao uzorak očitano je nakon 30 s. Rezultat je izražen u cm/30 s, kao prosek dva merenja.

4.4.12. Instrumentalno merenje površinske boje liofilizata tropa, kečapa i marmelade

Površinska boja uzoraka liofilizata tropa, kečapa i marmelade izmerena je pomoću Chroma Meter-a CR-400 (Konica Minolta, Tokyo, Japan) (slika 4.7.a). Boja kečapa od svežeg tropa paradajza, u svim fazama proizvodnje, izmerena je u staklenoj kiveti sa dužinom puta svetlosti od 10 mm (CM-A98), montiranoj na nosač za merenje boje tečnih uzoraka (CR-A505) (slika 4.7.b). Boja komercijalnih kečapa, kao i kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa paradajza, izmerena je korišćenjem cevi za zaštitu izvora svetlosti CR-A33f, nastavka

dizajniranog za merenje boje mekih uzoraka (slika 4.7.c). Parametri boje CIE L* (svetloća), CIE a* (+a* = crveni ton, -a* = zeleni ton), CIE b* (+b* = žuti ton, -b* = plavi ton), C* (hroma – zasićenost boje) i h° (ugao boje) očitani su pomoću standardnog D₆₅ izvora svetlosti (čije zračenje odgovara prosečnom podnevnom svetlu) i ugla posmatranja od 2°. Tristimulusne vrednosti CIE L*a*b* parametara kalibrisane su naspram standardne bele pločice (Y=84,8; x=0,3199; y=0,3377). Boja svih uzoraka izmerena je u pet ponavljanja.



Slika 4.7. Instrumentalno merenje boje: a) merni instrument Konica Minolta CR-400; b) nosač za merenje boje tečnih uzoraka; c) nastavak CR-A33f sa konkavnim zaštitnim staklom

Veza između izvedenih (C*, h°) i osnovnih (L*, a* i b*) parametara boje može se prikazati sledećim formulama (Topuz i sar., 2009):

$$C^* = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (17)$$

$$h^\circ = \arctan\left(\frac{b}{a}\right) \quad (18)$$

Vrednost ugla boje (h°) predstavlja položaj određene boje u točku boje, pri čemu je crveno ljubičasta na uglu od 0°, žuta na 90°, plavo zelena na 180° i plava na 270°. Vrednost hrome (C*) predstavlja zasićenost boje uzorka, pri čemu visoke vrednosti predstavljaju žive boje (Topuz i sar., 2009; Tepić i sar., 2010).

Ukupna promena boje (ΔE) izračunata je prema sledećoj formuli (Barreiro i sar., 1997, Rajchl i sar., 2010):

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2} \quad (19)$$

Na osnovu vrednosti ΔE utvrđeno je da li je ukupna razlika u boji vidljiva golim okom prema radu Francis i Clydesdale (1975). Ako je vrednost ΔE manja od 1, razlika u boji nije uočljiva golim okom. Ako se vrednost ΔE kreće u intervalu od 1 do 3, razlika u boji nije očigledna golim okom. Ako je vrednost ΔE veća od 3, razlika u boji je očigledna golim okom.

4.4.13. Senzorska ocena kečapa i marmelade proizvedenih od svežeg i liofilizovanog tropa paradajza

4.4.13.1. *Senzorska ocena kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza pomoću panela treniranih ocenjivača*

Šest treniranih panelista, između 25 i 50 godina starosti, sa Naučnog instituta za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, učestvovalo je u ispitivanju senzorskih svojstava kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza. Senzorska svojstva kečapa od tropa paradajza upoređena su sa komercijalnim kečapima prisutnim na domaćem tržištu. Panelisti su prošli 100 h opšteg treninga za panel za senzorsku deskriptivnu analizu. Trening je obuhvatao tehnike i vežbe u identifikaciji, razvoju terminologije i ocenjivanju intenziteta senzorskih atributa. Na ovaj način, visoko treniran panel pokazao je eksternu ponovljivost i reproduktivnost (ISO, 2012).

Panelisti su prošli dodatni trening o proizvodima od paradajza za potrebe ove studije. Održano je šest dvočasovnih sesija da bi se uspostavila senzorska terminologija za paradajz. U početku, panelisti su koristili termine iz prethodnog rada u našoj laboratoriji (Belović i sar., 2012), ali im je rečeno da su oni samo početna tačka i da mogu da zadrže, obrišu ili dodaju bilo koji termin. Pored individualnog glasanja korišćen je i konsenzus kako bi se dozvolila dalja diskusija nakon svakog uzorka i da bi se uspostavili deskriptori. Vođa panela je vodio diskusiju o svakom dodatnom deskriptoru kako bi se odredili prigodnost termina, definicija, referentni standardi kao i tehnike ocene (Hongsoongnern i Chambers, 2008; Bannwart i sar., 2008).

Panel je odabrao sledeće deskriptore za opis senzorskog profila kečapa: izgled (1 atribut), miris (2 atributa), ukus (3 atributa), naknadni ukus (1 atribut), aroma (2 atributa) i tekstura (1 atribut). Nakon dogovora koji deskriptori će se koristiti, panel je ocenio sve uzorke po intenzitetu (Meilgaard i sar. 2000). Ocena intenziteta od strane panela izvedena je korišćenjem nestrukturirane linearne skale sa tačkama 0 – nije uočeno i 100 – veoma izraženo. Uzorci kečapa stavljeni su u specijalne providne plastične posude koje su zatvorene plastičnim poklopcem. Nakon skladištenja u frižideru (+4°C) i prethodnog temperiranja na sobnoj temperaturi (23 ± 2°C) tokom 30 minuta, posude označene trocifrenim šiframa napunjene su do 2/3 nivoa i predstavljene panelu. Svakom panelisti su posluženi dupli uzorci u različitim sesijama nasumičnim redosledom. Destilovana voda je poslužena za čišćenje usta

između uzoraka tokom ocene. Ocena je sprovedena u kabinama za degustaciju sa odgovarajućom kontrolom uslova okoline (ISO, 2007).

4.4.13.2. *Senzorska ocena kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza pomoću panela potrošača*

U potrošačkom testu učestvovalo je 66 ispitanika sa Naučnog instituta za prehrambene tehnologije i Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. U prvoj fazi potrošačkog testa potrošači su zamoljeni da iznesu svoje mišljenje o dopadljivosti prezentovanih uzoraka kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza. Ukupna dopadljivost proizvoda, kao i dopadljivost pojedinačnih senzorskih svojstava (boje, mirisa, gustine, strukture i ukusa) ocenjena je uz primenu hedonske skale sa 7 kategorija, pri čemu je 1 = izuzetno mi se ne dopada, 5 = niti mi se dopada, niti mi se ne dopada, 7 = izuzetno mi se dopada. Smatra se da proizvod od tropa paradajza ima prihvatljiva senzorska svojstva za potrošače ukoliko je srednja ocena ukupne dopadljivosti veća od 4 (niti mi se dopada, niti mi se ne dopada).

U drugoj fazi potrošačkog testa, potrošači su zamoljeni da popune anketu redom (bez listanja unapred) da bi se ispitao njihov stav prema proizvodima odmah nakon degustacije, a zatim nakon što dobiju određene informacije, kao što je funkcionalnost proizvoda (povećan sadržaj vlakana) i sirovina koja je korišćena u proizvodnji (sporedni produkt prerade paradajza). Zatim, potrošači su trebali da popune koliko vode računa da se zdravo hrane na skali od 1 do 7, kao i koliko često konzumiraju kečap i marmeladu. Navike potrošača vezane za izbor određenog kečapa/marmelade prilikom kupovine, kao i učestalost korišćenja kečapa/marmelade direktno i za pripremu jela/poslastica ocenjene su na skali od 1 do 5. Na samom kraju ankete prikupljeni su demografski podaci o polu, starosti, obrazovanju, primanjima, visini i telesnoj masi za potrebe proračuna BMI (body mass index – indeks telesne mase), pošto se ovakva pitanja smatraju najneprijatnijim za potrošače. BMI je izračunat kao telesna masa (kg) podeljena sa kvadratom visine (m).

Potrošački test je sproveden u kabinama za degustaciju sa odgovarajućom kontrolom uslova okoline (ISO, 2007). Na svakom ocenjivačkom mestu nalazili su se uzorci kečapa i marmelade u providnim plastičnim posudama, ocenjivački list (dat u Prilogu), pribor za pisanje, tacna, dve kašike (po jedna za svaki prezentovani proizvod), ubrus, čaša sa destilovanom vodom i posuda za odlaganje korišćenih kašika (slika 4.8.). Uzorci su prezentovani nakon skladištenja u frižideru (+4°C) i prethodnog temperiranja tokom 30 minuta na sobnoj temperaturi. Potrošači su zamoljeni da između ocene kečapa i marmelade usta isperu destilovanom vodom.



Slika 4.8. Postavka kabine za potrošački test

4.4.14. Statistička analiza

Statistička analiza izvedena je pomoću softverskog sistema STATISTICA (StatSoft, Inc. (2013), version 12.0 (www.statsoft.com)). Osnovna statistika je primenjena da bi se izračunale srednje vrednosti, standardne devijacije i standardne greške. Standardna greška (standardna devijacija podeljena sa kvadratnim korenom broja ponavljanja) je korišćena umesto standardne devijacije kod analize bioaktivnih jedinjenja i biološke aktivnosti zbog različitog broja ponavljanja kod različitih testova. Za poređenje srednjih vrednosti na nivou značajnosti od 5% primenjeni su analiza varijanse (ANOVA) i Duncan-ov *post-hoc* test. Između sadržaja antioksidativnih jedinjenja u ekstraktima i njihove antioksidativne aktivnosti u različitim testovima izračunati su Pearson-ovi korelacioni koeficijenti.

Slike dobijene pomoću stereomikroskopa analizirane su primenom Image Pro Plus 6 softvera. Distribucija veličine agregata čestica tropa paradajza određena je automatskim brojanjem i merenjem svih objekata tamnijih od pozadine i istih ili većih od pojedinačne čestice tropa paradajza.

Numerički podaci za matematičko modelovanje analizirani su korišćenjem softvera Matlab R2011b. Metoda najmanjih kvadrata korišćena je za minimizaciju odstupanja eksperimentalnih i računskih vrednosti $\ln(G'(\omega))$ i $\ln(G''(\omega))$ i na osnovu toga za određivanje optimalnih vrednosti parametara modela. Minimalno odstupanje (*goodness of fit*) kvantifikovano je: (1) brojem stepeni slobode fitovanja, (2) standardnom devijacijom i (3) relativnom greškom.

Podaci dobijeni senzorskom analizom različitih kečapa konvertovani su u matricu odabranih senzorskih atributa (kolone) i uzoraka kečapa (redovi). Analiza glavnih komponenti (PCA) sprovedena je korišćenjem XLSTAT statističkog softverskog paketa za Microsoft Excel, verzija 2012.2.02 (Addinsoft, New York, NY, USA).

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Nutritivni sastav svežeg tropa i soka paradajza

Uporedni prikaz nutritivnih sastava svežeg tropa i soka paradajza prikazan je u tabeli 5.1. Osnovni hemijski sastav svežeg tropa, preračunat na suhu materiju, sličan je onom koji je objavljen u radu Del Valle i sar. (2006), pri čemu su u oba ispitivanja prehrambena vlakna glavna komponenta tropa paradajza, čineći oko 60% suve materije. Trop paradajza ima veći sadržaj ukupne suve materije od soka paradajza, što povlači sa sobom i veći sadržaj drugih nutrijenata. U skladu sa tim, sadržaj proteina i masti je veći u tropu, što se delom tumači i prisustvom semena koje sadrži dosta proteina (35%) i masti (25%) (Schieber i sar., 2001). Međutim, sadržaj proteina i masti je veći u suvoj materiji soka. Odnos masnih kiselina u tropu i soku paradajza sličan je odnosu masnih kiselina u ulju ekstrahovanom iz semena paradajza (Demirbas, 2010). Palmitinska kiselina je glavna zasićena masna kiselina u tropu i soku paradajza, za kojom slede stearinska i miristinska kiselina, a od nezasićenih masnih kiselina dominira linolna kiselina, za kojom slede α -linolenska i oleinska kiselina. Udeo miristinske, stearinske i oleinske kiseline bio je nešto veći u tropu, dok je sok imao nešto veći udeo palmitinske i linolne kiseline.

Sadržaj šećera, kiselina i pH vrednost bili slični u tropu i soku. Najveći deo suve materije soka paradajza čine materije rastvorljive u vodi, pre svega šećeri, a zatim kiseline i proteini. Trop paradajza ima viši sadržaj ukupnih mineralnih materija i natrijuma u suvoj materiji, dok sok ima viši sadržaj kalijuma u suvoj materiji. U svežem tropu bilo je neizvodljivo određivanje sadržaja rastvorljive suve materije refraktometrijski, zbog njegove nehomogenosti. Prehrambena vlakna i celulozu nije bilo moguće pouzdano odrediti u soku uobičajenim (gravimetrijskim) metodama, zbog njihovog niskog sadržaja.

Sadržaj ukupnih pektinskih materija u suvoj materiji tropa bio je veći nego u suvoj materiji soka. Odnos pektina, pektinske kiseline i protopektina bio je sličan u tropu i soku. Pektinska kiselina činila je najveći deo pektinskih materija u oba uzorka, pektin je bio drugi po udelu, dok je udeo protopektina bio najmanji. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je u ispitanim uzorcima došlo do značajne demetilacije molekula pektininske kiseline, kao i do razgradnje protopektina, što je verovatno posledica zrelosti paradajza korišćenog za ispitivanja.

Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da glavnu razliku u nutritivnom profilu tropa i soka čine prehrambena vlakna. Stoga bi proizvodi od tropa paradajza imali povećan sadržaj ovog nutrijenta koji je deficitaran u savremenoj ishrani. Sa druge strane, seme može

da se izdvoji iz tropa i dalje koristi za dobijanje ulja, koje poseduje nutritivni profil sličan sojinom ulju i pogodno je za primenu u salatama (Eller i sar., 2010). Pogača (ostatak nakon ceđenja ili ekstrakcije ulja) je bogata proteinima nutritivnog kvaliteta sličnog drugim proteinima biljnog porekla (Sogi i sar., 2005). Zbog toga neki autori (Ala'a i sar., 2010) predlažu da se pogača koristi za obogaćivanje hleba, što predstavlja najnoviji trend zbog sve veće potrebe tržišta za hranom koja ima manji sadržaj ugljenih hidrata i nižu energetske vrednost, a veći sadržaj proteina, u cilju smanjenja telesne mase i razvoja mišićne mase.

Tabela 5.1. Nutritivni sastav svežeg tropa i soka paradajza

Pokazatelj	Trop paradajza		Sok paradajza	
	Na 100 g	Na 100 g SM	Na 100 g	Na 100 g SM
Ukupna SM (g)	14,55	-	4,48	-
Rastvorljiva SM (°Brix)	n.d.	-	4,13	-
Pepeo (g)	0,32	2,20	0,07	1,56
<i>Natrijum (mg)</i>	52,3	359,5	9,8	218,8
<i>Kalijum (mg)</i>	326,5	2.244,0	231,6	5.192,8
pH	4,32		4,46	
Ukupne kiseline izražene kao limunska (g)	0,41	2,82	0,43	9,59
Ugljeni hidrati (g)	3,81	26,19	3,33	74,33
<i>Od toga šećeri (g)</i>	3,81	26,19	3,33	74,33
Vlakna (g)	9,31	63,99	n.d.	n.d.
<i>Celuloza (g)</i>	2,02	13,88	n.d.	n.d.
Ukupne pektinske materije (g)	0,700	4,811	0,119	2,656
<i>Pektin (g)</i>	0,250	1,717	0,044	0,927
<i>Pektinska kiselina (g)</i>	0,360	2,474	0,054	1,124
<i>Protopektin (g)</i>	0,090	0,620	0,021	0,433
Proteini (g)	0,53	3,64	0,36	8,04
Masti (g)	0,12	0,82	0,08	1,79
Sastav masnih kiselina (% pojedinih masnih kiselina u ukupnoj masti)				
Miristinska kiselina		2,74		1,15
Palmitinska kiselina		32,92		38,94
Stearinska kiselina		7,00		2,69
Oleinska kiselina		9,06		4,62
Linolna kiselina		33,46		37,63
α-linolenska kiselina		14,82		14,97

Podaci su izraženi kao srednja vrednost (n = 3).

5.2. Sadržaj bioaktivnih jedinjenja i *in vitro* biološka aktivnost ekstrakata tropa i soka paradajza

Sukcesivna ekstrakcija n-heksanom i etanolom (95%) izabrana je za postupak kojim se iz tropa paradajza ekstrahuju i lipofilne i hidrofилne bioaktivne komponente. Prinosi heksanskih i etanolnih ekstrakata tropa i soka paradajza prikazani su u tabeli 5.2. Rezultati analize varijanse pokazali su da su prinosi lipofilnih ekstrakata značajno niži ($p < 0,05$) od hidrofилnih ekstrakata, kao što je i očekivano. Prinos lipofilnog ekstrakata tropa paradajza bio je značajno viši od prinosa lipofilnog ekstrakata soka ($p < 0,05$), što ide u prilog iskorišćenju sporednog proizvoda prerade paradajza kao izvora lipofilnih jedinjenja, pre svega karotenoida. Ranija istraživanja su pokazala da seme paradajza, kao konstituent tropa, sadrži 27,3% lipida u suvoj materiji koji se mogu ekstrahovati heksanom (Al-Wandawi i sar., 1985). Pokožica paradajza sadrži 2,5-3 puta više likopena od pulpe paradajza (Al-Wandawi i sar., 1985; George i sar., 2004), koji se takođe ekstrahuje heksanom. Veći prinosi etanolnih ekstrakata tumače se time da on rastvara širok spektar polarnih jedinjenja, najviše šećera i kiselina (tabela 5.2.).

Tabela 5.2. Prinosi liofilizovanog soka i tropa paradajza i njihovih lipofilnih i hidrofилnih ekstrakata nakon sukcesivne ekstrakcije heksanom i etanolom

Uzorak	Prinos* (%)
Liofilizat soka	8,4 ± 0,8
Liofilizat tropa	13,5 ± 1,5
Lipofilni (heksanski) ekstrakt soka	0,25 ± 0,05 ^{Bb}
Lipofilni (heksanski) ekstrakt tropa	1,37 ± 0,42 ^{Ba}
Hidrofилni (etanolni) ekstrakt soka	11,83 ± 1,2 ^{Aa}
Hidrofилni (etanolni) ekstrakt tropa	12,15 ± 1,70 ^{Aa}

Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± standardna greška ($n = 6$).

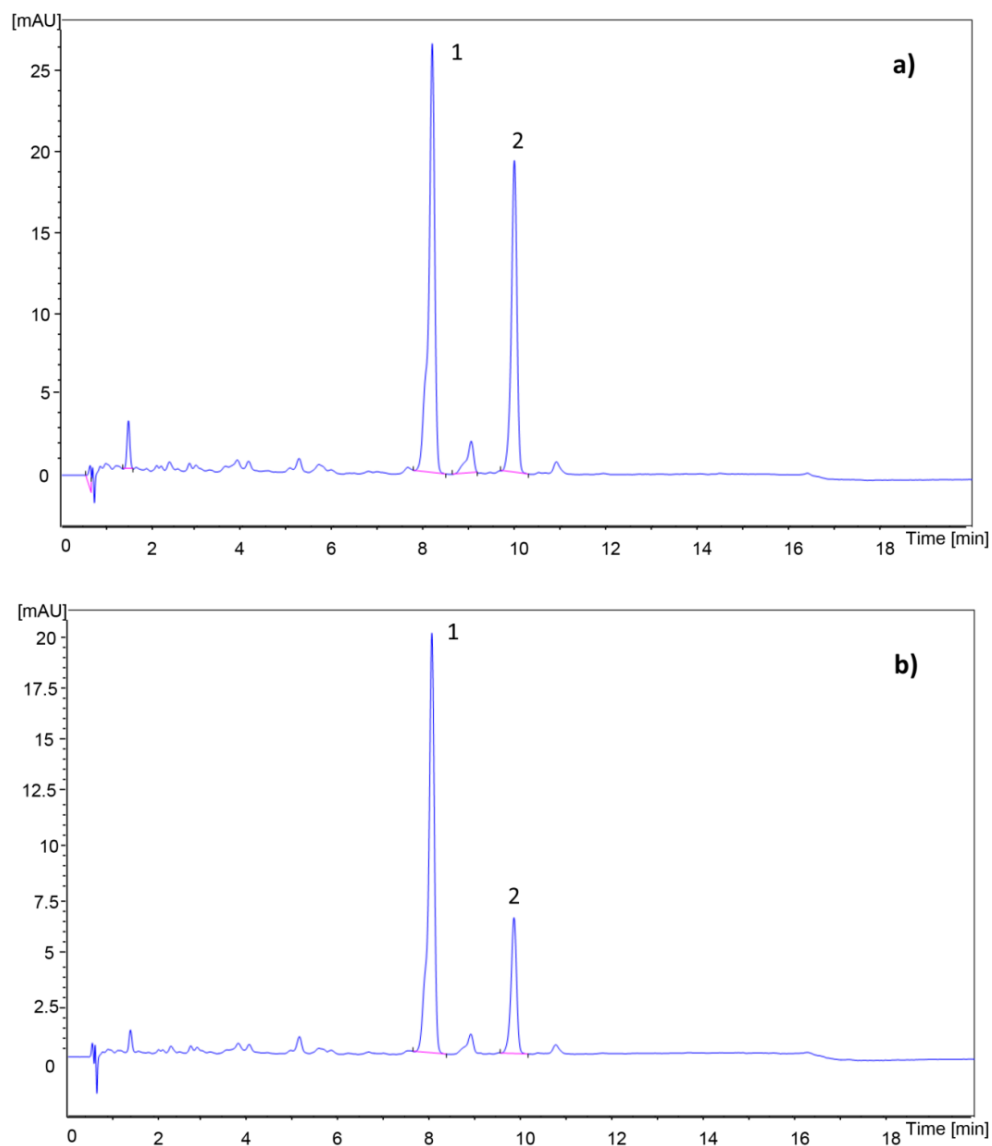
Vrednosti u kolonama iza kojih su različita velika slova i vrednosti posebno za lipofilne i hidrofилne ekstrakte iza kojih su različita mala slova se statistički značajno razlikuju ($p < 0,05$).

*Prinosi ekstrakata su izračunati u odnosu na odgovarajući liofilizat.

5.2.1. Sadržaj karotenoida i fenolnih jedinjenja u lipofilnim i hidrofилnim ekstraktima tropa i soka paradajza

Likopen i β -karoten su identifikovani kao dominantni karotenoidi u lipofilnim ekstraktima (slika 5.1.). Oba jedinjenja su bila prisutna u značajno većoj količini u tropu paradajza, koji je takođe sadržao i veću količinu fenolnih jedinjenja (tabela 5.3.). Ovaj rezultat je bio i očekivan jer je dobro poznato da je pokožica ploda paradajza bogatija likopenom od pulpe (Al-

Wandawi i sar. 1985; George i sar. 2004; Toor i Savage 2005). Pored toga, prethodna istraživanja su pokazala da pokožica i seme, glavne frakcije u tropu paradajza, sadrže znatno veće količine hidrofилnih fenolnih jedinjenja od pulpe (George i sar. 2004; Toor i Savage 2005).



Slika 5.1. Hromatogrami lipofilnih ekstrakata tropa (a) i soka (b) paradajza (1 – likopen, 2 – β -karoten).

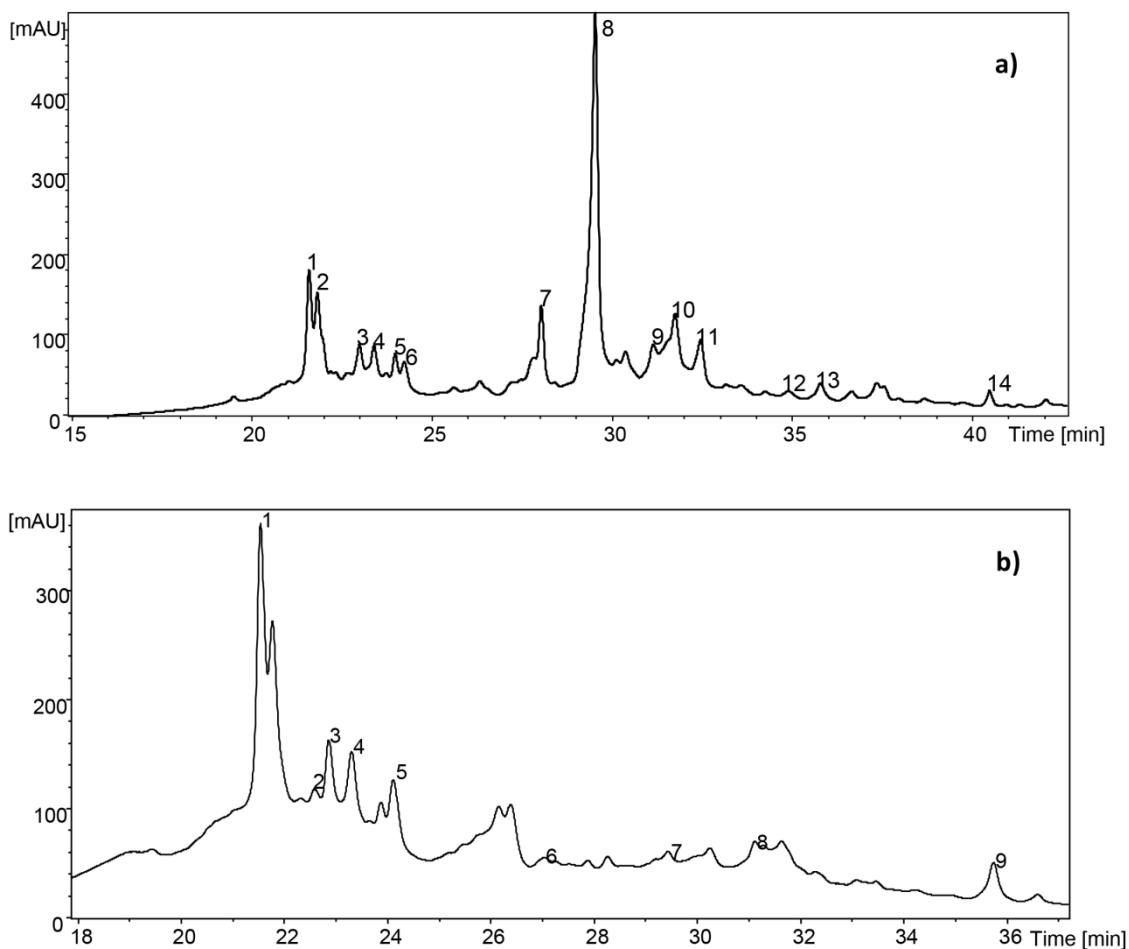
Tabela 5.3. Sadržaj bioaktivnih jedinjenja, antioksidativna aktivnost i ACE inhibitorna aktivnost ekstrakata tropa i soka paradajza

Ekstrakt	Sadržaj i aktivnost antioksidanata	Paradajz trop	Paradajz sok
Lipofilni	Likopen (mg/100 g SM)	31,49 ± 0,04 ^a	19,54 ± 0,04 ^b
	β-karoten (mg/100 g SM)	21,46 ± 0,06 ^a	6,71 ± 0,02 ^b
	FRAP (mg AAE/100 g SM)	144 ± 11,0 ^{Ba}	9,90 ± 0,72 ^{Bb}
	DPPH [•] IC ₅₀ (μg/ml)	175 ± 9,66 ^{Aa}	146 ± 1,33 ^{Aa}
	NO [•] IC ₂₅ (μg/ml)	719 ± 98,6 ^{Ba}	741 ± 40,2 ^{Aa}
	O ₂ ^{•-} IC ₂₅ (μg/ml)	7,79 ± 0,79 ^{Ba}	8,78 ± 0,77 ^{Ba}
Hidrofilni	Ukupni fenoli (mg GAE/100 g SM)	1315 ± 68,1 ^a	784 ± 61,7 ^b
	FRAP (mg AAE/100 g SM)	740 ± 62,9 ^{Aa}	364 ± 26,3 ^{Ab}
	DPPH [•] IC ₅₀ (μg/ml)	164 ± 22,8 ^{Aa}	164 ± 10,0 ^{Aa}
	NO [•] IC ₂₅ (μg/ml)	1259 ± 104 ^{Aa}	240 ± 58,5 ^{Bb}
	O ₂ ^{•-} IC ₂₅ (μg/ml)	133 ± 30,3 ^{Aa}	49,2 ± 3,11 ^{Aa}
	% ACE inh (1 mg/ml)	-2,0 ± 2,8 ^a	-3,4 ± 2,7 ^a
% ACE inh (10 mg/ml)	13,5 ± 0,5 ^a	7,7 ± 0,5 ^b	

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ± standardna greška (n = 6).

Vrednosti u redovima iza kojih su različita mala slova i vrednosti u kolonama (antioksidativna aktivnost) iza kojih su različita velika slova se statistički značajno razlikuju (p < 0,05).

HPLC/UV-PAD hromatogrami fenolnih jedinjenja iz soka i tropa paradajza snimljeni na 330 nm prikazani su na slici 5.2. Kada se uporede liste identifikovanih fenolnih jedinjenja, može se uočiti da trop paradajza sadrži širi spektar fenolnih jedinjenja (tabele 5.4. i 5.5.). Hidroksicinamati (derivati kafene i sinapinske kiseline) su bili prisutni i u soku i u tropu, što je u skladu sa prethodnim saznanjima (Long i sar., 2006; Moco i sar., 2006; Slimestad i Verheul, 2009). Kafeoil-heksozid i njegovi izomeri su najzastupljeniji hidroksicinamati identifikovani u soku paradajza, sa ukupnim sadržajem većim nego u tropu. Rutin je dominantni flavonoid u tropu paradajza i jedini flavonoid detektovan u soku. U prethodnim studijama, flavonoidi su detektovani samo u tkivu pokožice ili identifikovani u tragovima u drugim tkivima paradajza (Long i sar., 2006; Moco i sar., 2006; Slimestad i Verheul, 2009). Od drugih flavonoida, u ovom radu detektovani su samo kvercetin-3-apiozil-rutinozid, halkanaringenin-heksozid i halkanaringenin. Kvercetin glikozidi, halkanaringenin i hlorogenska kiselina, jedinjenja koja su identifikovana u paradajzu u okviru ovog istraživanja, predstavljaju jedinjenja srednje hidrofobnosti za koja je prethodno pokazano da značajno doprinose antioksidativnoj aktivnosti ploda paradajza (Capanoglu i sar. 2008).



Slika 5.2. Hromatogrami hidrofилnih ekstrakata soka (a) i tropa (b) paradajza snimljeni na 330 nm (brojevi pikova se odnose na tabelu 5.4. za trop paradajza i na tabelu 5.5. za sok paradajza)

Tabela 5.4. Hromatografski (HPLC) i spektralni (UV i MS visoke rezolucije) podaci snimljeni u hidrofилnom ekstraktu tropa paradajza i količine detektovanih fenolnih jedinjenja

Broj pika jedinjenja	Retenciono vreme [min]	UV _{max} , nm (online HPLC)	[M-H] ⁻ m/z	MS/MS fragmenti m/z (%)	Pretpostavljena identifikacija	Sadržaj (µg/g liofilizata)
1	21,3	290, 318	341	179, 135	Kafeoil-heksozid	0,369 ± 0,006
					Kafeoil-heksozid izomeri	0,307 ± 0,014
2-4	21,5-23,1	290, 312-318	341	179	3-kafeoilhininska kiselina	0,112 ± 0,007
					Kafeoil-heksozid izomer	0,126 ± 0,002

Nastavak tabele 5.4.

5	23,8	300sh, 330	353	191,179	Kvercetin-3-apiozil-rutinozid	0,082 ± 0,002
6	24,0	~290, ~316	341	179	Kvercetin-3-rutinozid (Rutin)	0,087 ± 0,002
7	27,8	256, 268sh, 300sh, 352	741	609, 301	Kempferol-3-rutinozid	0,878 ± 0,003
8	29,2	254, 298, 356	609	301	di-kafeoilhininska kiselina	4,420 ± 0,041
9	30,8	267, 326	593	285	di-kafeoilhininska kiselina izomer	0,129 ± 0,001
10	31,4	314sh, 328	515	353	Halkonaringenin-heksozid	0,237 ± 0,011
11	32,2	314sh, 328	515	353	Derivat kafene kiseline	0,182 ± 0,015
12	35,0	308sh, 366	433	271	Halkonaringenin	0,093 ± 0,005
13	35,5	298, 328	425	179,135	Kafeoil-heksozid	0,092 ± 0,003
14	40,2	308sh, 366	271		Kafeoil-heksozid izomeri	0,190 ± 0,003

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ± standardna greška ($n = 3$).

Tabela 5.5. Hromatografski (HPLC) i spektralni (UV i MS visoke rezulucije) podaci snimljeni u hidrofilnom ekstraktu soka paradajza i količine detektovanih fenolnih jedinjenja

Broj pika jedinjenja	Retenciono vreme [min]	UV _{max} , nm (online HPLC)	[M-H] ⁻ m/z	MS/MS fragmenti m/z (%)	Pretpostavljena identifikacija	Sadržaj (µg/g liofilizata)
1	21,4	290, 318	341	179, 135	Kafeoil-heksozid	0,815 ± 0,012
2-4	21,6-23,3	290, 312-318	341	179	Kafeoil-heksozid izomeri	0,037 ± 0,002
					4-kafeoilhininska kiselina	0,173 ± 0,007
					5- <i>p</i> -kumaroilhininska kiselina	0,184 ± 0,002
5	24,1	292, 318	353	191, 179, 173	Kvercetin-3-rutinozid (Rutin)	0,166 ± 0,010
6	27,0	296, 320	337	191, 173	Sinapoil derivat	0,032 ± 0,001
7	29,4	254, 270, 356	609	301	Derivat kafene kiseline	0,058 ± 0,003
8	31,1	298	223	179	Kafeoil-heksozid	0,093 ± 0,004
9	36,0	298, 328	425	179,135	Kafeoil-heksozid izomeri	0,105 ± 0,004

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ± standardna greška ($n = 3$).

5.2.2. Antioksidativna aktivnost lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata tropa i soka paradajza

U cilju upoređivanja antioksidativne aktivnosti lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata soka i tropa od paradajza urađena su četiri različita antioksidativna testa. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 5.3. zajedno sa glavnim antioksidativnim jedinjenjima (karotenoidima i ukupnim fenolnim jedinjenjima) prisutnim u ekstraktima.

Lipofilni ekstrakt tropa paradajza ima značajno višu FRAP vrednost (izraženu kao mg ekvivalenata askorbinske kiseline) od ekstrakta soka. U ranijim istraživanjima samo su antioksidanti rastvorljivi u vodi pokazali aktivnost u FRAP testu i zaključeno je da karotenoidi ne poseduju sposobnost redukovanja jona gvožđa (Apak i sar., 2007). Međutim, rezultati istraživanja Ilahy i sar. (2011) pokazali su da postoji značajna korelacija između FRAP testa i ukupnog sadržaja karotenoida. Antiradikalska aktivnost na DPPH radikal oba analizirana lipofilna ekstrakta pokazala je zavisnost od koncentracije, pri čemu se njihove IC₅₀ vrednosti nisu značajno razlikovale. Oba lipofilna ekstrakta takođe su pokazala antiradikalsku aktivnost na azot (II)-oksid i superoksid-anjon radikal zavisnu od koncentracije. Međutim, u opsegu koncentracija korišćenom u ovim testovima (koncentracije ekstrakata bile su 2,5-40 mg/ml, a konačne koncentracije u reakcionoj smeši 0,1-1,6 mg/ml), nijedan od ekstrakata nije imao dovoljno visoku aktivnost da bi se mogla izračunati IC₅₀ vrednost, tako da je umesto IC₅₀ vrednosti izračunata IC₂₅ vrednost. Više koncentracije heksanskih ekstrakata nisu mogle biti testirane zbog njihove slabe rastvorljivosti u polarnom medijumu korišćenom u ovim testovima. Dobijene IC₂₅ vrednosti nisu se značajno razlikovale u lipofilnom ekstraktu tropa i soka paradajza. Stoga je izvedena korelaciona analiza (tabela 5.6.) da bi se ispitala povezanost antioksidativne aktivnosti ekstrakata sa njihovim sadržajem likopena i β-karotena. Uočena je značajna korelacija ($r = 0,975$ i za likopen i za β-karoten na $p \leq 0,05$) između njihovog sadržaja i moći redukcije jona gvožđa. Značajna korelacija između rezultata FRAP testa i sadržaja likopena ustanovljena je takođe u radu Ilahy i sar. (2011).

Tabela 5.6. Korelacioni koeficijenti između sadržaja bioaktivnih jedinjenja i antioksidativne aktivnosti ekstrakata tropa i soka paradajza

Bioaktivna jedinjenja	FRAP	DPPH [•] IC ₅₀	NO [•] IC ₂₅	O ₂ ^{•-} IC ₂₅
Likopen	0,975*	0,726	-0,081	-0,302
β-karoten	0,975*	0,727	-0,080	-0,303
Ukupni fenoli	0,887*	0,020	0,947*	0,663
Hidroksicinamati	-0,904*	-0,008	-0,950*	-0,677
Flavonoli	0,894*	-0,006	0,953*	0,687
Dihidroalkoni	0,905*	-0,009	0,960*	0,662

*Korelacije su značajne na $p < 0,05$.

FRAP vrednost (izračunata kao ekvivalent askorbinske kiseline) hidrofилnih ekstrakata tropa i soka paradajza bila je statistički značajno različita, sa vrednostima sličnim onima dobijenim za voće (Gil i sar. 2002). Međutim, ovi ekstrakti se nisu značajno razlikovali po antiradikalnoj aktivnosti na DPPH radikal. Izračunate IC_{50} vrednosti su bile slične onim dobijenim za ceo plod paradajza (80% metanolni ekstrakt) u studiji koju su sprovedeli Choi i sar. (2011). Razmatrajući antiradikalnu aktivnost na azot (II)-oksid i superoksid-anjon radikal, sok paradajza imao je niže IC_{25} vrednosti za oba radikala, pri čemu je statistički značajna razlika uočena za azot (II)-oksid radikal (tabela 5.3.). Koncentraciona zavisnost antiradikalne aktivnosti na azot (II)-oksid i superoksid-anjon radikal, sa sličnim IC_{25} vrednostima, takođe je uočena kod vodenog ekstrakta semena paradajza u radu Ferreres i sar. (2010). Korelaciona analiza (Tabela 5.6.) sprovedena je između antioksidativne aktivnosti ekstrakata i sadržaja ukupnih fenola i grupa fenolnih jedinjenja (hidroksicinamati, flavonoli i dihidrohalkoni) detektovanih u ekstraktima da bi se obezbedio bolji uvid u njihov odnos. FRAP vrednosti su pokazale značajnu linearnu korelaciju ($r = 0,887$, $p \leq 0,05$) sa sadržajem ukupnih fenola, ukazujući na to da su fenolna jedinjenja odgovorna za redukciju jona gvožđa. Što se tiče grupa pojedinih fenolnih jedinjenja, značajna negativna korelacija je utvrđena između sadržaja hidroksicinamata i IC_{25} vrednosti dobijene u testu antiradikalne aktivnosti na azot (II)-oksid radikal ($r = -0,950$, $p \leq 0,05$). Flavonoli i dihidrohalkoni su pokazali značajnu korelaciju samo sa FRAP testom ($r = 0,894$ i $r = 0,905$, kada je $p \leq 0,05$). Samo slabe i umerene korelacije (od $r = -0,006$ do $r = -0,677$) utvrđene su između DPPH i superoksid-anjon testa sa sadržajem ukupnih fenolnih jedinjenja i grupa fenolnih jedinjenja. Na osnovu ove činjenice može se pretpostaviti da karotenoidi zaostali u tropu nakon ekstrakcije heksanom i naknadno ekstrahovani etanolom mogu da doprinesu antioksidativnoj aktivnosti ovih ekstrakata.

Poređenjem antioksidativne aktivnosti lipofilnih i hidrofилnih ekstrakata može se primetiti da su FRAP vrednosti značajno niže u lipofilnim ekstraktima (tabela 5.3.). Ovaj rezultat ukazuje na to da su fenolna jedinjenja efikasnija u redukciji jona gvožđa, slično rezultatima Ilahy i sar. (2011). Razmatrajući antiradikalnu aktivnost na DPPH radikal, heksanski i etanolni ekstrakti nisu se značajno razlikovani po IC_{50} vrednostima. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima Elbadrawy i Sello (2011) koji su otkrili da se antiradikalna aktivnost pretežno lipofilnog ekstrakta paradajza (petrol etar) i pretežno hidrofилnog ekstrakta (metanol) ne razlikuju značajno kada se testira koncentracija ekstrakta od 200 $\mu\text{g/ml}$. U ovom radu, antiradikalna aktivnost hidrofилnog ekstrakta soka paradajza na azot (II)-oksid bila je značajno viša od antiradikalne aktivnosti lipofilnog ekstrakta (niža IC_{25} vrednost). Sa druge strane, lipofilni ekstrakt tropa paradajza je pokazao višu antiradikalnu aktivnost na azot (II)-oksid radikal od hidrofилnog ekstrakta. Što se tiče antiradikalne aktivnosti na superoksid-anjon radikal, oba lipofilna ekstrakta su imala značajno ($p < 0,05$) niže IC_{25} vrednosti od hidrofилnog ekstrakta, ukazujući na to da su karotenoidi snažniji antiradikalni agensi na superoksid-anjon radikal nego fenolna jedinjenja.

5.2.3. ACE inhibitorna aktivnost hidrofilnih ekstrakata

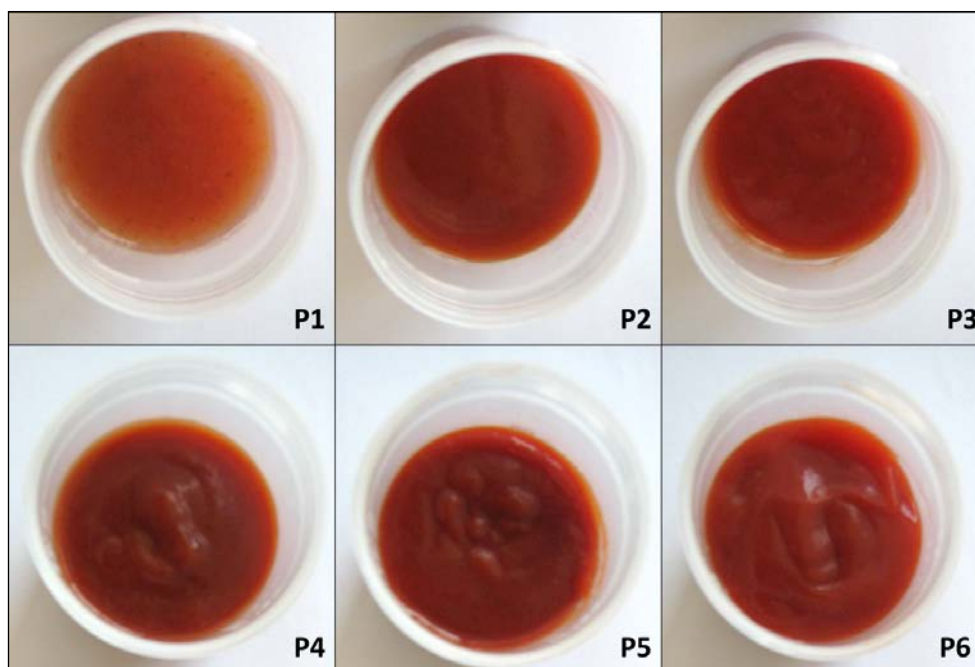
Povrće iz porodice *Solanaceae* (plavi patlidžan, paprika i paradajz) ima visok sadržaj fenolnih jedinjenja (Kwon i sar. 2008). Pošto je hidrofilni ekstrakt paradajza bogat fenolnim jedinjenjima, posebno kvercetinom i derivatima kafene kiseline, pretpostavlja se da može da pokaže izvesnu ACE inhibitornu aktivnost (Actis-Goretta i sar. 2006; Al Shukor i sar. 2013). U tom cilju, procenat ACE inhibicije je određen u dvema koncentracijama (1 mg/ml i 10 mg/ml) ekstrakata tropa i soka paradajza (konačne koncentracije u reakcionoj smeši bile su 0,2 mg/ml i 2 mg/ml). Prema rezultatima predstavljenim u tabeli 5.3. može se zaključiti da niže koncentracije oba ekstrakta ne pokazuju ACE inhibitornu aktivnost. Međutim, veće koncentracije ekstrakata tropa i soka paradajza pokazuju inhibitorni efekat, koji je značajno veći kod ekstrakta tropa paradajza. Veći procenat ACE inhibicije uočen kod ekstrakta tropa paradajza može se objasniti višim sadržajem ukupnih fenola, posebno višim sadržajem rutina i prisustvom kempferola i drugih kvercetin glikozida koji nisu detektovani u ekstraktu soka. Iako se etanol pokazao kao efikasno sredstvo za ekstrakciju fenolnih jedinjenja iz paradajza, zbog slabe rastvorljivosti određenih fenola u ovom medijumu može se pretpostaviti da je ACE inhibitorna aktivnost etanolnih ekstrakata u ovom *in vitro* testu manja nego što stvarno jeste (Al Shukor i sar. 2013). Da bi se potvrdio doprinos pojedinih fenolnih jedinjenja ACE inhibitornoj aktivnosti etanolnog ekstrakta paradajza, potrebna su dalja ispitivanja.

5.3. Karakterizacija kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza

Proces proizvodnje kečapa iz svežeg tropa paradajza kreiran je sa ciljem održivosti prerade paradajza. Stoga je izabran takozvani „cold-break” proces, tokom kojeg se homogenizovani paradajz zagreva samo do 60°C, da bi se izbegli dugi toplotni tretmani koji dovode do gubitka prirodne boje i sveže arome paradajza (Anthon i sar., 2002; Goodman i sar., 2002), promene odnosa između nerastvorljivih i rastvorljivih vlakana (Elleuch i sar., 2011), kao i da bi se smanjili proizvodni troškovi. Međutim, tokom „cold-break” postupka pektolitički enzimi nisu potpuno inaktivirani, što može dovesti do smanjenog viskoziteta kečapa (Anthon i sar., 2002; Goodman i sar., 2002). U ovom radu, sadržaj pektina i nerastvorljivih vlakana u kečapu nije bio dovoljan da obezbedi odgovarajući viskozitet, tako da su ugušćivači (ksantan i guar guma) morali da se dodaju kako bi se obezbedio željeni viskozitet.

Kombinacija sirovina i tehnološkog procesa izabranih u ovom radu obezbeđuje nisku cenu proizvoda od paradajza sa dodatom vrednošću. Sadržaj prehrambenih vlakana u konačnom proizvodu izračunat na osnovu formulacije i proizvedene količine bio bi 4,19%; međutim, on iznosi 3,18%, zbog izdvajanja semena. Prema Regulativi EC No 1924 (2006) i Pravilniku o deklarisanju i označavanju upakovanih namirnica (Sl. glasnik RS, 85/2013), hrana

može da nosi izjavu „izvor vlakana“ ili „sadrži vlakna“ ako proizvod sadrži više od 3 g prehrambenih vlakana na 100 g proizvoda ili više od 1,5 g prehrambenih vlakana na 100 kcal proizvoda. Proizvedeni kečap sa dodatkom vrednošću može da nosi izjavu „izvor vlakana“ jer sadrži 3,18 g prehrambenih vlakana na 100 g proizvoda, odnosno 3,88 g prehrambenih vlakana na 100 kcal proizvoda i pored izdvajanja semena. Bitno je napomenuti da bi primenjeni tehnološki proces mogao da se prilagodi tako da se samo sveža pokožica paradajza koristi kao sirovina za proizvodnju kečapa, s obzirom na to da u svetu postoje sistemi koji se koriste za razdvajanje pokožice i semena iz tropa paradajza (Kaur i sar., 2005). Kečap sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana upoređen je po reološkim svojstvima, površinskoj boji i senzorskim svojstvima sa komercijalnim kečapima sa domaćeg tržišta, kako bi se ispitale sličnosti i razlike sa proizvodima već prisutnim na tržištu (slika 5.3.).



Slika 5.3. Kečap sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana (P1) i komercijalni kečapi (P2-P6)

5.3.1. Nutritivni sastav kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza

Nutritivni sastavi uzoraka iz šest faza proizvodnje kečapa prikazani su u tabeli 5.7. Sadržaj ukupne suve materije se povećao tokom prerade sa 9,11% na 21,71%, što je nešto niža vrednost od vrednosti dobijenih za komercijalne kečape (24,36-33,35%) u radu Sharoba i sar. (2005). Kada je sadržaj rastvorljive suve materije dostigao 15 ± 1 °Brix, seme je uklonjeno pomoću pasirke, između faza 3 i 4. Sadržaj mineralnih materija je pratio trend povećanja suve materije, sa zabeleženim skokom pri dodatku soli (između faza 2 i 3). Konačna pH vrednost i sadržaj ukupnih kiselina ukazuju na nižu kiselost u poređenju sa komercijalnim

kečapima proizvedenim u Nemačkoj i Egiptu (Sharoba i sar., 2005). Kečap sa dodatom vrednošću imao je pH vrednost nižu od 4,0, što se generalno smatra pragom za stabilnost proizvoda (Rajchl i sar., 2010). Ukupni sadržaj šećera u kečapu bio je 17,26%, slično komercijalnim kečapima (12-18%) u radu Sharoba i sar. (2005).

Tabela 5.7. Promena osnovnog hemijskog sastava tokom proizvodnje kečapa

Uzorak	Ukupna SM (%)	Pepeo (%)	Rastvorljiva SM (°Brix)	pH	Ukupne kiseline izražene kao limunska (%)	Ukupni šećeri (%)	Masti (%)
Faza 1	9,11 ± 0,25	0,20 ± 0,01	8,25 ± 0,07	4,06 ± 0,00	0,35 ± 0,00	7,12 ± 0,35	0,11 ± 0,01
Faza 2	12,06 ± 0,19	0,28 ± 0,01	10,53 ± 0,16	4,08 ± 0,01	0,45 ± 0,00	9,82 ± 0,00	0,15 ± 0,01
Faza 3	17,69 ± 0,13	1,66 ± 0,03	16,12 ± 0,20	3,96 ± 0,02	0,52 ± 0,00	14,24 ± 0,00	0,16 ± 0,01
Faza 4	17,75 ± 0,09	1,74 ± 0,03	16,82 ± 0,14	3,94 ± 0,01	0,54 ± 0,00	14,49 ± 0,35	0,10 ± 0,01
Faza 5	19,04 ± 0,16	1,83 ± 0,04	17,80 ± 0,11	3,89 ± 0,02	0,55 ± 0,00	15,71 ± 0,00	0,12 ± 0,01
Faza 6	21,71 ± 0,11	1,96 ± 0,03	20,45 ± 0,13	3,85 ± 0,00	0,87 ± 0,00	17,26 ± 0,35	0,12 ± 0,01

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3).

Sadržaj proteina u finalnom proizvodu (1,52%) bio je oko 50% veći u odnosu na kečap opisan u USDA nacionalnoj bazi podataka (1,04%) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Kečap sa dodatkom vrednošću ima niži sadržaj natrijuma (7052 mg/kg) i energetske vrednost (82,6 kcal/100 g) od sadržaja definisanog za kečap u USDA nacionalnoj bazi podataka (9070 mg Na/kg i 101 kcal/100 g) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Navedeni podaci ukazuju da se kreirani proizvod može dalje poboljšati u pravcu smanjenja sadržaja soli i energetske vrednosti. Generalno, male razlike u sadržaju osnovnih nutrijenata između proizvedenog kečapa i komercijalnih kečapa opisanih u literaturi posledica su različite formulacije korišćene pri proizvodnji kečapa sa povećanim sadržajem vlakana.

Kečap sa dodatkom vrednošću imao je više nego desetstruko veći sadržaj ukupnih prehrambenih vlakana (3,18%) od sadržaja definisanog za kečap u USDA nacionalnoj bazi podataka hrane za standardnu referencu (0,3%) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Što se tiče pojedinih tipova prehrambenih vlakana, treba uočiti da je celuloza gotovo potpuno uklonjena tokom pasiranja, pošto je njen sadržaj u svežem tropu (tabela 5.1.) bio 2,02%, a u finalnom proizvodu 0,11%. Zbog značaja pektinskih materija za reološka svojstva i stabilnost kečapa, ispitana je promena njihove količine tokom proizvodnje (tabela 5.8.).

Tabela 5.8. Promena sadržaja pojedinih pektinskih materija tokom proizvodnje kečapa

Uzorak	Pektin (%)	Pektinska kiselina (%)	Protopektin (%)	Ukupne pektinske materije (%)
Faza 1	0,050 ± 0,002	0,087 ± 0,002	0,023 ± 0,001	0,161 ± 0,004
Faza 2	0,086 ± 0,003	0,128 ± 0,005	0,036 ± 0,003	0,250 ± 0,011
Faza 3	0,138 ± 0,021	0,142 ± 0,010	0,046 ± 0,006	0,326 ± 0,037
Faza 4	0,194 ± 0,002	0,077 ± 0,003	0,048 ± 0,014	0,319 ± 0,009
Faza 5	0,178 ± 0,012	0,119 ± 0,001	0,049 ± 0,001	0,346 ± 0,013
Faza 6	0,168 ± 0,018	0,156 ± 0,013	0,038 ± 0,007	0,362 ± 0,038

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3).

Tokom prerade, sadržaj ukupnih pektinskih materija se povećao tokom uparavanja sa 0,161% na 0,326% usled povećanja sadržaja suve materije. Nakon izdvajanja semena, sadržaj ukupnih pektinskih materija se smanjio na 0,319% (faza 4, tabela 5.8.). Dalje uparavanje dovelo je do povećanja sadržaja ukupnih pektinskih materija, tako da njihov sadržaj u finalnom proizvodu iznosi 0,362% (faza 6, tabela 5.8.). Ova vrednost je slična sadržaju ukupnih pektinskih materija (0,35-0,4%) u komercijalnim kečapima proizvedenim standardnim proizvodnim procesom (Anthon i sar., 2008). Sadržaj ukupnih prehrambenih vlakana (celuloze i pektinskih materija) u proizvedenom kečapu sa dodatkom vrednošću bio je prenizak da bi se obezbedila željena konzistencija, tako da su se morali dodati ugušćivači (ksantan i guar guma). Željena konzistencija kečapa definisana je kao vrednost na Bostwick-ovom konzistometru od 9 cm/30 s od strane industrijskog proizvođača zamrznute pice iz Italije, za kog je kečap proizveden u okviru FP7 projekta CHANCE.

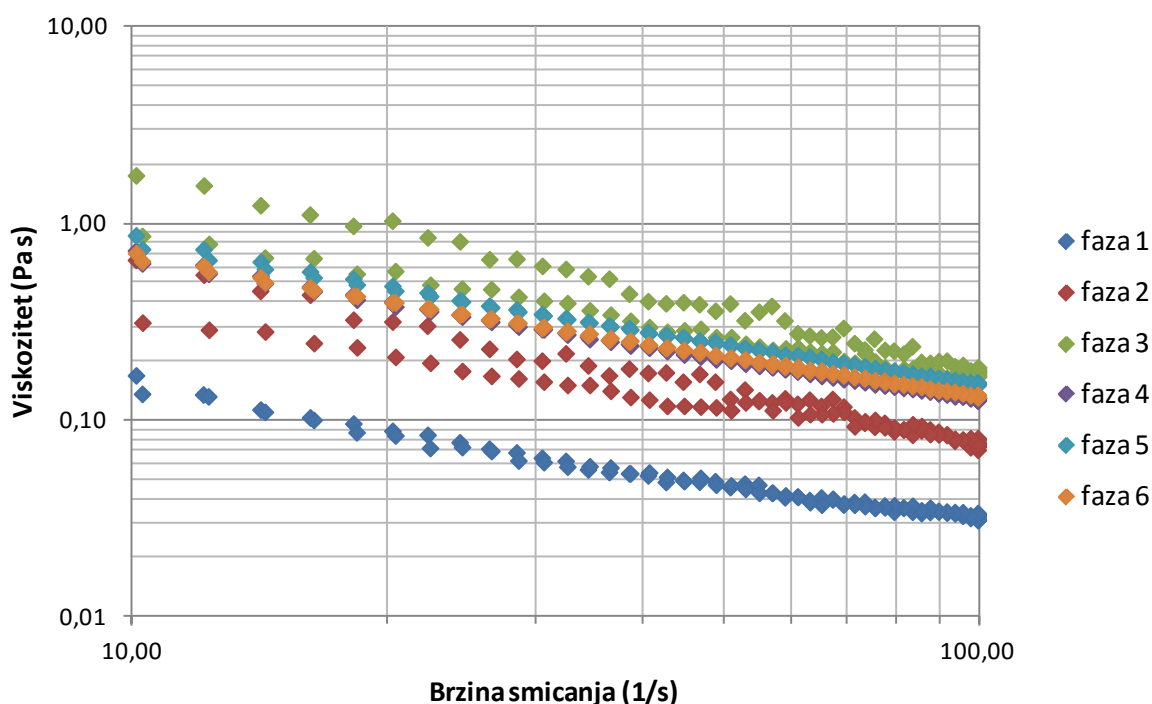
Razmatrajući pojedine frakcije pektinskih materija, trop paradajza sadrži više pektinske kiseline nego pektina (metilovane poligalakturonske kiseline) (tabela 5.8.). Tokom prerade, ovaj odnos se menja u korist pektina. Smanjenje sadržaja pektinske kiseline između faza 3 i 4 može se objasniti njenom manjom rastvorljivošću u vodi i samim tim njenim zadržavanjem na pasirki tokom odvajanja semena (faza 4, tabela 5.8.). Dalje istovremeno povećanje sadržaja pektinske kiseline i sniženje sadržaja pektina (faza 5, tabela 5.8.) može se objasniti hidrolizom pektina dejstvom poligalakturonaze (PG) i pektin metilesteraze (PME), do koje je moglo da dođe na nižim temperaturama korišćenim u ovom procesu (Anthon i sar., 2002), s obzirom da uzorak nije bio tretiran povišenim temperaturama pre prerade. Sadržaj protopektina se povećao tokom prerade sa povećanjem sadržaja suve materije, ali je zabeležen mali pad njegovog sadržaja nakon pasterizacije. Ovo smanjenje sadržaja protopektina najverovatnije je posledica njegove delimične solubilizacije (kao posledice hidrolize) mehanizmom β -eliminacije usled primene visokih temperatura tokom dužeg vremena (85°C tokom 60 minuta) (Cámara Hurtado i sar., 2002). Postupak pasterizacije je primenjen da bi se deaktivirali enzimi prisutni u kečapu i obezbedila njegova reološka i mikrobiološka stabilnost tokom skladištenja (Potter, 2013).

5.3.2. Reološka svojstva kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza

Kao što je već navedeno, u radu je ispitan uticaj primenjenih tehnoloških operacija na svojstva proticanja kečapa sa dodatom vrednošću i upoređena su svojstva gotovog proizvoda (faza 6 = P1) sa komercijalnim kečapima (P2-P6) (tabela 5.9.). Kao ilustracija razlika u svojstvima proticanja uzoraka kečapa uzetih iz različitih faza proizvodnje, promena viskoziteta u zavisnosti od brzine smicanja u različitim fazama proizvodnje kečapa prikazana je na slici 5.4.

Svi ispitani uzorci kečapa pokazali su tiksotropno proticanje preko celog opsega ispitanih brzina smicanja (0–100 s⁻¹). Ovi rezultati bili su u saglasnosti sa navodima drugih autora koji su takođe uočili pseudoplastično i tiksotropno ponašanje proizvoda od paradajza (Tiziani i Vodovotz, 2005; Sharoba i sar., 2005; Bayod i sar., 2008; Koocheki i sar., 2009). Krive proticanja fitovane su stepenim modelom (jednačina 12), pošto se pokazalo da ovaj model najbolje fituje eksperimentalne podatke napona smicanja u zavisnosti od brzine smicanja ($r > 0,97$). Indeks konzistencije i stepen odstupanja od njutnovskog proticanja izračunati su kao parametri stepenog modela (tabela 5.9.). Tokom mešanja i zagrevanja (faze 1-3), indeks konzistencije se povećava (ukazujući na to da uzorci postaju viskozniiji), dok se stepen odstupanja od njutnovskog proticanja tokom proticanja smanjuje (ukazujući na to da uzorci postaju više pseudoplastični). Prividni viskozitet uzoraka pri konstantnoj brzini smicanja (100 s⁻¹) povećao se tokom uparavanja, sa naglim porastom između 30 i 45 minuta prerade (faze 2 i 3, tabela 5.9.).

Kao što se iz prikazanih rezultata može videti, prividni viskozitet kečapa se povećavao tokom prerade sa povećanjem sadržaja suve materije usled koncentrovanja (tabela 5.9.). Zavisnost viskoziteta kečapa od količine pulpe ili ukupne suve materije i prirodno prisutnih pektinskih materija ranije su uočili Sanchez i sar. (2002) i Koocheki i sar. (2009). Uzorak uzet nakon 45 minuta prerade (faza 3) bio je okarakterisan najvećom površinom tiksotropne petlje, indikatorom razaranja strukture sistema. Nakon 45 minuta, sistem je imao najveći sadržaj grubih suspendovanih čestica, koja su pružala znatan otpor proticanju i dovela do najizraženijih tiksotropnih svojstava.



Slika 5.4. Promena viskoziteta u zavisnosti od brzine smicanja u različitim fazama proizvodnje kečapa prikazana na logaritamskoj skali

U toku dalje prerade izdvojeno je seme (faza 4), a usled primene pasirke u ovoj operaciji došlo je do narušavanja agregata i interakcije između semena i drugih čestica. To je dovelo do promene od veoma tiksotropnog do skoro pseudoplastičnog ponašanja (prema vrednostima površine tiksotropne petlje), kao i do sniženja viskoziteta sistema, iako se sadržaj rastvorljive suve materije blago povećao (tabela 5.7.). Nastavljeno uparavanje, koje je sledilo iza izdvajanja semena (faza 5), uticalo je na povećanje vrednosti indeksa konzistencije i prividnog viskoziteta uzorka usled povećanja sadržaja suve materije. Pasterizacija proizvoda dovela je do blagog sniženja u konzistenciji i viskozitetu uzorka (faza 6) u poređenju sa onim zabeleženim u fazi 5, iako je došlo do povećanja sadržaja rastvorljive suve materije. Merenja prinosnog napona kečapa sa dodatom vrednošću u različitim fazama proizvodnje pokazala su da ovaj parametar sistema (napon potreban da pokrene proticanje materijala) dominantno zavisi od sadržaja rastvorljive suve materije.

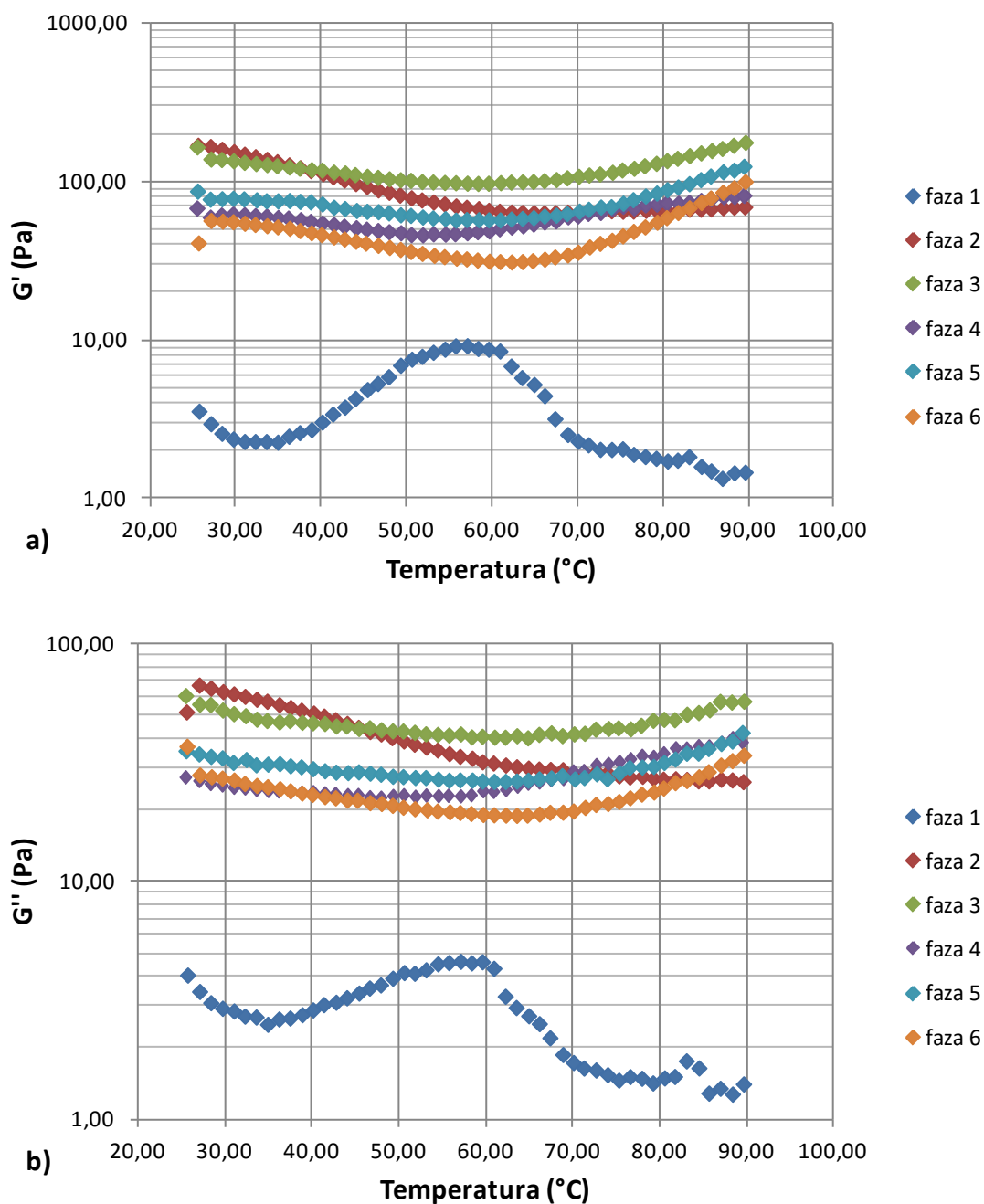
Tabela 5.9. Promene u parametrima krive proticanja tokom prerade kečapa (faze 1-6) i njihove vrednosti za komercijalne proizvode (P2-P6)

Uzorak	Prinosni napon, τ_0 (Pa)	Prividni viskozitet na 100 s^{-1} (Pa s)	Površina tiksotropne petlje, S (Pa/s)	Indeks konzistencije, K (Pa s ⁿ)	Stepen odstupanja od njutnovskog proticanja, n (-)	Koeficijent korelacije, r
Faza 1	n.d.	$0,033 \pm 0,002$	$23,33 \pm 1,72$	$0,402 \pm 0,014$	$0,452 \pm 0,012$	0,9937
Faza 2	$2,24 \pm 0,01$	$0,077 \pm 0,004$	$134,05 \pm 17,04$	$1,385 \pm 0,129$	$0,370 \pm 0,039$	0,9861
Faza 3	$3,54 \pm 0,42$	$0,198 \pm 0,016$	$483,65 \pm 56,50$	$6,170 \pm 0,759$	$0,224 \pm 0,002$	0,9709
Faza 4	$4,35 \pm 0,13$	$0,130 \pm 0,001$	$25,60 \pm 0,06$	$3,192 \pm 0,017$	$0,302 \pm 0,003$	0,9993
Faza 5	$4,81 \pm 0,08$	$0,157 \pm 0,005$	$24,56 \pm 2,18$	$3,877 \pm 0,323$	$0,303 \pm 0,010$	0,9994
Faza 6 (P1)	$4,29 \pm 0,10$	$0,137 \pm 0,008$	0	$3,387 \pm 0,263$	$0,307 \pm 0,003$	0,9995
P2	$20,59 \pm 0,62$	$0,646 \pm 0,006$	$449,65 \pm 41,93$	$20,285 \pm 0,120$	$0,247 \pm 0,000$	0,9996
P3	$11,36 \pm 0,45$	$0,735 \pm 0,008$	$316,45 \pm 14,64$	$11,955 \pm 0,191$	$0,390 \pm 0,001$	0,9999
P4	$14,46 \pm 1,43$	$0,556 \pm 0,008$	$121,50 \pm 15,13$	$14,425 \pm 0,219$	$0,293 \pm 0,007$	0,9993
P5	$46,36 \pm 1,05$	$0,803 \pm 0,006$	0	$31,110 \pm 0,636$	$0,204 \pm 0,005$	0,9960
P6	$49,82 \pm 0,65$	$0,741 \pm 0,008$	$326,80 \pm 63,64$	$20,415 \pm 0,530$	$0,273 \pm 0,003$	0,9952

Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm standardna devijacija ($n = 3$).

S obzirom da su u proizvodnji kečapa kao ugušćivači korišćene ksantan i guar guma, trebalo bi razmotriti uticaj primenjenih temperatura na njihova reološka svojstva. Prethodna istraživanja pokazala su da na višim temperaturama dolazi do naglog sniženja viskoziteta smeše ksantan i guar gume (Xue i Sethi, 2012). Na nižim temperaturama molekuli ksantan gume postoje u obliku dvostrukog heliksa, ali se prevode u neuređeno klupko na višim temperaturama (Renou i sar., 2013; Xu i sar., 2013). Reološko ponašanje kečapa, koje uključuje osobine i čvrstih i tečnih tela, ne zavisi samo od sadržaja i vrste dispergovanog i rastvorenog materijala, već je rezultat kompleksne interakcije između pulpe, rastvorenog pektina, dodatih hidrokoloida, rastvorljive suve materije, organskih kiselina i visokog zapreminskog udela čestica (Sharoba i sar., 2005).

Promene u modulima elastičnosti (G') i viskoznosti (G'') uzoraka uzetih tokom prerade kečapa u zavisnosti od temperature prikazane su na slici 5.5.



Slika 5.5. Promene u vrednosti modula elastičnosti (G') (a) i modula viskoznosti (G'') (b) u zavisnosti od temperature u različitim fazama proizvodnje kečapa

Modul elastičnosti (G' vrednost) povećavao se sa povećanjem sadržaja rastvorljive suve materije. Razmatrajući kečap proizveden u ovoj studiji, najveći modul elastičnosti postignut je u uzorku uparavanom tokom 45 minuta na 60 °C (faza 3). Pad vrednosti modula elastičnosti u fazi 4 u odnosu na fazu 3 posledica je uklanjanja semena nakon 45 minuta uparavanja, što je značajno narušilo strukturu i uklonilo veliki deo nerastvorljivih čestica.

Nerastvorljiva vlakna povećavaju viskozitet kečapa vezivanjem vode, iako ne učestvuju u formiranju strukture gela (Javanmard i Endan, 2010).

Promene u modulu elastičnosti, određene primenom dinamičkih oscilatornih testova, bile su u saglasnosti sa promenama viskoziteta i konzistencije dobijenim snimanjem krive proticanja. Mehanički spektar snimljen za sirov kečap (faza 1), koji odražava celokupan proces proizvodnje, takođe pokazuje da se najizraženija elastična svojstva mogu očekivati na temperaturi od 60 °C, dok dalje povećanje temperature dovodi do smanjenja modula elastičnosti.

Kečap proizveden od sporednog proizvoda prerade paradajza u ovoj studiji okarakterisan je nižim vrednostima viskoziteta i prinosa napona u poređenju sa komercijalnim kečapima. Neophodno je naglasiti da su konzistencija, a samim tim i viskozitet kečapa opisanog u ovom doktoratu, prilagođeni zahtevima proizvođača smrznute pice iz Italije, partnera sa FP7 projekta CHANCE. U svrhu standardizovanja proizvodnog procesa u industrijskim uslovima na postojećoj opremi, bilo je neophodno podesiti konzistenciju kečapa na 9 cm/30s prema Bostwick-ovom konzistometru. Zbog toga je viskozitet kreiranog kečapa sličniji viskozitetu preliva od paradajza, koji bi, u slučaju samostalne prodaje, trebalo da bude punjen u staklenke. Međutim, korekcija proizvodnog procesa u smeru povećanja sadržaja suve materije ili korekcija formulacije u smeru povećanja sadržaja hidrokoloida, mogu da obezbede viskozitet gotovog proizvoda tipičan za kečap punjen u tube.

5.3.3. Svojstva površinske boje kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza

Da bi se odredilo kako odabrani tehnološki proces utiče na promenu boje, različiti parametri boje izmereni su tokom proizvodnje kečapa sa povećanim sadržajem vlakana (tabela 5.10.). Svetloća kečapa (L^*) ima najvišu vrednost nakon uklanjanja semena (faza 4). U istoj fazi došlo je do smanjenja vrednosti crvenog (a^*) i žutog tona (b^*), a samim tim i parametra boje izvedenog iz prethodna dva – zasićenosti (C^*). Povećanje svetloće i smanjenje zasićenosti boje kečapa u fazi 4 može se protumačiti razblaživanjem kečapa, koje je prouzrokovano uklanjanjem semena na pasirki. Vrednost ugla boje (h°) predstavlja položaj određene boje u točku boje, pri čemu je crveno-ljubičasta (magenta) na uglu od 0°, a žuta na uglu od 90°. Narandžasta boja u točku boje predstavljena je uglom od 45°. Tokom prerade kečapa, ugao boje (h°) pokazao je prelaz od pretežno crvene boje – sirova kaša (31,72°), do narandžastocrvene boje – pasterizovani kečap (39,68°). Slično, Barreiro i sar. (1997) uočili su povećanje ugla boje prouzrokovano toplotnom razgradnjom dvostrukog koncentrata paradajza.

Ukupna promena boje (ΔE), koja ukazuje na stepen razlike između dva uzorka, izračunata je za proizvodne faze 2-6 u odnosu na proizvodnu fazu 1 (sirova kaša) (tabela 5.10.). Najveća ukupna promena boje (3,56) uočena je nakon pasterizacije (faza 6), što se može objasniti povećanjem suve materije, toplotnom razgradnjom karotenoida, Maillard-ovim reakcijama,

karamelizacijom šećera i oksidacijom askorbinske kiseline (Barreiro i sar., 1997; Claybon i Barringer, 2002a). Vrednost ukupne promene boje veća od 3 ukazuje da je razlika u boji između gotovog proizvoda i sirove kaše bila očigledna ljudskom oku. Međutim, pošto razlika nije bila veoma izražena (manja od 6) (Kim i sar., 2008), odlučeno je da nema potrebe za dodatkom bojenih materija uzorku.

Tabela 5.10. Promena parametara boje tokom proizvodnje kečapa sa dodatom vrednošću

Uzorak	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
Faza 1	28,28 ± 0,15	12,16 ± 0,42	7,53 ± 0,59	14,30 ± 0,67	31,72 ± 1,11	-
Faza 2	28,88 ± 0,26	12,34 ± 0,12	9,09 ± 0,76	15,33 ± 0,47	36,32 ± 2,25	1,72 ± 1,24
Faza 3	28,88 ± 0,21	13,29 ± 0,91	10,06 ± 0,67	16,66 ± 1,13	37,13 ± 0,12	2,88 ± 1,39
Faza 4	29,26 ± 0,09	11,87 ± 0,05	9,69 ± 0,07	15,32 ± 0,08	39,22 ± 0,17	2,43 ± 0,55
Faza 5	28,12 ± 0,03	12,13 ± 0,13	9,24 ± 0,10	15,24 ± 0,16	37,30 ± 0,11	1,76 ± 0,44
Faza 6 (P1)	28,57 ± 0,20	12,84 ± 1,14	10,67 ± 1,17	16,70 ± 1,62	39,68 ± 0,71	3,56 ± 1,15

Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 5).

Boja komercijalnih uzoraka korišćenih u senzorskoj oceni takođe je izmerena, da bi se uporedile njihove vrednosti sa kreiranim kečapom sa dodatom vrednošću (tabela 5.11.). S obzirom da je zbog većeg viskoziteta komercijalnih uzoraka korišćen drugi merni pribor za merenje boje (CR-A33f), uzorak kečapa sa dodatom vrednošću je ponovo izmeren da bi vrednosti bile potpuno uporedive. Kečap sa povećanim sadržajem vlakana je okarakterisan kao jedan od tamnijih kečapa (samo je P5 imao nižu L* vrednost), sa najmanje intenzivnim crvenim (a*) i žutim tonom (b*), a samim tim i najnižom zasićenošću boje (C*). Međutim, proizvedeni kečap je imao vrednost ugla boje (33,50°) sličnu ostalim kečapima.

Tabela 5.11. Parametri boje kečapa sa dodatom vrednošću (P1) i komercijalnih kečapa

Uzorak	L*	a*	b*	C*	h°
P1	25,51 ± 0,06	18,82 ± 0,23	12,46 ± 0,18	22,57 ± 0,29	33,50 ± 0,10
P2	28,54 ± 0,26	21,57 ± 0,28	17,83 ± 0,27	27,99 ± 0,39	39,58 ± 0,08
P3	26,23 ± 0,54	23,14 ± 0,58	14,65 ± 0,55	27,39 ± 0,78	32,34 ± 0,33
P4	26,04 ± 0,21	25,31 ± 0,28	15,26 ± 0,27	29,55 ± 0,38	31,08 ± 0,21
P5	24,70 ± 0,41	24,69 ± 0,46	12,69 ± 0,37	27,77 ± 0,57	27,20 ± 0,25
P6	25,86 ± 0,34	25,04 ± 0,39	13,88 ± 0,36	28,64 ± 0,51	29,00 ± 0,25

Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 5).

5.3.4. Senzorska ocena kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza pomoću panela treniranih ocenjivača

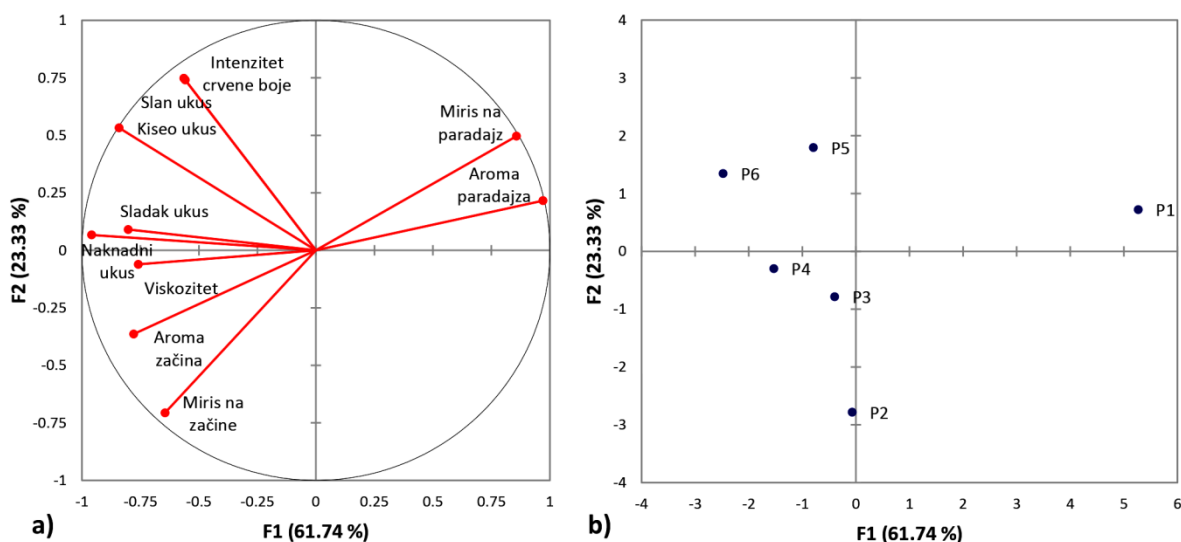
U cilju utvrđivanja i kvantifikovanja senzorskih svojstava koja doprinose razlikama između uzoraka, sprovedena je senzorska ocena kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza u odnosu na komercijalne kečape metodom kvantitativne deskriptivne analize (QDA) pomoću panela treniranih ocenjivača. Lista deskriptora sa definicijama data je u tabeli 5.12. Odnos između odabranih senzorskih atributa i ocenjenih uzoraka kečapa vizuelizovan je grafičkim prikazom linearnih kombinacija varijabli identifikovanih PCA (*Loading Plot*) i pozicije uzoraka u prostoru prve dve osnovne komponente (*Score plot*) (Slika 5.8.a,b). Prve dve osnovne komponente (F1 i F2) objasnile su 85,07% ukupne varijabilnosti. Dijagrami pokazuju da su odabrani senzorski deskriptori omogućili jasno razlikovanje između uzoraka kečapa, pri čemu su miris i aroma svežeg paradajza bili najvažniji za jasno razlikovanje kečapa sa dodatom vrednošću (P1). Sa druge strane, boja i aroma začina su bili najvažniji deskriptori za razlikovanje između komercijalno dostupnih uzoraka kečapa.

Tabela 5.12. Senzorski deskriptori i definicije korišćene u senzorskoj analizi uzoraka kečapa

Deskriptor		Definicija
Boja	Intenzitet crvene boje	Ocena intenziteta crvene boje.
Tekstura	Viskozitet	Stepen otpora proticanju. Ocenjen brzinom proticanja tečnosti kada se uzorak sipa sa kašike.
Ukus	Slan ukus	Osnovni ukus koji daje natrijum hlorid na jeziku.
	Kiseo ukus	Osnovni ukus koji daju rastvori kiselina na jeziku.
	Sladak ukus	Osnovni ukus koji daju šećeri i zaslađivači na jeziku.
	Naknadni ukus	Ukus koji zaostaje u ustima nakon testiranja kečapa.
Aroma	Na začine	Arome povezane sa različitim začinima kao što su origano, bosiljak, biber, cimet, timijan i slično.
	Na paradajz	Arome povezane sa svežim paradajzom.
Miris	Na začine	Mirisi povezani sa različitim začinima ocenjeni mirisanjem.
	Na paradajz	Mirisi povezani sa svežim paradajzom ocenjeni mirisanjem.

Uzorak koji je imao najizrazitiji miris na začine je P2 (miris ovog uzorka kečapa opisan je kao miris na cimet), dok je uzorak sa najintenzivnijom crvenom bojom bio P5. Dobijeni rezultati u skladu su sa izmerenim instrumentalnim vrednostima ugla boje, koje su bile najniže za ovaj uzorak, ukazujući na izraženiji crveni ton (tabela 5.11.). Cilj istraživanja u okviru FP7 projekta CHANCE bio je da se postignu senzorska svojstva kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza slična senzorskim svojstvima kečapa proizvedenog od standardne sirovine koja se koristi u industriji (koncentrat paradajza). Zbog toga su dobijeni rezultati ohrabrujući za primenjeni tehnološki proces, jer kreirani proizvod poseduje senzorska svojstva slična svežem i blago prerađenom paradajzu. Treba uzeti u obzir da je dopadljivost

nekoj proizvoda kod potrošača podložna etničkom uticaju, uticaju socio-ekonomskog statusa, obrazovanja, prehrambenih navika, pola i starosti (Claybon i Barringer, 2002a; Devine i sar., 1999). Kečap sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana ima osobine koje ga čine pogodnim za promene svojstava u cilju ispunjavanja zahteva različitih tržišta, što znači da se kreirani kečap može dalje modifikovati da bude viskozniji, crveniji ili sa drugačijim začinima, prema dopadljivosti potrošača sa određenih tržišta.



Slika 5.6. Grafički prikaz linearnih kombinacija varijabli identifikovanih PCA (a) i pozicije uzoraka u prostoru prve dve osnovne komponente (b)

5.4. Fizičko-hemijska svojstva rehidriranih liofilizata tropa paradajza

Strukturna svojstva i tehnološka funkcionalnost samlevenog liofilizata tropa paradajza ispitana su optičkom i elektronskom mikroskopijom određivanjem raspodele veličine čestica pomoću sita i ispitivanjem svojstava hidratacije na sobnoj temperaturi, 60°C i 100°C. Uzorci dobijeni nakon rehidratacije sastojali su se od različitih koncentracija samlevenog liofilizata tropa paradajza u ukupnoj masi smeše tropa i vode (18,2; 16,7; 14,3; 12,5; 11,1; 10,0 i 9,1% (m/m)), tretirani na dve različite temperature (60°C i 100°C) u trajanju od 30 minuta. Strukturna svojstva rehidriranih uzoraka liofilizata tropa paradajza ispitana su optičkom mikroskopijom i određivanjem raspodele veličine čestica laserskom difrakcijom, u cilju utvrđivanja uticaja različitih količina vode i toplotnih tretmana. Ovi uzorci predstavljaju model-sisteme na osnovu čijih reoloških svojstva je postavljen matematički model. U model-sistemima određen je sadržaj rastvorljive suve materije, pH vrednost i sadržaj pektinskih frakcija zbog njihove tesne veze sa reološkim svojstvima. Na osnovu mikrofotografija model-sistema različitih koncentracija (16,7% i 9,1%) tretiranih na istoj temperaturi (60°C) utvrđeno

je da li je došlo do razlika u veličini klastera agregiranih čestica. Sistemi sa koncentracijama liofilizata tropa paradajza od 16,7% i 9,1% izabrani su zbog relativno velike razlike u koncentraciji koja bi mogla da dovede do razlike u agregiranju čestica.

Model-sistemi se mogu objasniti kao kompozitni, sastavljeni od grube suspenzije biljnog materijala iz tropa paradajza (uglavnom veoma male ćelije iz spoljašnjeg dela perikarpa, kao i tvrde ćelije omotača semena i nerastvorljive komponente ćelijskog zida) u koloidnom serumu, koji se sastoji od ćelijskog materijala rastvorljivog u vodi i drugih rastvorljivih materija iz unutrašnjosti ćelija i međućelijskog prostora, kao što su šećeri (glukoza, fruktoza i saharoza), kiseline (limunska i jabučna) i druge komponente u manjoj količini (amino kiseline, pektini, askorbinska kiselina, fenolna jedinjenja, tokoferoli, karotenoidi i minerali).

5.4.1. Sadržaj rastvorljive suve materije, pH vrednost, sadržaj frakcija pektinskih materija i svojstva hidratacije liofilizata tropa

Sadržaj rastvorljive suve materije predstavlja važan pokazatelj za plodove paradajza jer odražava sadržaj ukupne suve materije, koji je bitan za njegovu preradu (Beckles, 2012). U ovom delu eksperimenta, sadržaj rastvorljive suve materije određen je u uzorcima sa različitim koncentracijama liofilizata tropa paradajza tretiranim na 60°C i 100°C u cilju utvrđivanja količine rastvorljivih jedinjenja ekstrahovanih iz liofilizata. Kao što je i očekivano, sadržaj rastvorljive suve materije povećavao se sa povećanjem koncentracije tropa paradajza, pokazujući sličan trend na obe temperature korišćene u istraživanju. Izmerene vrednosti sadržaja rastvorljive suve materije iznosile su 14,02; 13,09; 10,43; 9,45; 8,35; 7,40; i 6,73°Brix za uzorke zagrevane na 60°C sa koncentracijama liofilizata tropa paradajza od 18,2; 16,7; 14,3; 12,5; 11,1; 10,0 i 9,1%, respektivno i 14,21; 13,03; 11,02; 9,58; 8,57; 7,02; i 6,58 za uzorke zagrevane na 100°C sa koncentracijama liofilizata tropa paradajza od 18,2; 16,7; 14,3; 12,5; 11,1; 10,0 i 9,1%, respektivno. Dobijeni podaci ukazuju da su se ćelije paradajza gotovo potpuno dezintegrisale tokom mlevenja i da se rastvorljivi ćelijski materijal (šećeri, kiseline, soli) rastvorio u dodatoj vodi. Rastvaranjem je nastao serum čiji sadržaj rastvorljive suve materije ne zavisi od primenjenog toplotnog tretmana. Kod oba primenjena toplotna tretmana, nakon 30 minuta pH vrednost nije se značajno promenila, krećući se u opsegu 4,32-4,38 kod svih uzoraka.

Sadržaj frakcija pektinskih materija bio je određen u uzorcima sa koncentracijom tropa paradajza od 16,7% (tabela 5.13.), jer se na osnovu ispitivanja prikazanih u poglavlju 5.1. može pretpostaviti da ovi uzorci imaju koncentraciju ukupnih pektinskih materija od oko 0,5% koja je pogodna za određivanje spektrofotometrijskom metodom. Veća količina ukupnih pektinskih materija oslobođena je iz liofilizata tropa paradajza nakon toplotnog tretmana na 100°C, međutim, ta količina (0,581%) je i dalje manja u odnosu na količinu ukupnih pektinskih materija u svežem tropu (0,700%, tabela 5.1.). Moguće objašnjenje ove pojave je da veliki molekuli, kao što su polisaharidi, treba da budu solvatisani pre difuzije iz

nerastvorljivih čestica tropa, a procesi solvatacije i difuzije su ubrzani na višoj temperaturi. Nasuprot njima, mali molekuli (šećeri, kiseline, soli) brzo difunduju u serum i na nižim temperaturama, što se može zaključiti na osnovu rezultata dobijenih za sadržaj rastvorljive suve materije u rehidriranom liofilizatu tropa. Odnos pektina, pektinske kiseline i protopektina sličan je kao u svežem tropu – najveći je udeo pektinske kiseline, zatim pektina, i na kraju protopektina (tabela 5.1.). U tabeli 5.13. može se uočiti da je tretman na 100°C doveo do gotovo potpunog oslobađanja pektinskih frakcija koje su manje rastvorljive u vodi (pektinske kiseline i protopektina) iz čestica tropa. Pektinska kiselina se u potpunosti oslobađa iz čestica tropa na 100°C (100% u odnosu na sadržaj pektinske kiseline u svežem tropu), dok se na 100°C oslobađa 93,3% protopektina u odnosu na njegov sadržaj u svežem tropu.

Tabela 5.13. Sadržaj pojedinih pektinskih materija u uzorcima sa koncentracijom liofilizata tropa paradajza od 16,7%.

Sistem	Pektin (%)	Pektinska kiselina (%)	Protopektin (%)	Ukupne pektinske materije (%)
Tretman na 60°C	0,128 ± 0,000	0,290 ± 0,003	0,069 ± 0,000	0,486 ± 0,002
Tretman na 100°C	0,137 ± 0,001	0,360 ± 0,006	0,084 ± 0,001	0,581 ± 0,006

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3).

Koeficijent bubrenja i kapacitet vezivanja vode (WRC) samlevenog liofilizata tropa ispitani su na sobnoj temperaturi (kontrolni uzorak) i nakon toplotnog tretmana na 60°C i 100°C (tabela 5.14.). Najveći koeficijent bubrenja imali su kontrolni uzorci, a najmanji uzorci tretirani na 100°C (slika 5.7.). Ova pojava može se objasniti time da toplotno kretanje, koje je izraženije na višim temperaturama, dovodi do raskidanja veza uspostavljenih između molekula vode i dispergovanih nerastvorljivih čestica, kao i molekula vode i rastvorenih makromolekula pektina.

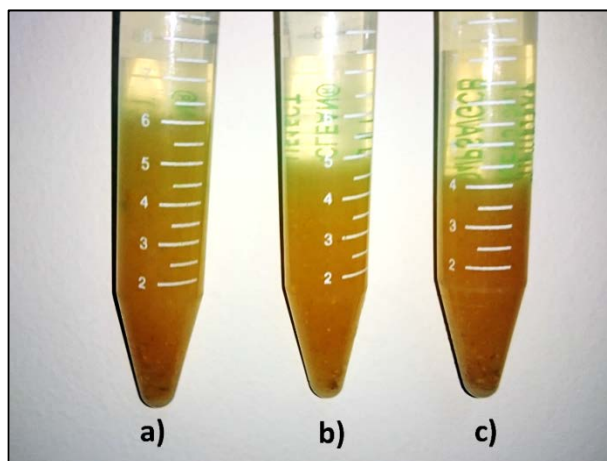
Tabela 5.14. Koeficijent bubrenja i kapacitet vezivanja vode (WRC) liofilizata tropa paradajza nakon zagrevanja na različitim temperaturama

	Toplotni tretman na 60°C	Toplotni tretman na 100°C	Sobna temperatura (kontrola)
Koeficijent bubrenja			
Nakon 60 min	24,76	24,83	37,31
Nakon 90 min	23,53	22,34	32,34
Nakon 18 h	22,29	19,86	29,85
Kapacitet vezivanja vode			
Nakon 18 h	3,28	3,10	3,58

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3).

Što se tiče promene koeficijenta bubrenja tokom vremena, njegovo opadanje može se uočiti kod svih uzoraka, s tim što je najizraženije kod kontrolnog. Opadanje koeficijenta bubrenja u zavisnosti od vremena je posledica činjenice da dispergovane čestice podležu sedimentaciji u polju sile zemljine teže. Na osnovu ove pojave može se zaključiti da je metoda korišćena u ovoj disertaciji pogodnija za određivanje koeficijenta bubrenja hidrokoloida, dok su dalja istraživanja potrebna za uzorke liofilizata tropa paradajza.

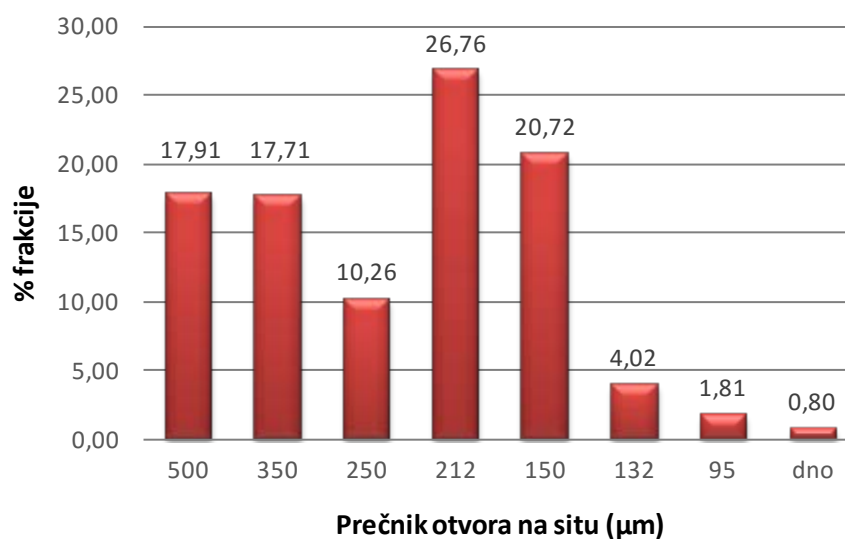
Razlike u kapacitetu vezivanja vode nisu bile izražene između uzoraka nakon vremena uravnoteženja (18 h). Međutim, između dobijenih vrednosti postoji mala razlika, koja ukazuje na sličan trend koji je uočen kod koeficijenata bubrenja – manja količina vode se vezuje na višim temperaturama. Slične vrednosti kapaciteta vezivanja vode ukazuju na to da je centrifugiranje (primena sila nekoliko hiljada puta većih od sile zemljine teže) značajno ubrzalo sedimentaciju čestica liofilizata tropa i dovelo da se iz uzoraka istisne slična količina vode. Može se generalno zaključiti da toplotni tretman nije značajno promenio sposobnost vlakana prisutnih u uzorcima da vežu vodu, a da je voda u uzorcima fizički vezana i da se primenom sile ili zagrevanjem lako može ukloniti.



Slika 5.7. Bubrenje a) kontrolnog uzorka, b) uzorka zagrevanog na 60°C i c) uzorka tretiranog na 100°C, očitano nakon 18 h

5.4.2. Mikrostruktura sistema sastavljenih od liofilizata tropa paradajza i vode

Pre ispitivanja mikrostrukture sistema sastavljenih od liofilizata tropa paradajza i vode, razmotriće se mikrostruktura samlevenog liofilizata tropa paradajza pre rehidratacije. Raspodela veličine čestica samlevenog liofilizata tropa paradajza dobijena prosejavanjem prikazana je na slici 5.8. Srednji prečnik čestica, izračunat na osnovu raspodele veličine čestica, iznosi 221,8 μm .

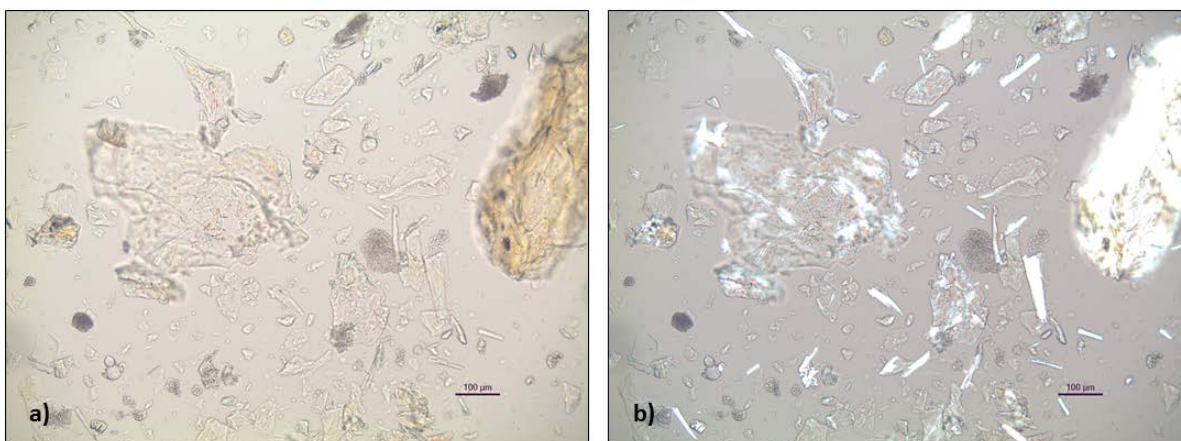


Slika 5.8. Raspodela veličine čestica samlevenog liofilizata tropa paradajza dobijena prosejavanjem

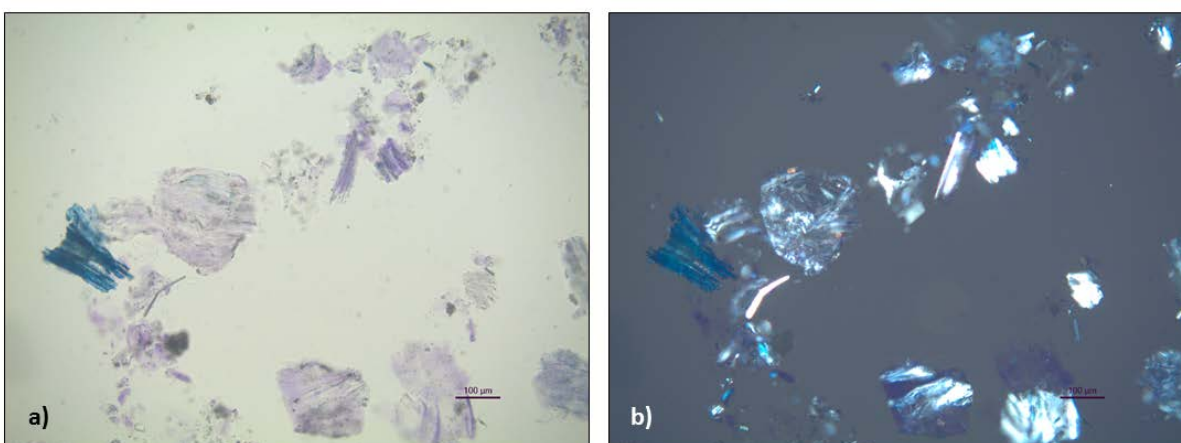
Sa slike se može uočiti da postoji veliki udeo čestica prečnika većeg od 500 μm (koje možemo smatrati vidljivim golim okom), što navodi na zaključak da je praškasta masa dobijena mlevenjem u mlinu za kafu nehomogena. Bolja tehnika mlevenja potrebna je za dobijanje homogene praškaste mase, koja bi bila pogodnija kako za proces ekstrakcije heksanom i etanolom, tako i za rehidraciju, jer bi veća dodirna površina između čestica i tečnosti ubrzala oba procesa.

Struktura čestica samlevenog liofilizata tropa ispitana je primenom optičke mikroskopije sa propuštenim svetlom i elektronske mikroskopije. Optička mikroskopija, primenom tehnike svetlog polja, pokazuje da čestice tropa paradajza imaju različita svojstva, kao što su veličina, tip, površina i oblik (slika 5.9.a). Ako se isto vidno polje posmatra pod blago neukrštenim polarizatorima, može se uočiti velika količina birefringentnih materija (materija koje imaju svojstvo dvostruke refrakcije) koje predstavljaju svetle čestice, što ukazuje na uređenu molekulsku strukturu (slika 5.9.b) i za koje se može zaključiti da predstavljaju vlakna poreklom iz ćelijskih zidova koja čine kristalne forme.

Bojenje toluidin plavim i posmatranje obojenog uzorka tehnikom svetlog polja (slika 5.10.a) i sa ukrštenim polarizatorima (slika 5.10.b) pokazalo je da ispitani uzorak sadrži veću količinu pektina (roze-ljubičasto) i lignifikovane celuloze (tamno plavo), što je u skladu sa rezultatima hemijskih analiza. Može se uočiti i nit čiste celuloze (svetlo plavo), koja je najsvetlija pri potpuno ukrštenim polarizatorima.

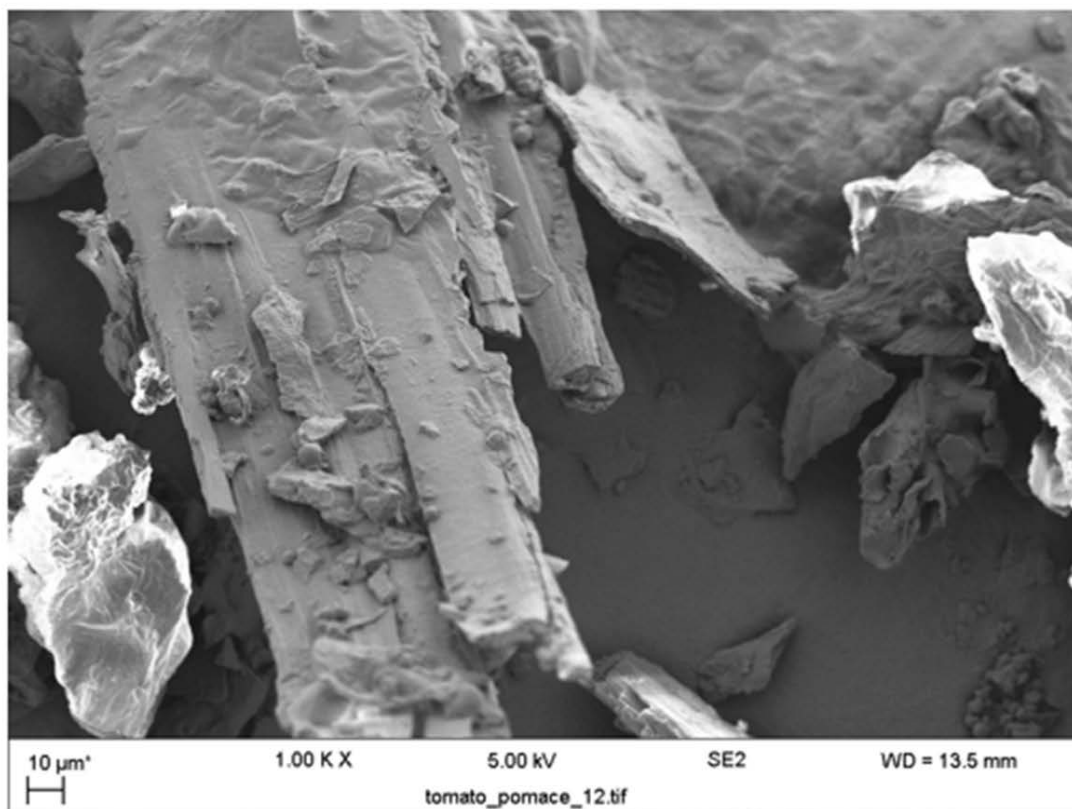
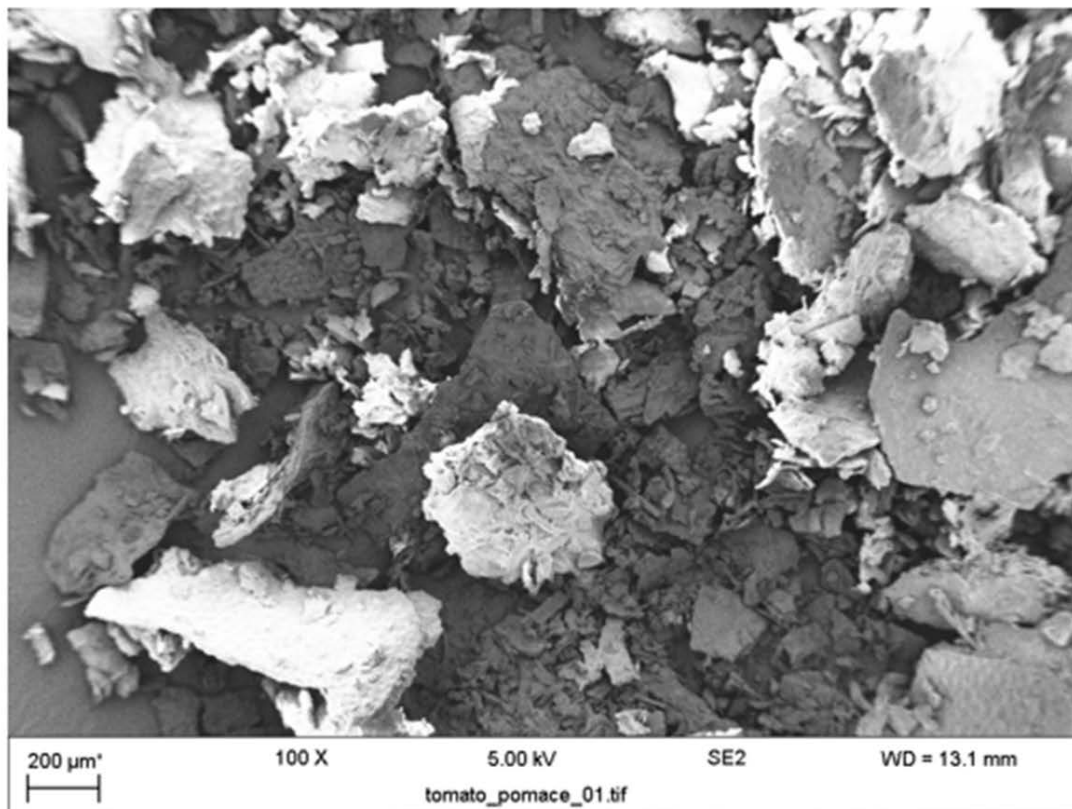


Slika 5.9. Liofilizovani trop paradajza posmatran pod optičkim mikroskopom a) tehnikom svetlog polja i b) tehnikom sa blago neukrštenim polarizatorima, uvećanje objektiva x10



Slika 5.10. Liofilizovani trop paradajza obojen toluidin plavim i posmatran pod optičkim mikroskopom a) tehnikom svetlog polja i b) tehnikom sa ukrštenim polarizatorima, uvećanje objektiva x10

Na snimku sa elektronskog mikroskopa sa uvećanjem od x100 (slika 5.11., 100 x) može se uočiti da trop paradajza pretežno čine lamelarne strukture, dok se vlaknaste strukture, koje su u manjem udelu, mogu bolje uočiti pri uvećanju od x1000 (slika 5.11., 1.00K x = 1.000 x). Može se pretpostaviti da lamelarne i vlaknaste strukture pružaju značajan otpor proticanju i doprinose nenjutnovskom ponašanju sistema nakon rehidracije. Mreža koju grade isprepletane lamele i vlakna verovatno pojačava elastična svojstva sistema više nego pektinska mreža koja se stvara u serumu nakon dodatka vode.



Slika 5.11. Liofilizovani trop paradajza snimljen elektronskim mikroskopom pri uvećanju od x100 (gore) i x1000 (dole)

Da bi se razmotrila struktura liofilizata tropa paradajza nakon rehidracije i toplotnog tretmana, uzorci rehidriranog liofilizata tropa paradajza različitih koncentracija (9,1% i 16,7%) i tretirani različitim temperaturama (60°C i 100°C), dispergovani su u vodi i određena im je raspodela veličine čestica laserskom difrakcijom. Prethodno navedene koncentracije liofilizata tropa paradajza izabrane su zbog relativno velike razlike u koncentraciji koja bi mogla da dovede do agregiranja čestica, a samim tim i do različite raspodele veličine čestica. U tabeli 5.15. prikazani su parametri $d[0,1]$, $d[0,5]$ i $d[0,9]$, kao i srednji prečnik čestica izračunat na osnovu površine ($D[3,2]$) i zapremine ($D[4,3]$). Od ukupno prisutnih čestica, 10% čestica ima prečnik manji od $d[0,1]$, 50% čestica ima prečnik manji od $d[0,5]$ i 90% čestica ima prečnik manji od $d[0,9]$.

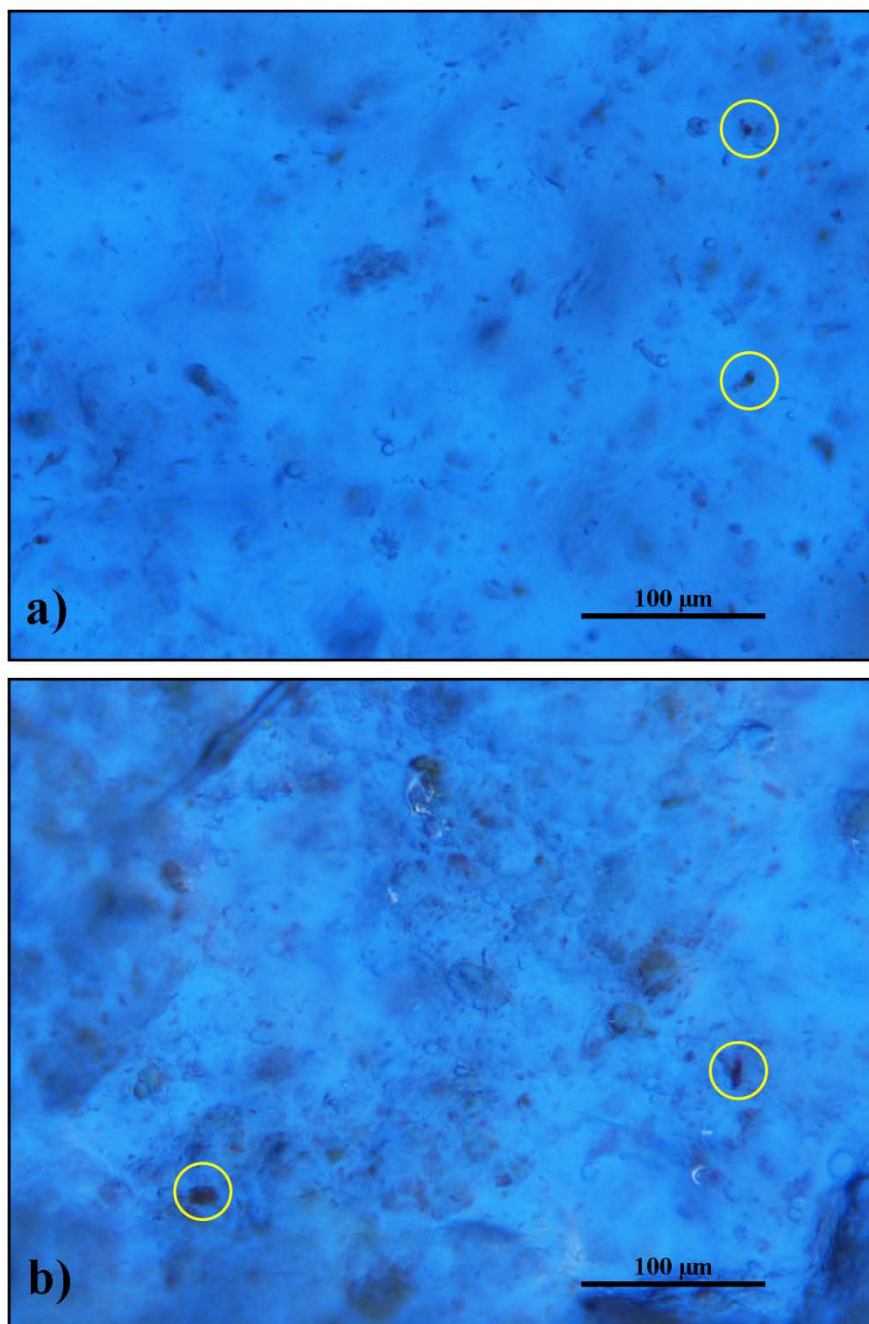
Tabela 5.15. Veličina čestica rehidriranog liofilizata tropa paradajza koncentracije 9,1% i 16,7% zagrevanih na 60°C i 100°C

Uzorak	$d[0,1]$ (μm)	$d[0,5]$ (μm)	$d[0,9]$ (μm)	$D[3,2]$ (μm)	$D[4,3]$ (μm)
16,7% 60°C	36,4	218,2	678,5	43,9	303,4
16,7% 100°C	34,1	204,4	604,1	43,8	275,7
9,1% 60°C	39,9	238,9	674,1	55,0	314,4
9,1% 100°C	38,0	204,7	704,0	70,9	294,6

Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm standardna devijacija ($n = 3$).

Prvo što se uočava je da ne postoje velike razlike u izmerenim parametrima između četiri ispitana uzorka (tabela 5.15.), što ukazuje da koncentrisanje (koje može da dovede do deformisanja i sabijanja čestica) (Lopez-Sanchez i sar., 2012) i toplotni tretman na različitim temperaturama nisu doveli do značajnih promena u raspodeli veličine čestica. Srednji prečnik čestica samlevenog liofilizata tropa paradajza (221,8 μm) određen pomoću sita, ima nešto manju vrednost od zapreminskog srednjeg prečnika rehidriranih čestica liofilizata tropa paradajza određenog laserskom difrakcijom (276,7-314,4 μm). Ovaj rezultat je u skladu sa rezultatima svojstava hidratacije, koji ukazuju da tokom bubrenja dolazi uglavnom do fizičkog vezivanja vode. S obzirom na to da se uzorci disperguju u vodi uz mešanje pre merenja veličine čestica, razlike između njih su posledica samo heterogenosti uzorka, a ne koncentrisanja ili toplotnog tretmana. Imajući u vidu da su ćelije paradajza veličine 300-1000 μm (Moelants i sar., 2014a), na osnovu podatka da preko 50% čestica ima zapreminski prečnik veći od 204,7-238,9 μm može se zaključiti da se u navedenim uzorcima mogu naći kako intaktne ćelije, tako i njihovi fragmenti.

Mikroskopija korišćenjem upadnog svetla primenjena je da bi se dodatno razjasnila mikrostruktura rehidriranih uzoraka. Korišćenje propuštenog svetla nije bilo adekvatno zbog visoke koncentracije tropa paradajza u uzorku, koja je propuštala malu količinu svetla i davala mračnu sliku.



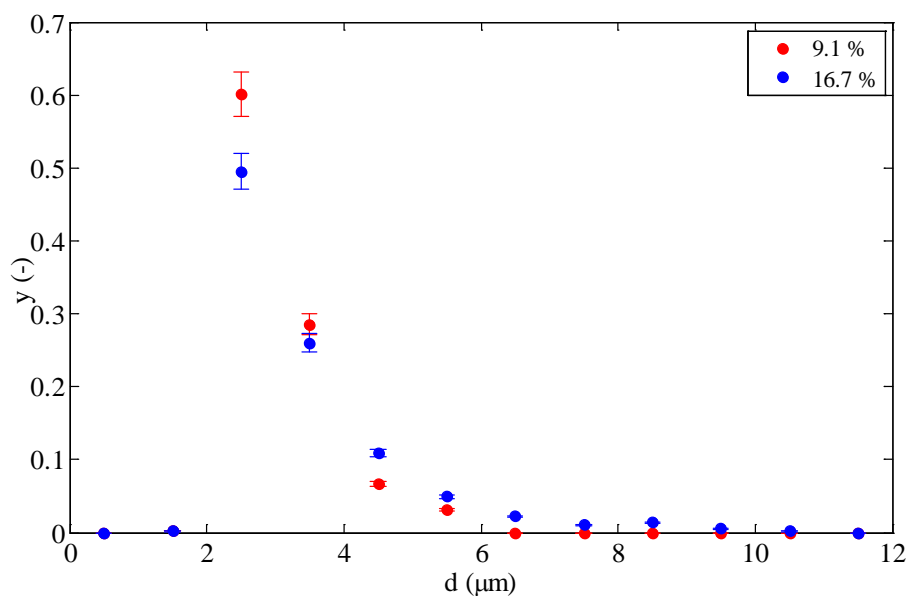
Slika 5.12. Sistemi koji se sastoje od a) 9,1% i b) 16,7% liofilizata tropa paradajza tretiranog na 60°C, uvećanje x270; u žutim krugovima se nalaze veći klasteri čestica

Suspenzije tropa paradajza sastoje se od pokožice, semena i vaskularnog tkiva (Lenucci i sar., 2013) i sadrže pretežno parenhimske ćelije perikarpa, koje su velike (sa srednjim prečnikom od oko 250 μm), sa tankim zidovima, gotovo sferičnog oblika i veoma podložne deformisanju (Lopez-Sanchez i sar., 2012). Prema tome, čestice u suspenzijama tkiva paradajza sastoje se od mehanički narušenog parenhimskeg tkiva, koje obuhvata ćelije različitih veličina i njihove delove. Najveće čestice potiču od karotenoida (narandžaste sferne strukture), delova semena, posebno spoljašnjeg sloja omotača semena (teste), snopova sprovednog tkiva,

spvodnih sudova i delova spoljašnjeg tkiva perikarpa. Prema mikrofotografijama (slika 5.12.), proučavani sistem može se pojednostavljeno opisati kao kompozitni sistem koji se sastoji od nerastvoljivih čestica okruženih pektinskom mrežom.

Koncentracije sistema liofilizat tropa paradajza – voda koje su izabrane za određivanje raspodele veličine čestica korišćene su i za mikroskopiju, zbog velike razlike u koncentraciji (9,1% i 16,7%). Uzorci su tretirani na istoj temperaturi (60°C), kako bi se utvrdilo da li koncentrisanje utiče na agregaciju manjih čestica, pošto se na slici 5.12. može uočiti da čestice formiraju klasterne. Dobro je poznato da toplotni tretman prouzrokuje početni gubitak čvrstoće ćelija usled smanjenja ćelijskog turgora, dajući mekše čestice paradajza. Na mikrofotografijama gore pomenutih sistema (slika 5.12.) posebno se mogu uočiti fragmenti ćelija perikarpa i njihovi klasteri sa grubim ili glatkim površinama čestica.

Formiranje agregata može značajno da promeni reološka svojstva sistema, jer se nastale flokule orijentišu u smeru proticanja (Bayod i Tornberg, 2011). Zbog toga je izračunata raspodela veličine klastera čestica za dve različite koncentracije tropa paradajza (slika 5.13.).



Slika 5.13. Raspodela veličine klastera čestica za dve koncentracije (9,1% i 16,7%) liofilizata tropa paradajza tretiranog na istoj temperaturi (60°C)

Čestice formiraju klasterne manje veličine do 6,5 μm, a 50-60% populacije klastera ima prečnik od ≈2,2 μm. Raspodela veličine klastera je slična za obe koncentracije tropa paradajza, što navodi na zaključak da agregiranje čestica ne utiče na reološka svojstva različito koncentrovanih disperzija tropa paradajza.

5.4.3. Reološka svojstva sistema sastavljenih od liofilizata tropa paradajza i vode

U cilju procene uticaja reološkog ponašanja koncentrovanih čestica tropa paradajza nakon toplotnog tretmana na 60°C i 100°C na reološko ponašanje ispitivanih kompozitnih sistema, posebno će se razmotriti njihova reološka svojstva. Ispitivanje reoloških svojstava koncentrovanih čestica tropa paradajza podstaknuto je činjenicom da reološka svojstva koncentrovanih proizvoda od paradajza, kao i drugih prehrambenih suspenzija koje sadrže biljna tkiva, dosta zavise od svojstava samih čestica (Valencia i sar., 2003; Bayod i sar., 2007; Moelants i sar., 2013b; Moelants i sar., 2014a).

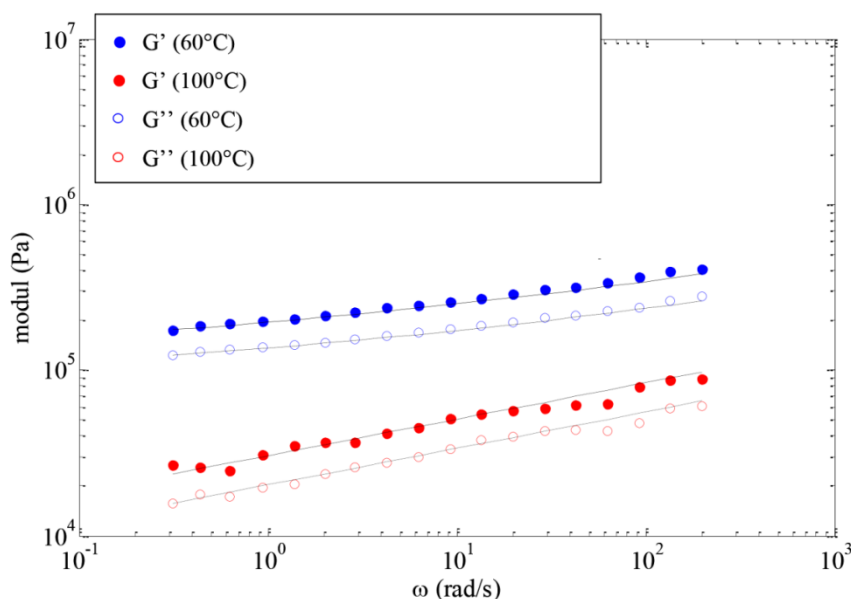
Koncentrovane čestice tropa paradajza ponašaju se kao viskoelastično čvrsto telo ($G' > G''$ pri svim ugaonim brzinama). Njihovo reološko ponašanje može se opisati modifikovanom frakcionom Kelvin-Voigt-ovom jednačinom (jednačina 13). Moduli elastičnosti i viskoznosti upoređeni su sa vrednostima dobijenim predviđanjem matematičkog modela (jednačine 15 i 16). Metoda najmanjih kvadrata korišćena je za minimizaciju odstupanja eksperimentalnih i računskih vrednosti $\ln(G'(\omega))$ i $\ln(G''(\omega))$ i na osnovu toga za određivanje optimalnih vrednosti parametara modela, koje su prikazane u tabeli 5.16. Broj stepeni slobode bio je 10 za oba modula. Minimalno odstupanje (*goodness of fit*), izraženo preko standardne devijacije, bilo je: (1) 0,022 za G' i 0,031 za G'' na 60°C i (2) 0,013 za G' i 0,034 za G'' na 100°C. Predviđanja modela imala su dobru korelaciju sa eksperimentalnim podacima za sve ispitane sisteme, sa relativnom greškom od: (1) $9 \pm 1\%$ za modul elastičnosti i $10 \pm 3\%$ za modul viskoznosti na 60°C i (2) $7 \pm 1\%$ za modul elastičnosti i $9 \pm 2\%$ za modul viskoznosti na 100°C.

Tabela 5.16. Parametri modela za koncentrovane čestice paradajza

Sistemi	G_s (Pa)	η (Pas ^a)	α (-)
Tretman na 60°C	$(1,00 \pm 0,01) \times 10^5$	$(0,90 \pm 0,01) \times 10^5$	$0,21 \pm 0,01$
Tretman na 100°C	$(0,80 \pm 0,01) \times 10^5$	$(0,60 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,22 \pm 0,01$

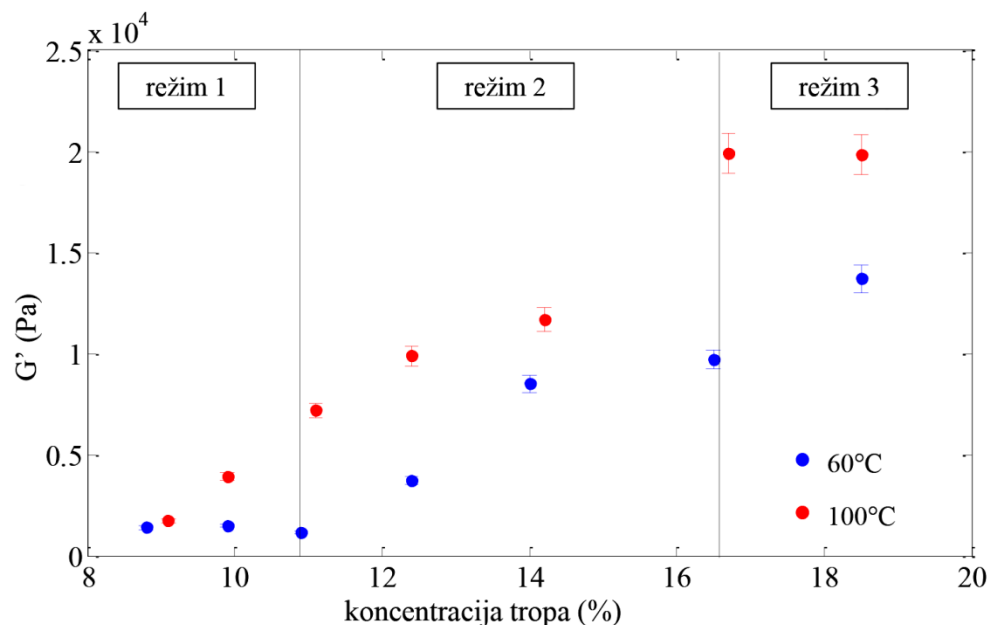
Eksperimentalni setovi podataka za module elastičnosti i viskoznosti za sisteme dobijene koncentrisanjem čestica tropa paradajza nakon toplotnih tretmana na 60°C i 100°C prikazani su na slici 5.14. Tokom toplotnog tretmana, pektinske materije prelaze iz čestica tropa paradajza u serum koji ih okružuje, pri čemu je ovaj proces izraženiji na višoj temperaturi, što se može videti u tabeli 5.13. Čestice postaju mekše nakon tretmana na višim temperaturama, verovatno zbog delimične solubilizacije pektinskih materija (kao posledice hidrolize) i povećanja udela pektinskih frakcija rastvorljivih u vodi unutar čestica (Den Ouden i Van Vliet, 2002). Niže vrednosti statičkog modula elastičnosti (G_s) i efektivnog modula (η) ukazuju na omekšavanje čestica. Statički modul predstavlja meru skladištene elastične energije, dok efektivni modul predstavlja meru disipativnih efekata tokom interakcije između

čestica. Koeficijent prigušenja, koji kvantifikuje disipativnu prirodu strukturnih promena sistema pod uslovima naprezanja, približno je isti za obe temperature.



Slika 5.14. Moduli elastičnosti i viskoznosti kao funkcija ugaone brzine (eksperimentalni podaci su prikazani kao tačke, a predviđanje modela kao prave) kod koncentrovanih čestica tropa paradajza tretiranih na 60°C i 100°C

Potrebno je razmotriti i reološko ponašanje kompozitnih sistema sa različitim koncentracijama liofilizata tropa paradajza, tretiranih na 60°C i 100°C, u smislu čvrstine strukture sistema. Modul elastičnosti (G') za složene sisteme može da se upotrebi kao mera čvrstine sistema (njegove sposobnosti da se odupre deformaciji). Vrednosti modula elastičnosti za sisteme sa istom koncentracijom tropa paradajza tretirane na 60°C i 100°C prikazane su na slici 5.15. Rezultat ukazuje na omekšavanje sistema tokom zagrevanja na 100°C. Pretpostavlja se da je omekšavanje prvenstveno prouzrokovano raskidanjem nekovalentnih veza između dispergovanih čestica tropa paradajza i okružujuće pektinske mreže pod dejstvom toplote. Pored toga, usled termičkog tretmana povećava se rastvorljivost pektina i oni prelaze iz čestica tropa paradajza u okolni serum. Pektini deluju u serumu kao lubrikanti, smanjujući sile trenja između nerastvorljivih čestica. Koncentrovane čestice tropa paradajza su mnogo čvršće od kompozitnih sistema, čak i nakon toplotnog tretmana na 100°C, što se može zaključiti na osnovu vrednosti modula elastičnosti koji su za kompozitne sisteme za red veličine niži u odnosu na sisteme koncentrovanih čestica. Zbog toga omekšavanje čestica postignuto nakon toplotnog tretmana na 100°C nije moglo značajno da utiče na omekšavanje kompozitnog sistema.



Slika 5.15. Modul elastičnosti kao funkcija koncentracije liofilizata tropa paradajza pri frekvenciji od 6,813 Hz

Vrednost modula elastičnosti u zavisnosti od koncentracije liofilizata tropa paradajza može da se razmatra unutar tri režima. Režim 1 odgovara koncentracijama tropa paradajza nižim od 11,1%. Režim 2 odgovara koncentracijama tropa paradajza u opsegu od 11,1% do 16,7%. Režim 3 odgovara koncentracijama tropa paradajza višim od 16,7%. Modul elastičnosti je približno konstantan u režimu 1 za sisteme zagrevane na 100°C. Na ovaj trend utiču dve suprotne težnje: 1) povećanje koncentracije čestica dovodi do očvršćavanja sistema i 2) kidanje nekovalentnih veza između dispergovanih čestica tropa paradajza i okružujuće pektinske mreže vodi do omekšavanja sistema. Konstantne G' vrednosti pri niskim koncentracijama tropa paradajza nisu uočene za sisteme tretirane na 60°C. S druge strane, raskidanje nekovalentnih veza između dispergovanih čestica tropa paradajza i okružujuće pektinske mreže nije uočeno nakon toplotnog tretmana sistema na 60°C. Kod sistema tretiranih na 60°C, povećanje koncentracije tropa paradajza prouzrokuje stalno povećanje modula elastičnosti i ojačavanje sistema. Generalno, povećanje G' vrednosti sa povećanjem sadržaja čestica, pulpe ili rastvorljive suve materije prethodno je zabeleženo kod nekoliko prehrambenih suspenzija na bazi biljnih tkiva (Moelants i sar., 2014b).

U režimu 2, modul elastičnosti raste sa povećanjem koncentracije tropa paradajza za sisteme tretirane na 60°C i 100°C. U oba slučaja, povećanje koncentracije tropa paradajza dovodi do ojačavanja sistema. U režimu 3, modul elastičnosti je približno konstantan za sisteme tretirane na 60°C, što je najverovatnije prouzrokovano zasićenjem sistema česticama. Ovaj trend nije uočen (za istu koncentraciju tropa paradajza) kod sistema tretirane toplotom na 100°C zbog termički indukovano g raskidanja veza između čestica i pektinske mreže u

serumu. Pretpostavlja se da na višim temperaturama dolazi i do deformisanja čestica, što omogućava njihovo bolje pakovanje.

Prethodno opisana tri režima koncentracija tropa paradajza mogu da se uporede po sadržaju rastvorljive suve materije sa tri prehrambena proizvoda – sosom od paradajza, kečapom i koncentratom paradajza/marmeladom. Režim 1 (koncentracija tropa paradajza <11,1%, sadržaj rastvorljive suve materije <8,5%) odgovarao bi sosu od paradajza, jer je sadržaj ugljenih hidrata poreklom iz paradajza (koji približno odgovara sadržaju rastvorljive suve materije poreklom iz paradajza) u sosu od paradajza 7-8% prema USDA nacionalnoj bazi podataka (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Režim 2 (koncentracija tropa paradajza 11,1-16,7%, sadržaj rastvorljive suve materije 8,5-13,0%) odgovarao bi kečapu, jer prema Pravilniku o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata (Sl. list SFRJ, 1/79) sadržaj rastvorljive suve materije poreklom iz paradajza u kečapu treba da bude veći od 8%, a model-sistemi ispitani u ovom radu sastoje se samo od liofilizata tropa paradajza. Režim 3 (koncentracija tropa paradajza >16,7%, sadržaj rastvorljive suve materije >13,0%) odgovarao bi jednostrukom koncentratu paradajza, jer prema Pravilniku o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata (Sl. list SFRJ, 1/79) sadržaj rastvorljive suve materije u jednostrukom koncentratu paradajza treba da bude 14-16%. Pošto se koncentri voća ponekad koriste za proizvodnju marmelada, može se izvući analogija između režima 3 i marmelade.

Kod svih ispitanih uzoraka uočeno je povećanje vrednosti modula elastičnosti i viskoznosti sa ugaonom brzinom. Ovaj fenomen povezan je sa reverzibilnim i ireverzibilnim strukturnim promenama pod uslovima oscilatornog naprezanja. Optimalni parametri modela, dobijeni poređenjem eksperimentalnih i računskih podataka, prikazani su u tabeli 5.17.

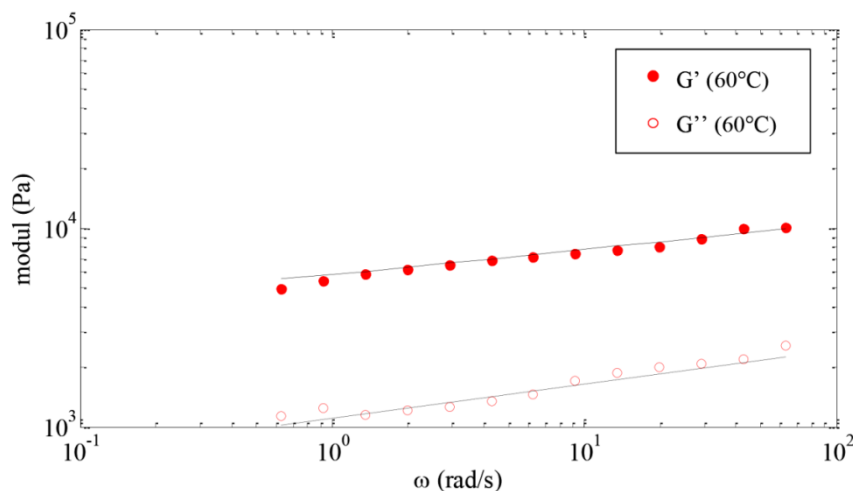
Očvršćavanje sistema kvantifikovano je povećanjem statičkog modula elastičnosti (G_s) i efektivnog modula (η) sa povećanjem koncentracije tropa paradajza. Statički modul predstavlja meru skladištene elastične energije, dok efektivni modul predstavlja meru disipativnih efekata tokom raskidanja nekovalentnih veza između lanaca polisaharida, kao i lanaca polisaharida i čestica, usled naprezanja. Očvršćavanje sistema može da bude prouzrokovano: 1) povećanjem koncentracije tropa paradajza, 2) vezivanjem čestica i njihovih klastera za pektinsku mrežu u serumu koja ih okružuje. Pri istoj koncentraciji tropa paradajza, sistemi zagrevani na 60°C su čvršći (više vrednosti parametara G_s i η), prvenstveno zbog vezivanja čestica za pektinsku mrežu.

Koeficijent prigušenja (α) je viši kod sistema sa višim koncentracijama tropa paradajza za obe temperature. To se može povezati sa interakcijama između čestica i lanaca polisaharida. Više koncentracije čestica prouzrokuju efekat otpora kod konformacionih promena pektinskog lanca. Ovaj efekat otpora prouzrokuje prigušenje strukturnog rasporeda lanaca pektina pod uslovima oscilatornog napona.

Tabela 5.17. Parametri modela sistema sa različitim koncentracijama liofilizata tropa paradajza tretiranog na dve različite temperature

Sistemi tretirani na 60°C	G_s (Pa)	η (Pas ^a)	α (-)
18,2%	$(0,55 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,55 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,25 \pm 0,01$
16,7%	$(0,55 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,55 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,25 \pm 0,01$
14,3%	$(0,30 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,47 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,17 \pm 0,01$
12,5%	$(0,18 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,42 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,17 \pm 0,01$
11,1%	$(0,17 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,27 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,18 \pm 0,01$
10,0%	$(0,10 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,16 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,17 \pm 0,01$
9,1%	$(0,05 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,06 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,18 \pm 0,01$
Sistemi tretirani na 100°C	G_s (Pa)	η (Pas ^a)	α (-)
18,2%	$(0,50 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,35 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,25 \pm 0,01$
16,7%	$(0,40 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,25 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,25 \pm 0,01$
14,3%	$(0,25 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,25 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,25 \pm 0,01$
12,5%	$(0,13 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,10 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,25 \pm 0,01$
11,1%	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,20 \pm 0,01$
10,0%	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,20 \pm 0,01$
9,1%	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,20 \pm 0,01$

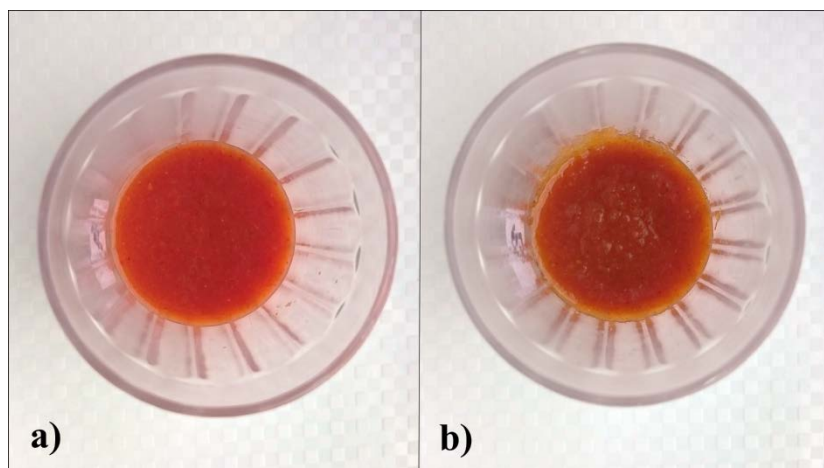
Na kraju, da bi se vizuelno predstavilo zabeleženo povećanje modula elastičnosti i viskoznosti sa ugaonom brzinom, na slici 5.16. prikazan je set eksperimentalnih podataka i predviđanje modela izračunato za sistem sa koncentracijom tropa paradajza od 12,5% tretiran na 60°C. Sistem sa koncentracijom tropa paradajza od 12,5% izabran je jer predstavlja srednju koncentraciju od svih ispitanih koncentracija. Metoda najmanjih kvadrata korišćena je za minimizaciju odstupanja eksperimentalnih i računskih vrednosti $\ln(G'(\omega))$ i $\ln(G''(\omega))$. Optimalne vrednosti parametara modela dobijene ovom procedurom prikazane su u tabeli 5.17. Broj stepeni slobode bio je 10 za oba modula. Minimalno odstupanje (*goodness of fit*), izraženo preko standardne devijacije, bilo je 0,018 za G' i 0,023 za G'' . Predviđanja modela su imala dobru korelaciju sa eksperimentalnim podacima za sve ispitane sisteme, sa relativnom greškom od $6 \pm 2\%$ za modul elastičnosti i $8 \pm 2\%$ za modul viskoznosti za sve ispitane sisteme.



Slika 5.16. Moduli elastičnosti i viskoznosti kao funkcija ugaone brzine (eksperimentalni podaci su prikazani kao tačke, a predviđanje modela kao prave) kod sistema sa koncentracijom tropa paradajza od 12,5% tretiranih na 60°C

5.5. Karakterizacija kečapa i marmelade od liofilizata tropa paradajza

U proizvodnji kečapa i marmelade od liofilizata tropa paradajza u laboratorijskim uslovima primenjena je temperatura od 60°C, kako bi se smanjio utrošak energije i maksimalno očuvale bioaktivne komponente prisutne u liofilizatu tropa. U kečap proizveden od liofilizata tropa bilo je neophodno dodati hidrokoloide, kao i u kečap proizveden od svežeg tropa. Dodatak hidrokoloida u kečap od liofilizata tropa paradajza bio je neophodan jer je količina vode koju sadrži polazna smeša (6,5 ml na 1 g tropa) veća od količine vode potrebne za bubrenje na temperaturi od 60°C nakon uspostavljanja ravnoteže (4,5 ml na 1 g tropa). Količina šećera i pH vrednost u polaznoj smeši su uobičajene za kečap, što znači da nisu odgovarajuće da bi došlo do očvršćavanja sistema usled želiranja pektina. Istraživanja iznesena u poglavlju 5.4. ukazuju na mogućnost kreiranja proizvoda na bazi tropa paradajza sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana bez dodatka hidrokoloida, ako se koristi veća koncentracija liofilizata tropa paradajza koja daje sisteme sa čvršćom strukturom. Stoga je marmelada odabrana kao proizvod koji može da sadrži veće koncentracije tropa, a visoke koncentracije šećera i niske pH vrednosti koje se koriste u njenoj proizvodnji mogu da dovedu do želiranja pektina rastvorenih u vodi i dodatno očvršću proizvod. Kečap i marmelada od liofilizata tropa paradajza proizvedeni u laboratorijskim uslovima prikazani su na slici 5.17.



Slika 5.17. Kečap (a) i marmelada (b) sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana proizvedeni od liofilizata tropa paradajza

5.5.1. Nutritivni sastav kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza

Nutritivni sastav kečapa proizvedenog od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima prikazan je u tabeli 5.18. Kečap proizveden od liofilizovanog tropa paradajza ima veći sadržaj rastvorljive suve materije od kečapa proizvedenog od svežeg tropa paradajza zbog toga što je proces morao biti vođen do $\approx 23^\circ\text{Brix}$ kako bi se postigla adekvatna konzistencija proizvoda. Proizvedeni kečap ima pH vrednost nižu od 4,0, što mu obezbeđuje stabilnost (Rajchl i sar., 2010). Veći sadržaj rastvorljive suve materije podrazumeva i veći sadržaj šećera u kečapu proizvedenom od liofilizovanog tropa paradajza u odnosu na kečap proizveden od svežeg tropa paradajza, ali je i dalje u granicama uobičajenim za kečap (21,27%) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Sadržaj proteina u kečapu proizvedenom od liofilizovanog tropa paradajza je oko dva puta veći u odnosu na komercijalne kečape (1,04%) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Usled većeg sadržaja šećera i proteina, energetska vrednost ovog proizvoda je veća u odnosu na kečap proizveden od svežeg tropa, ali ne znatno veća od kečapa prisutnih na tržištu (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Sadržaj natrijuma u kečapu bio je nešto veći od sadržaja navedenog u USDA nacionalnoj bazi podataka (9070 mg Na/kg) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods).

Sastav proizvedenog kečapa ukazuje na povećan sadržaj prehrambenih vlakana (4,24 g/100 g, odnosno 3,73 g/100 kcal), tako da i ovaj proizvod može da nosi oznaku „izvor vlakana“ prema Regulativi EC No 1924 (2006) i Pravilniku o deklarisanju i označavanju upakovanih namirnica (Sl. glasnik RS, 85/2013). Sadržaj vlakana i celuloze u kečapu proizvedenom od liofilizovanog tropa je veći u odnosu na kečap proizveden od svežeg tropa, zbog toga što u ovom procesu proizvodnje nije primenjeno pasiranje u cilju uklanjanja semena.

Tabela 5.18. Nutritivni sastav kečapa od liofilizovanog tropa paradajza

Pokazatelj	Kečap
Ukupna SM (%)	29,42
Rastvorljiva SM (°Brix)	24,76
Pepeo (%)	0,31
Natrijum (mg/kg)	9455
pH	3,76
Ukupne kiseline kao limunska (%)	0,48
Ugljeni hidrati (%)	21,73
Od toga ukupni šećeri (%)	21,73
Masti (%)	0,14
Udeo zasićenih masnih kiselina (%)	19,36
Proteini (%)	2,07
Vlakna (%)	4,24
Celuloza (%)	2,61
Energetska vrednost (kJ/kcal na 100 g)	443,7/104,9

Podaci su izraženi kao srednja vrednost (n = 3).

Nutritivni sastav marmelade proizvedene od liofilizovanog tropa paradajza u laboratorijskim uslovima prikazan je u tabeli 5.19. Proizvedena marmelada ima oko 20% manji sadržaj rastvorljive suve materije (47,33%) u odnosu na komercijalne marmelade (>67%), od koje samo 28,82% potiče od dodate saharoze. Na osnovu ovih vrednosti, proizvedena marmelada bi mogla da nosi oznaku „niskokalorični proizvod od voća“, prema Pravilniku o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata (Sl. list SFRJ, 1/79), pri čemu je njena energetska vrednost niža u odnosu na marmeladu od kajsije (242 kcal/100 g) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods). Direktno redukujući šećeri u marmeladi predstavljaju pretežno glukozu i fruktozu, koje potiču iz tropa paradajza (Oms-Oliu i sar., 2011). Marmelada je, slično kečapu, zahvaljujući prisustvu semena, tri puta bogatija proteinima u odnosu na marmeladu od kajsije opisanu u USDA nacionalnoj bazi podataka hrane za standardnu referencu (0,70%) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods).

Proizvedena marmelada ima prirodno nizak sadržaj natrijuma (manji od 0,12 g Na na 100 g proizvoda) prema Pravilniku o deklarisanju i označavanju upakovanih namirnica (Sl. glasnik RS, 85/2013), zahvaljujući tome što je paradajz sirovina koja prirodno ima veoma nizak sadržaj natrijuma. Na osnovu rezultata dobijenih za sadržaj ukupnih prehrambenih vlakana, marmelada proizvedena od liofilizata tropa paradajza takođe može da nosi oznaku „izvor vlakana“, jer sadrži preko 4,44 g vlakana na 100 g proizvoda, odnosno 2,12 g vlakana na 100 kcal, što predstavlja skoro 15 puta više od komercijalne marmelade od kajsije prema USDA nacionalnoj bazi podataka (0,3 g/100 g) (ndb.nal.usda.gov/ndb/foods).

Tabela 5.19. Nutritivni sastav marmelade od liofilizovanog tropa paradajza

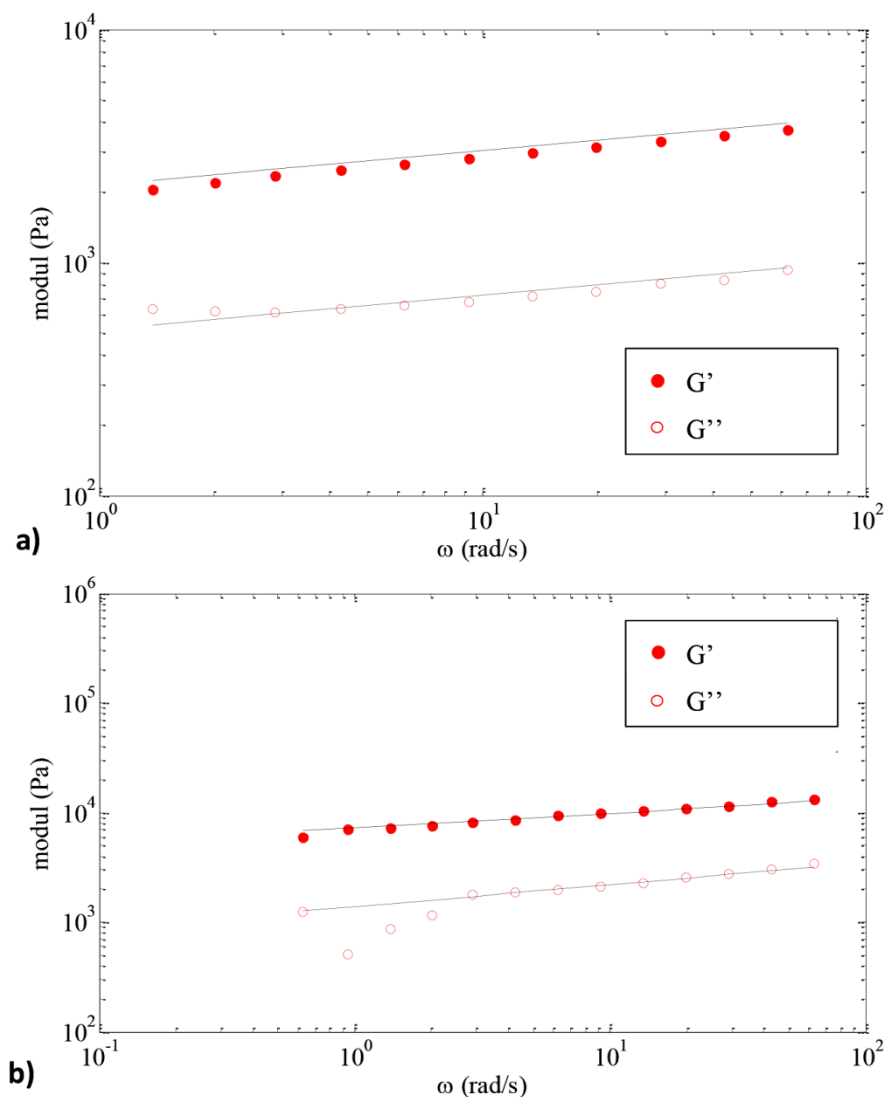
Pokazatelj	Marmelada
Ukupna SM (%)	51,2
Rastvorljiva SM (°Brix)	47,33
Pepeo (%)	0,28
Natrijum (mg/kg)	401,03
pH	3,55
Ukupne kiseline kao limunska (%)	0,30
Ugljeni hidrati (%)	43,81
Od toga ukupni šećeri (%)	43,81
Direktno redukujući sećeri (%)	14,36
Saharoza (%)	28,82
Masti (%)	0,16
Udeo zasićenih masnih kiselina (%)	21,14
Proteini (%)	2,03
Vlakna (%)	4,44
Celuloza (%)	2,74
Energetska vrednost (kJ/kcal na 100 g)	820,7/193,7

Podaci su izraženi kao srednja vrednost ($n = 3$).

5.5.2. Reološka svojstva kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza

Reološka svojstva kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza upoređena su sa rezultatima dobijenim matematičkim modelovanjem viskoelastičnih svojstava sistema sa različitim koncentracijama liofilizata tropa tretiranih na 60°C u trajanju od 30 minuta. Stoga su na uzorcima prvo urađena dinamička oscilatorna merenja pri promeni frekvencije (*frequency sweep*), uz obaveznu prethodnu proveru linearnog viskoelastičkog područja (*stress sweep*). Dobijeni mehanički spektri (slika 5.18.) ukazuju da se konačni proizvodi kao reološki sistemi takođe mogu opisati modifikovanom frakcionom Kelvin-Voigt-ovom jednačinom kao viskoelastična tela, što potvrđuje odabir ovog modela za opis reoloških svojstava sistema sastavljenih od rehidriranog liofilizata tropa. Kod oba proizvoda, modul elastičnosti blago raste sa porastom ugaone brzine, što ukazuje na anomalne efekte disipacije energije koji se modeluju uvođenjem frakcionih izvoda.

Parametri modela, izračunati za kečap i marmeladu proizvedene od liofilizovanog tropa paradajza, prikazani su u tabeli 5.20. Kod kečapa, reverzibilni deo napona (prvi član u modelnoj jednačini) je jednak nuli, što znači da svaka strukturna promena u kečapu dovodi do disipacije energije. Stoga bi kečap mogao da se okarakteriše kao sistem koji se nalaze između viskoelastičnog čvrstog tela i viskoelastične tečnosti.



Slika 5.18. Moduli elastičnosti i viskoznosti u zavisnosti od ugaone brzine (eksperimentalni podaci su prikazani kao tačke, a predviđanje modela kao prave) kod kečapa (a) i marmelade (b)

Statički modul elastičnosti (G_s) kod marmelade je veći od nule, ukazujući da ona ima u potpunosti svojstva viskoelastičnog čvrstog tela. Viskoelastične tečnosti su okarakterisane sa $G'' > G'$ pri nižim ugaonim brzinama, a G' raste brže od G'' . Kod viskoelastičnih čvrstih tela G' je veće od G'' pri svim ugaonim brzinama i G'' raste brže od G' (G' je približno konstantan). Kečap predstavlja slučaj koji je između: $G' > G''$ pri svim ugaonim brzinama, ali G' i G'' rastu jednakom brzinom sa porastom ugaone brzine. Ova razlika u ponašanju kečapa i marmelade može lakše da se uoči ako se posmatra promena faznog ugla (δ) sa povećanjem ugaone brzine. Kod kečapa, fazni ugao je približno konstantan, krećući se u intervalu od $13,5$ do $17,0^\circ$. Kod marmelade, fazni ugao raste sa porastom ugaone brzine od $4,1$ do $14,7^\circ$. Izraženije viskozne osobine kečapa mogu se objasniti time što su u njegovoj proizvodnji korišćeni hidrokoloide (ksantan i guar guma) koji u vodi grade gele unutar kojih se nalaze i

dispergovane čestice, tako da na reološko ponašanje utiču i rastvoreni hidrokoloide i dispergovane nerastvorljive čestice. Marmelada je proizvedena od tropa paradajza bez dodatka hidrokoloida, što znači da njena reološka svojstva potiču najvećim delom od dispergovanih čestica. Viskoelastično ponašanje proizvedenog kečapa može se uporediti sa ponašanjem kečapa opisanih u literaturi (Sharoba i sar., 2005; Bayod i sar., 2008). Marmelada, iako je proizvedena korišćenjem sirovine (samleveni liofilizat tropa paradajza) i postupka (bez dodatka pektina) koji nisu uobičajeni za njenu proizvodnju, takođe pokazuje viskoelastična svojstva slična drugim marmeladama (Basu i sar., 2011; Sagdic i sar., 2015).

Prema sadržaju rastvorljive suve materije poreklom iz paradajza (12,5%), izračunatom na osnovu formulacije, kečap bi odgovarao prethodno utvrđenom režimu 2. Međutim, vrednosti modula elastičnosti izmerene pri frekvenciji od 6,813 Hz ($G' = 3\ 510$ Pa) više odgovaraju režimu 1 za uzorke tretirane na 60°C. Smanjenje vrednosti modula elastičnosti može se objasniti prethodno diskutovanom činjenicom da kečap kao sistem ima svojstva i viskoelastičnog čvrtog tela i viskoelastične tečnosti. Marmelada prema sadržaju rastvorljive suve materije poreklom iz paradajza (13,4%), izračunatim na osnovu formulacije, takođe odgovara režimu 2. Međutim, vrednost modula elastičnosti izmerena pri frekvenciji od 6,813 Hz ($G' = 12\ 430$ Pa) više odgovara režimu 3 za uzorke tretirane na 60°C. Ovaj podatak potvrđuje opšte poznatu činjenicu da dodatkom šećera dolazi do dodatnog očvršćavanja sistema usled želiranja pektina rastvorenih u serumu koji okružuje dispergovane čestice.

Tabela 5.20. Parametri modela za kečap i marmeladu proizvedenu od liofilizovanog tropa paradajza

Sistemi	G_s (Pa)	η (Pas ^a)	α (-)
Kečap	0	$(0,23 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,14 \pm 0,01$
Marmelada	$(0,30 \pm 0,01) \times 10^4$	$(0,45 \pm 0,01) \times 10^4$	$0,20 \pm 0,01$

Parametri krive proticanja za kečap i marmeladu od liofilizovanog tropa prikazani su u tabeli 5.21. Na osnovu prikazanih vrednosti, može se uočiti da oba uzorka pokazuju tiksotropno proticanje, pri čemu su tiksotropna svojstva izraženija kod marmelade, što je i očekivano. Nekoliko modela je primenjeno na rezultate dobijene snimanjem krive proticanja i stepeni zakon je ponovo dao najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima. Koeficijenti korelacije (r) imali su niže vrednosti od vrednosti dobijenih za kečap od svežeg tropa paradajza, što se tumači nehomogenošću uzoraka usled njihove izrazite polidisperznosti.

Vrednosti prinosnog napona i prividnog viskoziteta pri brzini smicanja od $100\ s^{-1}$ za kečap nalaze se u granicama uobičajenim za komercijalne kečape (tabela 5.9.). Što se tiče vrednosti indeksa konzistencije, ona je nešto viša nego što je prethodno izmereno kod komercijalnih kečapa. Stepem odstupanja od njutnovskog proticanja bio je prilično niži u odnosu na komercijalne kečape, sličan marmeladi, ukazujući na izrazito nenjutnovsko ponašanje sistema. Površina tiksotropne petlje kečapa od liofilizovanog tropa znatno je veća od uzorka kečapa od svežeg tropa iz faze procesa u kojoj je sadržaja vlakana najveći (faza 3) i od

komercijalnog kečapa sa najizraženijom tiksotropijom (uzorak P2). Svi uočeni fenomeni mogu se protumačiti specifičnom strukturom sistema, koja dovodi do toga da pri većim brzinama smicanja tokom određenog vremena u kečapu dolazi do raskidanja nekovalentnih veza između čestica tropa i mreže hidrokoloida (pektin, guar i ksantan guma) koja ih okružuje. Takođe, dolazi i do raskidanja veza unutar same mreže hidrokoloida, što dodatno doprinosi tiksotropiji. Prethodno opisana reološka svojstva kečapa od liofilizovanog tropa paradajza ukazuju da bi kreirani kečap mogao da se pakuje u tube, za razliku od kečapa proizvedenog od svežeg tropa.

Marmelada je imala znatno više vrednosti prinosnog napona, prividnog viskoziteta na 100 s^{-1} i indeksa konzistencije u odnosu na kečap, što je potrebno za proizvod koji ne treba da teče pod dejstvom sile gravitacije tokom upotrebe. Veća površina tiksotropne petlje ukazuje na izrazitije razrušavanje strukture sistema prilikom smicanja u toku dužeg vremena, što je poželjno s obzirom na to da se marmelada najčešće koristi tako što se razmazuje, zbog čega je neophodno da iz strukture gela pređe u strukturu viskozne tečnosti.

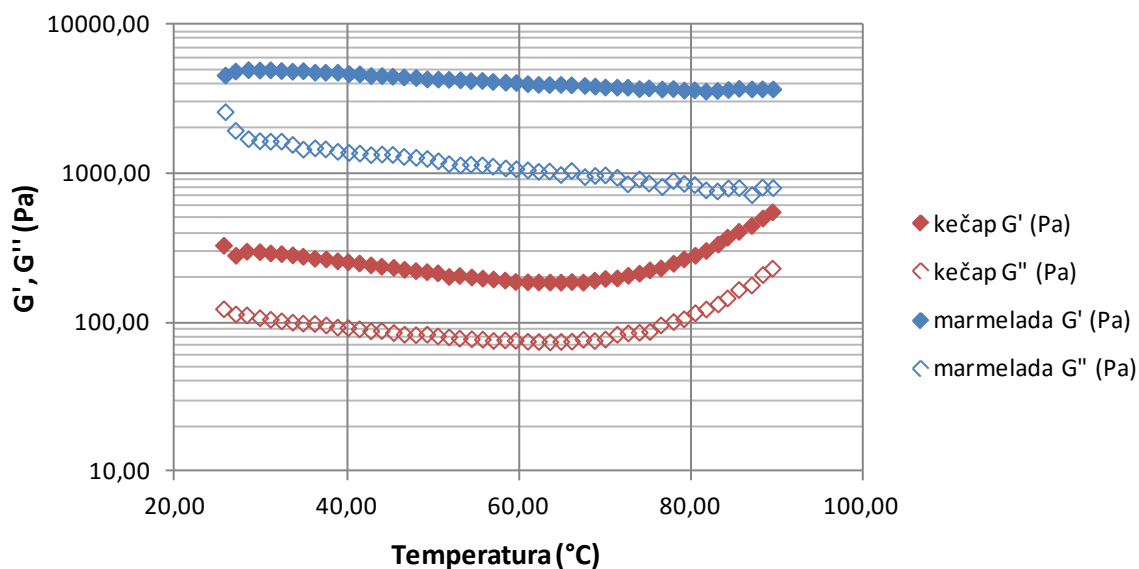
Tabela 5.21. Parametri krive proticanja za kečap i marmeladu od liofilizovanog tropa

Uzorak	Prinosni napon, τ_0 (Pa)	Prividni viskozitet na 100 s^{-1} (Pa s)	Površina tiksotropne petlje, S (Pa/s)
Kečap	$17,27 \pm 1,32$	$0,672 \pm 0,083$	$1018,20 \pm 64,77$
Marmelada	$426,40 \pm 14,14$	$2,040 \pm 0,176$	$2094,00 \pm 120,21$
Uzorak	Indeks konzistencije, K (Pa s^n)	Stepen odstupanja od njutnovskog proticanja, n (-)	Koeficijent korelacije, r
Kečap	$42,95 \pm 0,13$	$0,100 \pm 0,002$	0,7484
Marmelada	$113,27 \pm 7,26$	$0,105 \pm 0,006$	0,7572

Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm standardna devijacija ($n = 3$).

Promene modula elastičnosti i viskoznosti kečapa i marmelade u zavisnosti od temperature prikazane su na slici 5.19. Trend promene G' i G'' u zavisnosti od temperature kod kečapa od liofilizata tropa je veoma sličan trendu zabeleženom kod kečapa od svežeg tropa (slika 5.5., faza 6). Vrednosti oba modula bile su više kod kečapa proizvedenog od liofilizata tropa u odnosu na kečap proizveden od svežeg tropa, što je u skladu sa većim vrednostima prinosnog napona, prividnog viskoziteta, površine tiksotropne petlje i indeksa konzistencije. Blago povećanje vrednosti oba modula na temperaturi većoj od 65°C je uočeno kod oba proizvedena kečapa i može se objasniti isparavanjem vode, iako je korišćen teflonski poklopac. Povećanje vrednosti oba modula na višim temperaturama nije uočeno kod marmelade, što je logično, s obzirom na manji sadržaj vode u marmeladi u odnosu na kečap. Kod marmelade se može uočiti i da je modul elastičnosti gotovo konstantan sa porastom temperature, a modul viskoznosti opada sa porastom temperature. Ako viskozna komponenta ovog sistema zavisi od pektina poreklom iz tropa paradajza, koji je želirao pod uticajem visoke koncentracije šećera i niske pH vrednosti, može se izvući analogija sa

omekšavanjem pektinskih gelova sa porastom temperature (Cardoso i sar., 2003). Generalno, vrednosti G' i G'' za oba proizvoda ne zavise puno od temperature, što navodi na mogućnost proizvodnje termostabilnih slanah i slatkih punjenja za peciva na bazi liofilizata tropa paradajza.



Slika 5.19. Promene modula elastičnosti i viskoznosti u zavisnosti od temperature za kečap i marmeladu

5.5.3. Svojstva površinske boje kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza

Parametri površinske boje kečapa, marmelade i liofilizata tropa od kog su proizvedeni prikazani su u tabeli 5.22. Iz tabele se uočava da je samleveni liofilizat tropa dosta svetliji od konačnih proizvoda (veća L^* vrednost), što se objašnjava činjenicom da supstance u praškastom obliku bolje reflektuju svetlost. Nakon dispergovanja u vodi došlo je do značajnog tamnjenja boje liofilizata tropa, što je poželjno, zbog očekivanja koje potrošači imaju od boje proizvoda tipa kečapa i marmelade. Nešto veća svetloća kečapa u odnosu na marmeladu može da potiče od prisustva hidrokoloida, koji u vodi daju blago zamućen rastvor.

Liofilizat tropa imao je znatno veću vrednost parametra b^* (žuti ton) od kečapa i marmelade. Vrednost parametra a^* (crveni ton) liofilizata tropa bila je niža u odnosu na oba proizvoda. Na osnovu vrednosti ugla boje (h°), može se zaključiti da je boja liofilizata tropa više žuta nego crvena (ugao boje veći od 45°). Vrednost drugog izvedenog parametra boje – zasićenosti boje (C^*) bila je viša nego kod kečapa i marmelade, što ukazuje na čistoću njegove narandžastožute nijanse.

Tabela 5.22. Parametri boje kečapa, marmelade i liofilizata tropa

Uzorak	L*	a*	b*	C*	h°
Liofilizat tropa	68,28 ± 0,95	13,09 ± 0,29	37,95 ± 0,22	40,14 ± 0,30	70,96 ± 0,29
Kečap	33,37 ± 0,34	24,80 ± 1,22	23,31 ± 0,66	34,04 ± 1,31	43,24 ± 0,73
Marmelada	31,81 ± 0,88	16,49 ± 1,41	21,78 ± 2,33	27,33 ± 2,68	52,82 ± 1,03

Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 5).

Boja kečapa na kraju proizvodnog procesa bila je veoma slična boji marmelade, što je nepoželjno iz ugla potrošača, jer je crvena boja jedna od osnovnih karakteristika kečapa. Pored vizuelne provere, parametri boje kečapa od liofilizovanog tropa paradajza upoređeni su sa parametrima boje kečapa od svežeg tropa paradajza i komercijalnih kečapa (tabela 5.11.). Vrednosti parametara su korekcijom boje dovedeni što je više moguće u granice koje su prethodno utvrđene merenjem boje kečapa od svežeg tropa paradajza i komercijalnih kečapa ($L^* = 24-29$, $a^* = 18-26$, $b^* = 12-18$, $C^* = 22-30$ i $h^\circ = 27-40$). Boja kečapa korigovana je pomoću soka od cveklike (E 162) kao prirodne boje, koja je dozvoljena za korišćenje u *quantum satis* količinama prema domaćoj regulativi (Sl. glasnik RS, 63/2013). Time je postignuto da je ugao boje kečapa bliži crvenoj nego žutoj boji ($<45^\circ$) i njegova boja se može opisati kao crvenonarandžasta.

Marmelada je, verovatno usled koncentrovanja, imala niži ugao boje od liofilizata tropa ($\approx 53^\circ$) i njena boja se može opisati kao narandžasta. Vrednost parametra a^* (crveni ton) izmerena kod marmelade bila je viša nego kod liofilizata tropa, ali niža nego kod kečapa. Marmelada je imala najnižu vrednost parametra b^* (žuti ton) i zasićenosti boje (C^*). Niska vrednost zasićenosti boje objašnjava se nehomogenošću marmelade usled prisustva sitnih čestica samlevenog semena i cimeta. S obzirom na to da trenutno na tržištu nema sličnih proizvoda, a mnoge marmelade imaju narandžastu boju, odlučeno je da se boja marmelade ne koriguje.

5.5.4. Senzorska ocene kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza pomoću panela potrošača i rezultati anketiranja potrošača

Senzorska svojstva uzoraka kečapa i marmelade sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana ispitana su pomoću panela potrošača, s obzirom na to da na tržištu ne postoje slični uzorci sa kojima bi ovi proizvodi mogli da se uporede. Pre tumačenja rezultata testa dopadljivosti razmotriće se demografski podaci dobijeni popunjavanjem ankete (tabela 5.23.). Najveći deo populacije koja je učestvovala u potrošačkom testu čine žene (78,8 %), starosti između 30 i 45 godina (45,5%), sa diplomom mastera, magistra ili doktora nauka (56,1%) i mesečnim primanjima između 30 i 60 hiljada dinara (51,5%). Ovi podaci navode na zaključak da je u pitanju populacija koja je generalno svesnija značaja pravilne ishrane za

ljudsko zdravlje, a primanjima može sebi da priušti i namirnice koje su skuplje zbog svoje dodate vrednosti.

Tabela 5.23. Demografski podaci potrošača (n = 66) koji su učestvovali u potrošačkom testu

Kategorija		Učestalost kategorije (%)
Pol	Muški	21,2
	Ženski	78,8
Starosna grupa	<30	13,6
	30-45	45,5
	45-60	37,9
	>60	3,0
Obrazovanje	Srednja škola	34,8
	Viša škola	1,5
	Fakultet	7,6
	MSc/Mr/Dr	56,1
Mesečna primanja	<30 000	16,7
	30–60 000	51,5
	60–90 000	25,8
	>90 000	6,1

U cilju dodatnog ispitivanja stava potrošača o vezi između pravilne ishrane i zdravlja, ocenjivači su zamoljeni da naznače na skali od 1 do 7 koliko vode računa o zdravoj ishrani. Dobijena prosečna ocena veća od 4 (4,77) ukazuje na to da većina ispitanika smatra da se zdravo hrani. Da bi se utvrdilo da li postoji veza između stava potrošača da se zdravo hrane i činjenice da imaju normalnu telesnu masu, ispitanici su na samom kraju testa zamoljeni da ostave podatke o visini i telesnoj masi, na osnovu čega je izračunat njihov indeks telesne mase (BMI). Izračunata prosečna vrednost BMI iznosila je 23,6 kg/m², što znači da većina ispitanika ima telesnu masu u granicama normalnih vrednosti (18,5 – 25,0 kg/m²). Dobijeni podaci pokazuju da postoji veza između stava potrošača da se zdravo hrane i činjenice da imaju normalnu telesnu masu.

Iz rezultata ispitivanja učestalosti upotrebe kečapa u ishrani može se uočiti da skoro polovina ispitanika koristi kečap nekoliko puta mesečno (tabela 5.24.). Veći deo ispitanika koristi kečap u ishrani nekoliko puta nedeljno (21,2%) ili nekoliko puta godišnje (19,7%), dok ga mali broj ispitanika (4,5%) uopšte ne konzumira. Ispitanici često koriste kečap direktno u ishrani (3,94%), a povremeno i za pripremu jela (3,02%). Prilikom kupovine, potrošačima je ubedljivo najbitniji sastav kečapa, a zatim izgled i nutritivna svojstva. Navika je bitniji faktor za izbor kečapa prilikom kupovine od činjenice da je u pitanju novi proizvod, što je ocenjeno kao najmanje važan faktor.

Tabela 5.24. Navike potrošača i faktori koji utiču na izbor prilikom kupovine kečapa

Kategorija		Učestalost kategorije (%)
Učestalost korišćenja kečapa	Skoro svaki dan	7,6
	Nekoliko puta nedeljno	21,2
	Nekoliko puta mesečno	47,0
	Nekoliko puta godišnje	19,7
	Nikada	4,5
Kategorija		Prosečna ocena na skali 1-5
Način korišćenja kečapa	Direktno u ishrani	3,94
	Za pripremu jela	3,02
Faktori koji odlučuju na izbor prilikom kupovine kečapa	Izgled	4,18
	Cena	3,85
	Sastav	4,57
	Nutritivna/funkcionalna svojstva	4,10
	Novi proizvod, volim da probam	3,56
	Navika, dokazana svojstva	3,89

Navike potrošača prilikom kupovine i korišćenja marmelade nešto su drugačije (tabela 5.25.). Najveći broj ispitanika marmeladu koristi nekoliko puta godišnje (47,0%), za razliku od kečapa koji najveći deo ispitanika koristi nekoliko puta mesečno. Nijedan ispitanik ne koristi marmeladu skoro svaki dan. Ovakav rezultat ankete tumači se činjenicom da se marmelada smatra proizvodom koji nije zdrav zbog visokog sadržaja šećera i energetske vrednosti, a malog udela voća. Zbog toga mnogi potrošači pripremaju džem i marmeladu u kućnim uslovima. Što se tiče načina korišćenja marmelade u ishrani, dobijen je sličan rezultat kao za kečap – marmelada se često koristi direktno u ishrani (3,59) i povremeno za pripremu poslastica (2,95). Prilikom kupovine marmelade, potrošačima je ubedljivo najbitniji sastav, a zatim izgled i nutritivna svojstva, isto kao za kečap. I kod kupovine marmelade, navika predstavlja bitniji faktor za izbor od činjenice da je u pitanju nov proizvod, koja je ocenjena kao najmanje bitan faktor pri kupovini.

Na kraju će se razmotriti rezultati testa dopadljivosti (dobijeni primenom hedonske skale od 1 do 7) uzoraka kečapa i marmelade proizvedenih od liofilizovanog tropa paradajza sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana (tabela 5.26.). Oba proizvoda imaju senzorska svojstva prihvatljiva za potrošače (srednja ocena ukupne dopadljivosti veća od 4). Gustina (viskozitet) je svojstvo koje je dobilo najviše ocene i kod kečapa (5,44) i kod marmelade (5,58), što potvrđuje da detaljno ispitivanje reoloških svojstava nekog proizvoda dovodi do odabira formulacije koja je optimalna za dopadljivost i prihvatljivost tog proizvoda na tržištu. Marmelada je dobila više ocene za sva svojstva od kečapa, što ukazuje da inovativan proizvod, koji trenutno nije prisutan na tržištu, može da nađe svoje mesto kod potrošača. Međutim, s obzirom da je navika faktor koji je više presudan za izbor prilikom kupovine od želje da se proba novi proizvod, potrebno je da prođe određeno vreme i sprovede marketinška kampanja da bi se takav inovativni proizvod prodavao.

Tabela 5.25. Navike potrošača i faktori koji utiču na izbor prilikom kupovine marmelade

Kategorija		Učestalost kategorije (%)
Učestalost korišćenja marmelade	Skoro svaki dan	0,0
	Nekoliko puta nedeljno	6,1
	Nekoliko puta mesečno	34,8
	Nekoliko puta godišnje	47,0
	Nikada	12,1
Kategorija		Prosečna ocena na skali 1-5
Način korišćenja marmelade	Direktno u ishrani	3,75
	Za pripremu poslastica	2,95
Faktori koji odlučuju na izbor prilikom kupovine marmelade	Izgled	4,27
	Cena	3,80
	Sastav	4,60
	Nutritivna/funkcionalna svojstva	4,09
	Novi proizvod, volim da probam	3,59
	Navika, dokazana svojstva	3,87

Kečap je dobio najnižu prosečnu ocenu za ukus (4,38), ali se odnos kiselog, slatkog i slanog ukusa, kao i odabir začina mogu lako prilagoditi ciljnoj grupi potrošača. Time bi se poboljšao i miris kečapa (prosečna ocena 4,62). Tokom postavljanja formulacije kečapa od liofilizovanog tropa paradajza nisu urađene veće izmene u sadržaju soli, šećera i sirćeta niti su dodate veće količine začina u odnosu na formulaciju kečapa od svežeg tropa da bi se ispitao osnovni ukus sirovine koja je korišćena. Struktura kečapa (prosečna ocena 4,40) mogla bi da se poboljša mlevenjem liofilizata tropa paradajza u sitnije čestice. Boja kečapa (prosečna ocena 4,47) mogla bi da se poboljša, pored dodatka bojenih materija, primenom sorti paradajza koje imaju veći sadržaj likopena.

Tabela 5.26. Rezultati potrošačke ocene kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa paradajza sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana

Svojstvo	Kečap	Marmelada
Ukupna dopadljivost	4,51	5,15
Dopadljivost boje	4,47	5,29
Dopadljivost mirisa	4,62	4,77
Dopadljivost gustine	5,44	5,58
Dopadljivost strukture	4,40	4,92
Dopadljivost ukusa	4,38	5,12

Za razliku od kečapa, marmelada je dobila visoku prosečnu ocenu za boju (5,29), potvrđujući pretpostavku da njenu narandžastu boju nije potrebno korigovati. Prosečna ocena za ukus (5,12) pokazuje da je odnos šećera i kiseline u marmeladi zadovoljavajući. Struktura marmelade dobila je višu ocenu (4,92) od kečapa, što navodi na zaključak da za njenu proizvodnju nije neophodno samleti liofilizovani trop paradajza u sitnije čestice. Od

svih svojstava marmelade, najnižu prosečnu ocenu dobio je miris (4,77). Pretpostavlja se da niska ocena za miris prouzrokovana činjenicom da je miris cimeta dominirao u odnosu na miris paradajza, zbog čega potrošači nisu mogli u prvom trenu da prepoznaju sirovinu od koje je marmelada proizvedena.

Odgovori ispitanika na pitanja o kečapu i marmeladi koja su im postavljena odmah nakon ocene primenom hedonske skale (dato u Prilogu) ukazuju na to da je veliki deo njih (69,7%) pravilno pretpostavio da su kečap i marmelada proizvedeni od iste sirovine. Najveći deo ispitanika (78,8%) odgovorio je da je kečap proizveden od paradajza, dok su za marmeladu, pored paradajza, navedene i druge sirovine (bundeva, mrkva, breskva, kajsija i šipurak). Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da je narandžasta boja marmelade veoma uticala na pretpostavku koja sirovina je korišćena u njenoj proizvodnji. Više od polovine ispitanika (53,0%) izjavilo je da bi kupilo ove proizvode po ceni uobičajenoj za ovu vrstu proizvoda, dok bi deo ispitanika za njih izdvojio manje novca nego što je uobičajeno za takve proizvode (19,7%). Približno jedna četvrtina ispitanika ne bi nikako kupila ove proizvode (25,8%).

Nakon što su dobili informaciju o funkcionalnosti kečapa i marmelade (povećan sadržaj prehrambenih vlakana koja imaju povoljne efekte na rad digestivnog trakta i crevnu mikrofloru), 84,8% ispitanika izjavilo je da bi ova informacija uticala na njihovu odluku da ove proizvode uvrste u ishranu. Čak 39,4% potrošača bilo bi spremno da izdvoji više novca za ove proizvode, nakon saznanja o njihovom nutritivnom sastavu i zdravstvenim dobrobitima.

Informacija da je sirovina korišćena za proizvodnju kečapa i marmelade sporedni proizvod prerade paradajza imala je pozitivan uticaj na više od polovine ispitanika (53,0%). Kao razlozi pozitivnog uticaja navedeni su zaštita životne okoline i smanjenje otpada prilikom proizvodnje. Ova informacija imala je negativan uticaj na svega 6,1% ispitanika, koji su izrazili zabrinutost za mikrobiološku ispravnost proizvoda. Na 40,9% ispitanika ta informacija nije imala nikakvog uticaja.

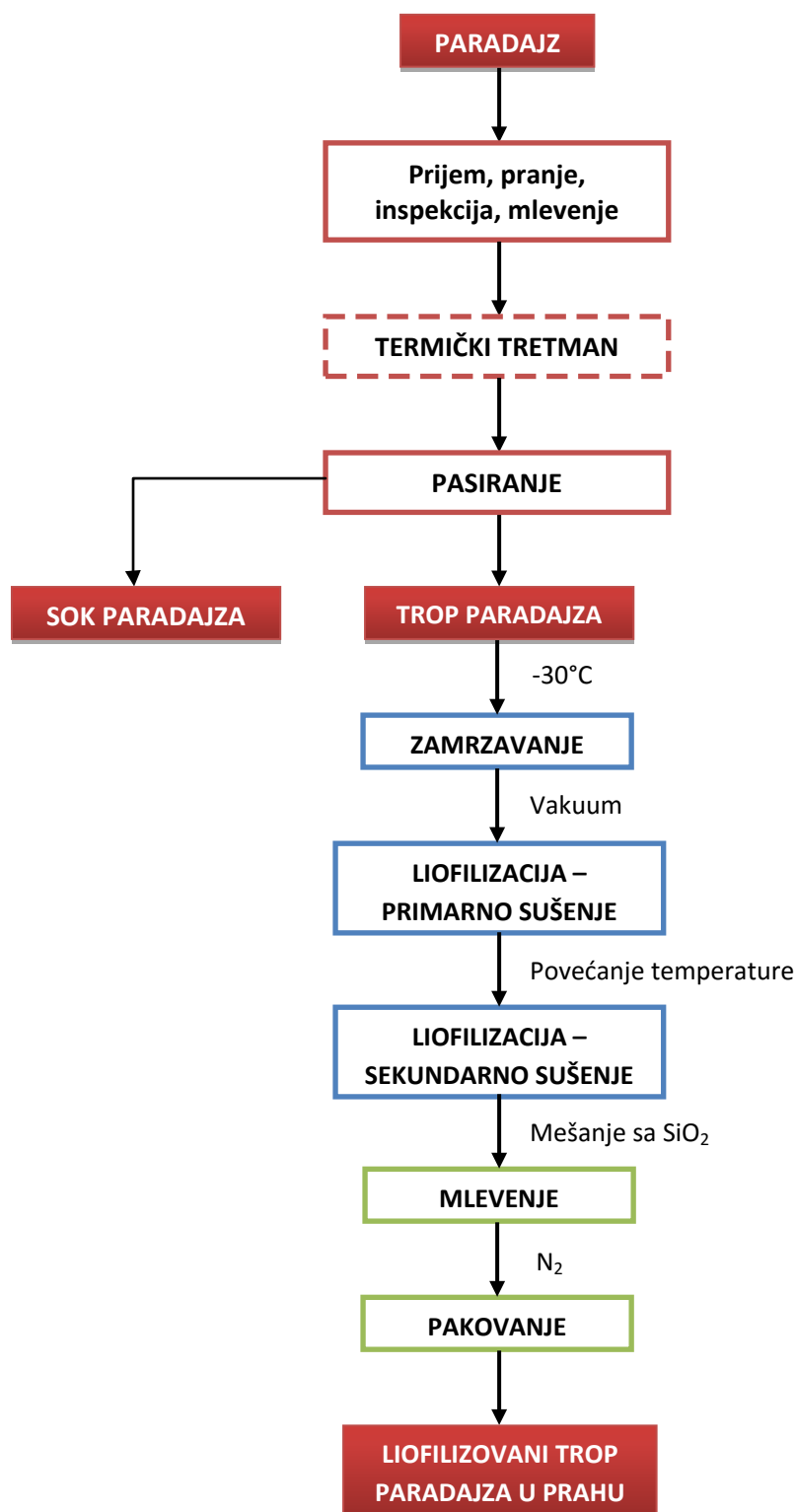
Na osnovu prethodno iznesenih rezultata može se zaključiti da su nutritivni sastav (povećan sadržaj vlakana) i zdravstveni efekat (povoljno dejstvo na rad digestivnog trakta i crevnu mikrofloru) glavni faktori u odluci da se kupe kečap i marmelada proizvedeni od liofilizata tropa paradajza, kao i na izdvajanje više novca za njih. Ovaj zaključak je u skladu sa podacima dobijenim na osnovu ankete o navikama i stavovima ispitanika prema hrani i zdravlju. Na deo ispitanika kod kojih je ekološka svest više izražena veoma utiče i činjenica da se kupovinom ovog proizvoda smanjuje generisanje otpada. Svi prethodno izneseni podaci ukazuju da, prilikom potencijalnog marketinga proizvoda kreiranih u okviru ove doktorske disertacije, treba naglasiti njihovu dodatnu vrednost i ekološki aspekt.

5.6. Predlog tehnološkog postupka proizvodnje kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa u industrijskim uslovima (*scale up*) i analiza primenljivosti postupka proizvodnje

S obzirom na to da je postupak proizvodnje kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa paradajza razvijen u laboratoriji, u ovom poglavlju biće iznesen predlog tehnološkog postupka proizvodnje kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa u industrijskim uslovima (*scale up*), kao i analiza njegove primenljivosti u industriji. Proces proizvodnje kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa paradajza može se podeliti u dve faze: prva faza obuhvata proizvodnju liofilizata tropa paradajza u prahu kao sekundarne sirovine, a druga proizvodnju gotovih proizvoda – kečapa i marmelade.

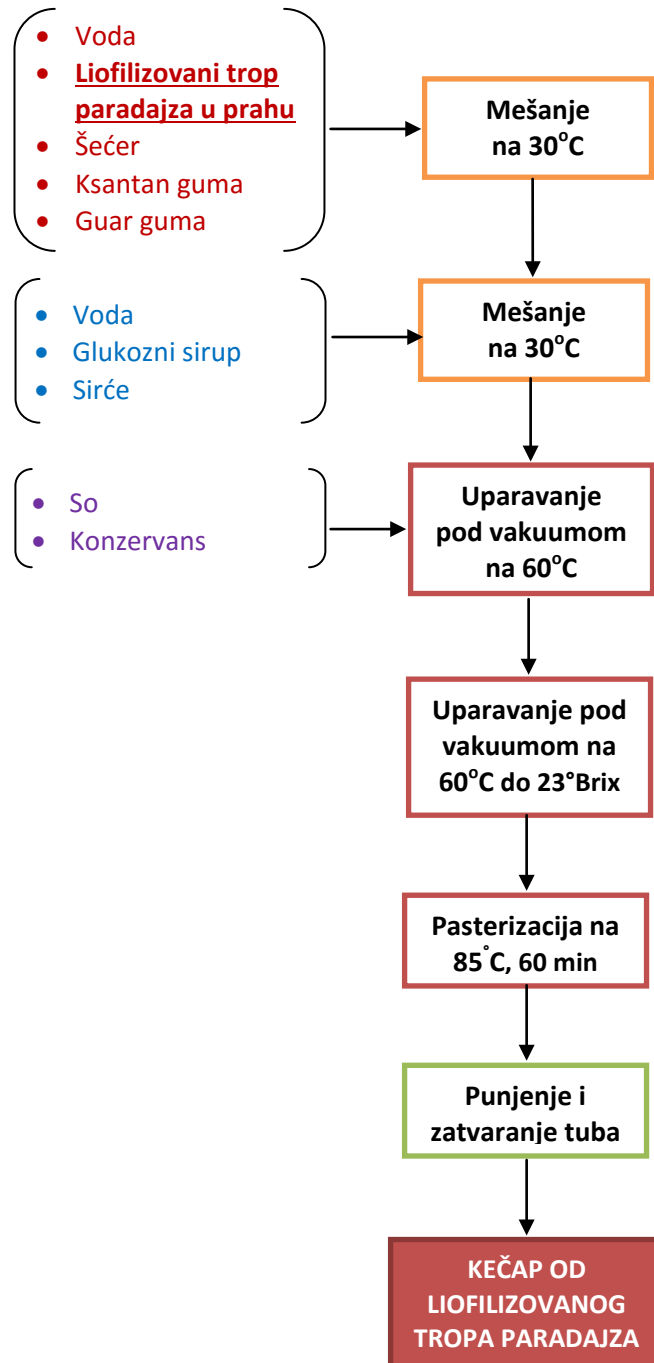
U prvoj fazi, trop paradajza se izdvaja kao sporedni produkt standardnog industrijskog postupka proizvodnje soka paradajza (slika 5.20.). U postrojenju se vrši prijem, pranje, inspekcija i mlevenje paradajza. Samleveni paradajz može pre pasiranja biti podvrgnut termičkom tretmanu. Sok se uparava u duplikatoru, pasterizuje i puni u staklenke. Trop se sakuplja nakon pasiranja, usitnjava i raspoređuje na ploče liofilizatora u tankom sloju (oko 2 cm) i brzo zamrzava u liofilizatoru na -30°C , pri čemu proces zamrzavanja traje oko 2-3 sata. Nakon toga uključuje se vakuum pumpa, koja radi dok se podpritisak u sistemu ne spusti na minimalnu vrednost (ispod 1 mbar). Onog trenutka kad je postignut potreban podpritisak započinje faza primarnog sušenja materijala. Nakon faze primarnog sušenja, temperatura tropa paradajza se povećava iznad 0°C , čime počinje faza sekundarnog sušenja. Završna temperatura sušenja treba da bude $30-45^{\circ}\text{C}$, pri čemu se dobija proizvod sa sadržajem vlage od 1-3%. S obzirom da ovaj proces troši puno električne energije, poželjno je uraditi njegovu optimizaciju u smislu parametara sušenja – temperature, pritiska i vremena.

Liofilizovani trop paradajza meša se sa 1-5% SiO_2 kako bi se sprečilo njegovo zgrudvavanje usled apsorpcije vlage i dobijena smeša se melje zajedno. Mlevenje se vrši na mlinu čekićaru, pri čemu promenom veličine otvora na situ može da se promeni veličina čestica koje se dobijaju mlevenjem. Iz iskustva je poznato da se primenom mlina čekićara moguće je dobiti sitne čestice veličine ispod $32\ \mu\text{m}$. Liofilizat tropa paradajza samleven na drugom mlinu poseduje drugačiju raspodelu veličine čestica, i stoga je potrebno ponovo ispitati njegova strukturna i reološka svojstva i korigovati formulaciju prema dobijenim rezultatima. Nakon mlevenja, liofilizat može odmah da se koristi za proizvodnju kečapa ili marmelade. Ako se liofilizat pakuje u plastične kese koje ne propuštaju vlagu, kiseonik i svetlost pod inertnom atmosferom (N_2), može da se čuva u dužem vremenskom periodu koji zavisi od temperature skladištenja. Proizvodi osušeni u zamrznutom stanju mogu da se čuvaju na sobnoj temperaturi, ali skladištenje na nižim temperaturama produžava njihov rok upotrebe (Šumić, 2014). Dugačak rok upotrebe liofilizata paradajza je veoma pogodan jer omogućava da se izbegne sezonski karakter proizvodnje.



Slika 5.20. Tehnološka šema postupka proizvodnje liofilizovanog tropa paradajza u prahu u industrijskim uslovima

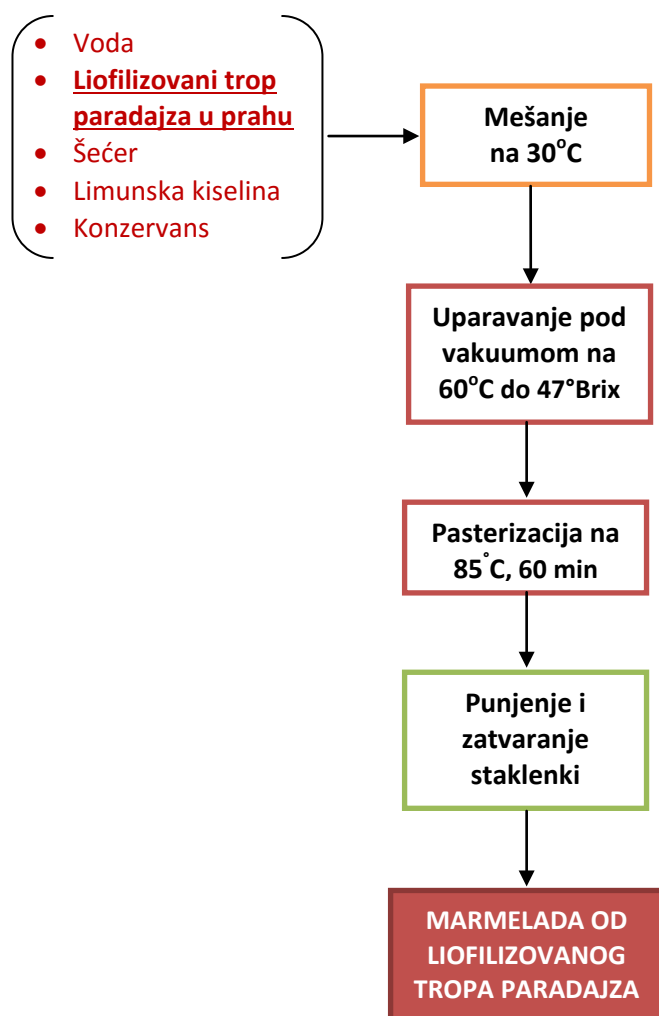
Kečap i marmelada proizvode se od liofilizata tropa paradajza primenom vakuum uparivača (duplikatora). Predlog tehnološkog postupka proizvodnje kečapa od liofilizovanog tropa paradajza u industrijskim uslovima prikazan je na slici 5.21.



Slika 5.21. Tehnološka šema postupka proizvodnje kečapa od liofilizovanog tropa paradajza u industrijskim uslovima

U prvoj fazi postupka proizvodnje kečapa, u vakuum uparivač se doziraju praškaste komponente (trop, šećer i gume) i prva porcija vode, nakon čega sledi mešanje na 30°C. U drugoj fazi, u vakuum uparivač se doziraju glukozni sirup, sirće i druga porcije vode, pri čemu se svi sastojci mešaju na 30°C. Dobijena smeša se zagreva pod vakuumom na 60°C, nakon čega se dodaje so i konzervans. Uparavanje pod vakuumom se nastavlja sve dok se ne postigne sadržaj rastvorljive suve materije veći od 23°Brix. Na kraju procesa se dodaju začini i kečap se pasterizuje na 85°C. Pasterizovani proizvod se puni u tube.

Predlog tehnološkog postupka proizvodnje marmelade od liofilizovanog tropa paradajza u industrijskim uslovima prikazan je na slici 5.22.



Slika 5.22. Tehnološka šema postupka proizvodnje marmelade od liofilizovanog tropa paradajza u industrijskim uslovima

U proizvodnji marmelade, prvo se mešaju sve praškaste komponente (trop, šećer, limunska kiselina i konzervansi) sa vodom u vakuum uparivaču. Nakon mešanja svih sastojaka na 30°C, temperatura u vakuum uparivaču se podiže na 60°C. Smeša se uparava pod vakuumom dok se ne postigne sadržaj suve materije veći od 47°Brix. Na kraju procesa se dodaju začini i marmelada se pasterizuje na 85°C. Pasterizovani proizvod se puni u staklenke.

Zamrzavanje poluproizvoda (tropa) predstavlja kritičnu tačku procesa u kojoj može doći do mikrobiološke kontaminacije i zbog toga mora da se izvede dovoljno brzo. Nakon liofilizacije, trop treba odmah da se samelje i zapakuje ili preradi u prethodno opisane proizvode, jer može da apsorbira vlagu iz okoline zbog svoje higroskopnosti. Vlažan liofilizat tropa ima svojstva nalik pasti i nije pogodan za rehidraciju koja je sastavni deo postupka proizvodnje kečapa i marmelade. Stoga bi bilo poželjno da prerađivači paradajza imaju liofilizator i mlin čekićar u istom postrojenju gde proizvode sok. Ostala oprema koja se koristi za proizvodnju kečapa i marmelade je uobičajena u postrojenjima za preradu voća i povrća (uređaji za pranje i mlevenje, pasirka, uređaji za doziranje praškastih i tečnih supstanci, vakuum uparivač, linija za punjenje tuba/staklenki). S obzirom da je postupak liofilizacije najskuplja tehnika sušenja (Šumić, 2014), bilo bi poželjno primeniti neki jeftiniji postupak sušenja kojim se ne bi znatno narušio kvalitet poluproizvoda, kao što je vakuum sušenje. Primenom vakuuma sušenja izbeglo bi se zamrzavanje tropa paradajza, što bi dovelo do znatnog smanjenja potrošnje energije u postrojenju i skraćivanja vremena potrebnog za preradu.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata dobijenih tokom proizvodnje i ispitivanja biološke aktivnosti lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata tropa paradajza mogu se izvući sledeći zaključci:

- Prinosi lipofilnih (heksanskih) ekstrakata tropa paradajza bili su značajno niži od prinosa hidrofilnih (etanolnih) ekstrakata tropa paradajza.
- Antioksidativna aktivnost lipofilnih i hidrofilnih ekstrakata tropa bila je slična ili viša od antioksidativne aktivnosti ekstrakata soka paradajza, izuzev hidrofilnih ekstrakata soka paradajza, koji su ispoljili višu antiradikalnu aktivnost na azot (II)-oksid radikal.
- Lipofilni ekstrakti (koji sadrže karotenoide) imali su višu antiradikalnu aktivnost na superoksid-anjon radikal od hidrofilnih ekstrakata (koji sadrže fenolna jedinjenja). Hidrofilni ekstrakti pokazali su veću sposobnost redukcije jona gvožđa od lipofilnih ekstrakata.
- Rezultati FRAP testa pokazali su značajnu pozitivnu korelaciju sa sadržajem ukupnih fenola i sadržajem flavonola, dihidrohalkona, likopena i β -karotena. Sadržaj hidroksicinamata imao je značajnu negativnu korelaciju sa IC_{25} vrednostima antiradikalne aktivnosti na azot (II)-oksid radikal, ukazujući na to da su hidroksicinamati grupa jedinjenja koja je pretežno odgovorna za antiradikalnu aktivnost na azot (II)-oksid radikal.
- ACE inhibitorna aktivnost hidrofilnog ekstrakta tropa bila je značajno viša od ACE inhibitorne aktivnosti hidrofilnog ekstrakta soka, pri koncentraciji ekstrakta od 10 mg/ml.

Na osnovu rezultata dobijenih tokom proizvodnje kečapa sa povećanim sadržajem prehrambenih vlakana od svežeg tropa paradajza mogu se izvući sledeći zaključci:

- Proizvedeni kečap sadrži 3,18 g ukupnih prehrambenih vlakana na 100 g proizvoda, na osnovu čega može nositi oznaku „izvor vlakana“.
- Reološka svojstva kečapa sa povećanim sadržajem vlakana zavise primarno od sadržaja suve materije, a slična su reološkim svojstvima komercijalnih proizvoda od paradajza.
- Rezultati senzorske ocene pomoću panela treniranih ocenjivača ukazuju da su miris na paradajz i aroma paradajza bili najvažniji za jasno razlikovanje kečapa sa povećanim sadržajem vlakana od komercijalnih kečapa.
- Dobijeni rezultati su ohrabrujući za primenjeni tehnološki proces, pošto kreirani nov proizvod poseduje senzorska svojstva slična svežem i blago prerađenom

paradajzu. Viskozitet, boja i aroma kečapa mogu se dalje modifikovati kako bi se ispunili zahtevi potrošača sa različitim tržišta.

Na osnovu rezultata merenja reoloških svojstava sistema dobijenih rehidracijom liofilizovanog tropa i njihovog matematičkog modelovanja svojstava mogu se izvući sledeći zaključci:

- U sistemima dobijenim rehidracijom liofilizovanog tropa nije došlo do značajnog agregiranja čestica pri različitim koncentracijama liofilizata tropa paradajza.
- Kod koncentrovanih čestica liofilizata tropa, vrednosti modula elastičnosti (G') su niže na 100°C u odnosu na 60°C.
- Pod delovanjem povišene temperature dolazi do oslobađanja pektina iz čestica tropa paradajza usled hidrolize, koji prelazi u okolni serum u kom deluje kao lubrikant, smanjujući sile trenja između čestica. Ovaj proces je izraženiji na temperaturi od 100°C u odnosu na temperaturu od 60°C.
- Uticaj koncentracije čestica na vrednost modula elastičnosti rehidriranog liofilizata tropa paradajza je dominantan i može da se definiše u tri opsega koncentracija (do 11,1%, od 11,1% do 16,7% i višim od 16,7%).

Na osnovu rezultata dobijenih tokom proizvodnje kečapa i marmelade sa povećanim sadržajem prirodnih vlakana od liofilizovanog tropa paradajza mogu se izvući sledeći zaključci:

- Proizvedeni kečap sadrži 4,24 g ukupnih prehrambenih vlakana na 100 g proizvoda, a marmelada 4,44 g ukupnih prehrambenih vlakana na 100 g proizvoda, zbog čega oba proizvoda mogu da nose oznaku „izvor vlakana“.
- Marmelada je proizvedena bez dodatka hidrokoloida i sa 20% nižim sadržajem šećera poreklom od dodate saharoze u odnosu na komercijalne proizvode, zbog čega može da nosi oznaku „niskokalorični proizvod od voća“.
- Kečap i marmelada se, kao reološki sistemi, mogu opisati modifikovanom frakcionom Kelvin-Voigt-ovom jednačinom kao viskoelastična tela. Kečap se, kao rezultat dodatka hidrokoloida tokom proizvodnje, može okarakterisati kao sistem koji se nalazi između viskoelastičnog čvrstog tela i viskoelastične tečnosti, što se objašnjava time da vrednosti modula elastičnosti (G') i viskoznosti (G'') rastu jednakom brzinom sa porastom ugaone brzine. Marmelada po svojim reološkim svojstvima u potpunosti odgovara viskoelastičnim čvrstim telima, što se objašnjava time da G'' raste brže od G' (G' je približno konstantan).
- Povećanje temperature je imalo minimalan uticaj na vrednosti modula elastičnosti i modula viskoznosti kečapa i marmelade.
- Na osnovu rezultata testa dopadljivosti kečapa i marmelade od liofilizovanog tropa paradajza, sprovedenog primenom hedonske skale od 1 do 7, oba proizvoda imaju senzorska svojstva prihvatljiva za potrošače (srednja ocena ukupne dopadljivosti veća od 4). Marmelada je dobila više ocene za sva svojstva

od kečapa. Kečap je dobio najnižu prosečnu ocenu za ukus (4,38), ali se odnos kiselog, slatkog i slanog ukusa, kao i odabir začina mogu lako prilagoditi ciljnoj grupi potrošača. Struktura kečapa (prosečna ocena 4,40) mogla bi da se poboljša mlevenjem liofilizata tropa paradajza u sitnije čestice.

Glavni zaključci koji se mogu izvući iz ove doktorske disertacije su:

- Rehidrirani liofilizati tropa koji su tretirani na nižoj temperaturi (60°C) imaju više vrednosti modula elastičnosti (G'), a samim tim su i čvršći, zbog čega se preporučuje upotreba vakuum uparivača za preradu liofilizovanog tropa paradajza. Ovaj podatak je izuzetno bitan i sa aspekta potrošnje energije tokom proizvodnog procesa.
- S obzirom da reološka svojstva sistema koji sadrže rehidrirani liofilizat tropa zavise, pre svega, od koncentracije i osobina nerastvorljivih čestica, pretpostavlja se da se svojstva liofilizata tropa paradajza, kao potencijalne sirovine za proizvodnju kečapa i marmelade, mogu modifikovati primenom različitih postupaka mlevenja u cilju dobijanja različite raspodele veličine čestica.
- Minimalan uticaj temperature na vrednosti modula elastičnosti i viskoznosti kečapa i marmelade navodi na mogućnost proizvodnje termostabilnih slanih i slatkih punjenja za peciva na bazi liofilizata tropa paradajza.
- Kečap od svežeg tropa paradajza moguće je proizvesti primenom procesne opreme koja je uobičajeno na raspolaganju u postrojenjima za preradu voća i povrća. Za proizvodnju ostalih proizvoda opisanih u ovoj disertaciji potrebno je, kao predtretman, ukloniti vodu iz tropa paradajza. Zbog mikrobiološke bezbednosti, većeg stepena očuvanja bioaktivnih komponenti i porozne strukture poluproizvoda primenjen je postupak liofilizacije, koji je skup i zbog toga nije rasprostranjen u domaćim postrojenjima za preradu voća i povrća. Stoga bi buduća istraživanja trebala da obuhvate i druge postupke sušenja, kao što je vakuum sušenje, koji bi omogućili znatno smanjenje potrošnje energije prilikom prerade ovog sporednog proizvoda.

7. LITERATURA

- Abete, I., Perez-Cornago, A., Navas-Carretero, S., Bondia-Pons, I., Zulet, M. A., Martinez, J. A. (2013). A regular lycopene enriched tomato sauce consumption influences antioxidant status of healthy young-subjects: A crossover study. *Journal of Functional Foods*, 5, 28-35.
- Actis-Goretta, L., Ottaviani, J. I., Fraga, C. G. (2006). Inhibition of angiotensin converting enzyme activity by flavanol-rich foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 229-234.
- Actis-Goretta, L., Ottaviani, J. I., Keen, C. L., Fraga, C. G. (2003). Inhibition of angiotensin converting enzyme (ACE) activity by flavan-3-ols and procyanidins. *FEBS Letters*, 555, 597-600.
- Adalid, A. M., Rosello, S., Nuez F. (2010). Evaluation and selection of tomato accessions (*Solanum* section *Lycopersicon*) for content of lycopene, β -carotene and ascorbic acid, *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 613-618
- Ademiluyi, A. O., Oboh, G. (2013). Soybean phenolic-rich extracts inhibit key-enzymes linked to type 2 diabetes (α -amylase and α -glucosidase) and hypertension (angiotensin I converting enzyme) *in vitro*. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 65, 305-309.
- Agarwal, S., Rao, A. V. (2000). Tomato lycopene and its role in human health and chronic diseases. *Canadian Medical Association Journal*, 163, 739-744.
- Agostoni, C., Bresson, J. L., Fairweather-Tait, S., Flynn, A., Golly, I., Korhonen, H., Lagiou, P., Løvik, M., Marchelli, R., Martin, A. (2010). Scientific opinion on dietary reference values for carbohydrates and dietary fibre. *EFSA Journal*, 8, 1462-539.
- Al Shukor, N., Van Camp, J., Gonzales, G. B., Staljanssens, D., Struijs, K., Zotti, M. J., Raes K., Smagghe, G. (2013). Angiotensin-converting enzyme inhibitory effects by plant phenolic compounds: A study of structure activity relationships. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 11832-11839.
- Ala'a, H., Al-Harashsheh, M., Hararah, M., Magee, T. R. A. (2010). Drying characteristics and quality change of unutilized-protein rich-tomato pomace with and without osmotic pre-treatment. *Industrial Crops and Products*, 31, 171-177.
- Alam, K., Ahmed, M., Akter, S., Islam, N., Eun, J-B. (2009). Effect of carboxymethylcellulose and starch as thickening agents on the quality of tomato ketchup. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8, 1144-1149.

- Albanese, D., Adiletta, A., D'Acunto, M., Cinquanta, L., & Di Matteo, M. (2014). Tomato peel drying and carotenoids stability of the extracts. *International Journal of Food Science and Technology*, 49, 2458-2463.
- Albishi, T., John, J. A., Al-Khalifa, A. S., Shahidi, F. (2013). Antioxidant, anti-inflammatory and DNA scission inhibitory activities of phenolic compounds in selected onion and potato varieties. *Journal of Functional Foods*, 5, 930-939.
- Alexander, L., Grierson, D. (2002). Ethylene biosynthesis and action in tomato: a model for climacteric fruit ripening. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 53, No.
- Altan, A., McCarthy, K. L., Maskana, M. (2008). Evaluation of snack foods from barley-tomato pomace blends by extrusion processing. *Journal of Food Engineering*, 84, 231-242.
- Alvarado, A., Pacheco-Delahaye, E., Hevia, P. (2001). Value of a tomato byproduct as a source of dietary fiber in rats. *Plant Foods for Human Nutrition*, 56, 335-348.
- Al-Wandawi, H., Abdul-Rahman, M. Al-Shaikhly, K. (1985). Tomato processing wastes as essential raw materials source. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33, 804-807.
- Anthon, G. E., Diaz, J. V., Barrett, D. M. (2008). Changes in pectins and product consistency during the concentration of tomato juice to paste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 7100-7105.
- Anthon, G. E., Sekine, Y., Watanabe, N., Barrett, D. M. (2002). Thermal inactivation of pectin methylesterase, polygalacturonase, and peroxidase in tomato juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6153-6159.
- AOAC International (2000). Method 925.51 – Ash of Canned Vegetables. *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, (17th ed.). Arlington, Virginia, USA.
- AOAC International (2000). Method 925.53 – Acids (Total) in Canned Vegetables. *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, (17th ed.). Arlington, Virginia, USA.
- AOAC International (2000). Method 935.38 – Fat in Bread. *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, (17th ed.). Arlington, Virginia, USA.
- AOAC International (2000). Method 950.36 – Protein in Bread. *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, (17th ed.). Arlington, Virginia, USA.
- AOAC International (2000). Method 984.25 – Moisture (Loss of Mass on Drying) in Frozen French-Fried Potatoes. *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, (17th ed.). Arlington, Virginia, USA.
- AOAC International (2000). Method 985.29 – Total Dietary Fiber in Foods. *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, (17th ed.). Arlington, Virginia, USA.

- Apak, R., Güçlü, K., Demirata, B., Özyürek, M., Çelik, S. E., Bektaşoğlu, B., Berker, K. I., Özyurt, D. (2007). Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay. *Molecules*, 12, 1496-1547.
- Bajerska, J., Chmurzynska, A., Mildner-Szkudlarz, S., Drzymała-Czyż, S. (2015). Effect of rye bread enriched with tomato pomace on fat absorption and lipid metabolism in rats fed a high-fat diet. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95, 1918-1924.
- Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99, 191-203.
- Bannwart, G. C. M-C., Bolini, H. M. A., Toledo, M. C-F., Kohn, A. P. C., Cantanhede, G. C. (2008). Evaluation of Brazilian light ketchups II: quantitative descriptive and physicochemical analysis. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 107-115.
- Barbana, C., El-Omri A. F. (2012). Viscometric Behavior of Reconstituted Tomato Concentrate. *Food Bioprocess Technology*, 5, 209-215.
- Barreiro, J. A., Milano, M., Sandoval, A. J. (1997). Kinetics of colour change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. *Journal of Food Engineering*, 33, 359-371.
- Barrett, D. M., Garcia, E., Wayne, J. E. (1998). Textural modification of processing tomatoes. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38, 173-258.
- Basu, A., Imrhan, V. (2007). Tomatoes versus lycopene in oxidative stress and carcinogenesis: conclusions from clinical trials. *European Journal of Clinical Nutrition*, 61, 295-303.
- Basu, S., Shivhare, U. S. (2010). Rheological, textural, micro-structural and sensory properties of mango jam. *Journal of Food Engineering*, 100, 357-365.
- Basu, S., Shivhare, U. S., Singh, T. V., Beniwal, V. S. (2011). Rheological, textural and spectral characteristics of sorbitol substituted mango jam. *Journal of Food Engineering*, 105, 503-512.
- Bayindirli, A. (2010). *Enzymes in fruit and vegetable processing: chemistry and engineering applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742.
- Bayod, E., Månsson, P., Innings, F., Bergenståhl, B., Tornberg, E. (2007). Low shear rheology of concentrated tomato products. Effect of particle size and time. *Food Biophysics*, 2, 146-157.
- Bayod, E., Tornberg, E. (2011). Microstructure of highly concentrated tomato suspensions on homogenisation and subsequent shearing, *Food Research International*, 44, 755-764.
- Bayod, E., Willers, E. P., Tornberg, E. (2008). Rheological and structural characterization of tomato paste and its influence on the quality of ketchup. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1289-1300.

- Beckles, D. M. (2012). Factors affecting the postharvest soluble solids and sugar content of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 63, 129-140.
- Belović, M., Ilić, N., Tepić, A., Šumić, Z. (2013). Selection of conditions for angiotensin-converting enzyme inhibition assay: influence of sample preparation and buffer. *Food and Feed Research*, 40, 11-16.
- Belović, M., Pestorić, M., Mastilović J., Kevrešan, Ž. (2012). Identification and selection of the descriptors for establishing a sensory profile of tomato by a multidimensional approach. *Food and Feed Research*, 39, 33-39.
- Benakmoum, A., Abbeddou, S., Ammouche, A., Kefalas, P., Gerasopoulos, D. (2008). Valorisation of low quality edible oil with tomato peel waste. *Food Chemistry*, 110, 684-690.
- Benzie, I. F. Strain, J. J. (1999). [2] Ferric reducing/antioxidant power assay: Direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. *Methods in Enzymology*, 299, 15-27.
- Bhullar, K. S., Lassalle-Claux, G., Touaibia, M., Rupasinghe, H. V. (2014). Antihypertensive effect of caffeic acid and its analogs through dual renin-angiotensin-aldosterone system inhibition. *European Journal of Pharmacology*, 730, 125-132.
- Böhm, V. (2012). Lycopene and heart health. *Molecular Nutrition & Food Research*, 56, 296-303.
- Boivin, D., Lamy, S., Lord-Dufour, S., Jackson, J., Beaulieu, E., Côté, M., Moghrabi, A., Barrette, S., Gingras, D., Béliveau, R. (2009). Antiproliferative and antioxidant activities of common vegetables: A comparative study. *Food Chemistry*, 112, 374-380.
- Bor, J. Y., Chen, H. Y., Yen, G. C. (2006). Evaluation of antioxidant activity and inhibitory effect on nitric oxide production of some common vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1680-1686.
- Calvo, M. M., García, M. L., Selgas, M. D. (2008). Dry fermented sausages enriched with lycopene from tomato peel. *Meat Science*, 80, 167-172.
- Cámara Hurtado, M., Greve, L. C., Labavitch, J. M. (2002). Changes in cell wall pectins accompanying tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) paste manufacture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 273-278.
- Canene-Adams, K., Campbell, J. K., Zaripheh, S., Jeffery, E. H., Erdman, J. W. (2005). The tomato as a functional food. *Journal of Nutrition*, 135, 1226-1230.
- Capanoglu, E., Beekwilder, J., Boyacioglu, D., Hall, R., De Vos, R. (2008). Changes in antioxidant and metabolite profiles during production of tomato paste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 964-973.

- Capello, C., Fischer, U., Hungerbühler, K. (2007). What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry*, 9, 927-934.
- Cardoso, S. M., Coimbra, M. A., Da Silva, J. L. (2003). Temperature dependence of the formation and melting of pectin-Ca²⁺ networks: a rheological study. *Food Hydrocolloids*, 17, 801-807.
- Celma, A. R., Cuadros, F., López-Rodríguez, F. (2009). Characterisation of industrial tomato by-products from infrared drying process. *Food and Bioprocess Processing*, 87, 282-291.
- Chandra, H. M., Ramalingam, S. (2011). Antioxidant potentials of skin, pulp, and seed fractions of commercially important tomato cultivars. *Food Science and Biotechnology*, 20, 15-21.
- Chandrasekara, A., Shahidi, F. (2011). Antiproliferative potential and DNA scission inhibitory activity of phenolics from whole millet grains, *Journal of Functional Foods*, 3, 159-170.
- Chanforan, C., Loonis, M., Mora, N., Caris-Veyrat, C., Dufour, C. (2012). The impact of industrial processing on health-beneficial tomato microconstituents. *Food Chemistry*, 134, 1786-1795.
- Chen, Z.Y., Peng, C., Jiao, R., Wong, Y.M., Yang, N., Huang, Y. (2009). Anti-hypertensive nutraceuticals and functional foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4485-4499.
- Choi, S. H., Kim, H. R., Kim, H. J., Lee, I. S., Kozukue, N., Levin, C. E., Friedman, M. (2011). Free amino acid and phenolic contents and antioxidative and cancer cell-inhibiting activities of extracts of 11 greenhouse-grown tomato varieties and 13 tomato-based foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 12801-12814.
- Claybon, K. T., Barringer, S. A. (2002a). Consumer acceptability of color in processed tomato products by African-American, Latino and Prototypical consumers. *Journal of Food Quality*, 25, 487-498.
- Claybon, K. T., Barringer, S. A. (2002b). Consumer Acceptability of Viscosity in Processed Tomato Products by African-American, Latino, and Prototypical Consumer Groups. *Journal of Food Science*, 67, 2380-1384.
- Cuervo, A., Gueimonde, M., Margolles, A., González, S. (2014). Chapter 2, Pectin: dietary sources, properties and health benefits, 17-26. In: *Pectin: Chemical Properties, Uses and Health Benefits*; Editor Phillip L. Bush. Nova Science Publishers, Inc., New York, USA.
- Cushman, D.W., Cheung, H.S. (1971). Spectrometric assay and properties of the angiotensin-converting enzyme of rabbit lung. *Biochemical Pharmacology*, 20, 1637-1648.
- Ćetković, G., Savatović, S., Čanadanović-Brunet, J., Djilas, S., Vulić, J., Mandić, A., Četojević-Simin, D. (2012). Valorisation of phenolic composition, antioxidant and cell growth activities of tomato waste. *Food Chemistry*, 133, 938-945.

- Ćirić, D., Vujičić, B., Bardić, Ž. (1975). Priručnik za kontrolu kvaliteta sirovina i proizvoda od voća i povrća. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Del Valle, M., Cámara, M., Torija, M. E. (2006). Chemical characterization of tomato pomace. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1232-1236.
- Demirbas, A. (2010). Oil, micronutrient and heavy metal contents of tomatoes. *Food Chemistry*, 118, 504-507.
- Den Ouden, F.W.C., Van Vliet, T. (1997). Particle Size Distribution in Tomato Concentrate and Effects on Rheological Properties. *Journal of Food Science*, 62, 565-567.
- Den Ouden, F.W.C., Van Vliet, T. (2002). Effect of concentration on the rheology and serum separation of tomato suspensions. *Journal of Texture Studies*, 33, 91-104.
- Dervisi, P., Lamb, J., Zabetakis, I. (2001). High pressure processing in jam manufacture: effects on textural and colour properties. *Food Chemistry*, 73, 85-91.
- Devine, C. M., Sobal, J., Bisogni, C. A., Connors, M. (1999). Food choices in three ethnic groups: interactions of ideals, identities, and roles. *Journal of Nutrition Education*, 31, 86-93.
- Di Lecce, G., Martínez-Huélamo, M., Tulipani, S., Vallverdú-Queralt, A., Lamuela-Raventós, R. M. (2013). Setup of a UHPLC-QqQ-MS Method for the Analysis of Phenolic Compounds in Cherry Tomatoes, Tomato Sauce, and Tomato Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 8373-8380.
- Diplock, A. T., Charleux, J.-L., Crozier-Willi, G., Kok, F. J., Rice-Evans, C., Roberfroid, M., Stahl W., Vina-Ribes, J. (1998). Functional food science and defence against reactive oxidative species. *British Journal of Nutrition*, 80, Suppl. 1, S77-S112.
- Djordjević, V. D., Jarić, J., Fabry, B., Fredberg, J. J., Stamenović, D. (2003). Fractional derivatives embody essential features of cell rheological behavior. *Annals of Biomedical Engineering*, 31, 692-699.
- Duvelter, T., Sila, D. N., Van Buggenhout, S., Jolie, R., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2009). Pectins in processed fruit and vegetables: Part I—Stability and catalytic activity of pectinases. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8, 75-85.
- Đaković, Lj. (2006). Koloidna hemija. Zavod za užbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- Elbadrawy, E., Sello, A. (2011). Evaluation of nutritional value and antioxidant activity of tomato peel extracts. *Arabian Journal of Chemistry*, in press, DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.11.011
- Eller, F. J., Moser, J. K., Kenar, J. A., Taylor, S. L. (2010). Extraction and analysis of tomato seed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 87, 755-762.

- Elleuch, M., Bedigian, D., Roiseux, O., Besbes, S., Blecker, C., Attia, H. (2011). Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. *Food Chemistry*, 124, 411-421.
- Englyst, H. N., Hudson, G. F. (1996). The classification and measurement of dietary carbohydrates. *Food Chemistry*, 57, 15-21.
- Erlund, I. (2004). Review of the flavonoids quercetin, hesperetin, and naringenin. Dietary sources, bioactivities, bioavailability, and epidemiology. *Nutrition Research*, 24, 851-874.
- Espín, J. C., Soler-Rivas, C., Wichers, H. J. (2000). Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 648-656.
- FAO (2009). *Agribusiness Handbook, Fruit and Vegetable Processing*. Rome, Italy. Dostupno sa: www.fao.org/fileadmin/user_upload/tci/docs/AH6-Fruit%20and%20Veg%20Processing.pdf.
- faostat3.fao.org/home/E, pristupljeno 20. maja 2016. godine
- Farahnaky, A., Abbasi, A., Jamalian, J., Mesbahi, G. (2008). The use of tomato pulp powder as a thickening agent in the formulation of tomato ketchup. *Journal of Texture Studies*, 39, 169-182.
- Ferreres, F., Taveira, M., Pereira, D. M., Valentão, P., Andrade, P. B. (2010). Tomato (*Lycopersicon esculentum*) seeds: new flavonols and cytotoxic effect. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 2854-2861.
- Fito, P. J., Clemente, G., Sanz F. J. (1983). Rheological Behaviour of Tomato Concentrate (Hot Break and Cold Break). *Journal of Food Engineering*, 2, 51-62.
- Flint, O. (1994): *Food Microscopy: a manual of practical methods, using optical microscopy*. BIOS Scientific Publishers in association with the Royal Microscopical Society, UK.
- Fraeye, I., Doungra, E., Duvetter, T., Moldenaers, P., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2009). Influence of intrinsic and extrinsic factors on rheology of pectin-calcium gels. *Food Hydrocolloids*, 23, 2069-2077.
- Francis, F. J., Clydesdale, F. M. (1975). *Food colourimetry: Theory and applications*. Westport, Connecticut: The Avi Publishing Company, Inc.
- Gahler, S., Otto, K., Böhm, V. (2003). Alterations of vitamin C, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7962-7968.
- Gallegos, C., Franco, J. M., Partal, P. (2004). Rheology of food dispersions. *Rheology Reviews*, 19-65.

- García Herrera, P., Sánchez-Mata, M. C., Cámara, M. (2010). Nutritional characterization of tomato fiber as a useful ingredient for food industry. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 707-711.
- George, B., Kaur, C., Khurdiya, D. S., Kapoor, H. C. (2004). Antioxidants in tomato (*Lycopersicum esculentum*) as a function of genotype. *Food Chemistry*, 84, 45-51.
- Giannelos, P. N., Sxizas, S., Lois, E., Zannikos, F., Anastopoulos, G. (2005). Physical, chemical and fuel related properties of tomato seed oil for evaluating its direct use in diesel engines. *Industrial Crops and Products*, 22, 193-199.
- Gibson, G. R., Williams C. M. (2000). *Functional foods: concept to product*. Woodhead Publishing, Abington Hall, Abington, Cambridge CB1 6AH, England.
- Gil, M. I., Tomás-Barberán, F. A., Hess-Pierce, B., Kader, A. A. (2002). Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4976-4982.
- Giovannucci, E., Rimm, E. B., Liu, Y., Stampfer, M. J., Willett, W. C. (2002). A prospective study of tomato products, lycopene, and prostate cancer risk. *Journal of the National Cancer Institute*, 94, 391-398.
- Gómez-Romero, M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Metabolite profiling and quantification of phenolic compounds in methanol extracts of tomato fruit. *Phytochemistry*, 71, 1848-1864.
- Goñi, I., Hervert-Hernández, D. (2011). By-Products from Plant Foods are Sources of Dietary Fibre and Antioxidants. In: *Phytochemicals - Bioactivities and Impact on Health*, Prof. Iraj Rasooli (Editor), ISBN: 978-953- 307-424-5, InTech. Dostupno sa: www.intechopen.com/books/phytochemicals-bioactivities-and-impacton-health/by-products-from-plant-foods-are-sources-of-dietary-fibre-and-antioxidants
- González-Ayón, M. A., Vélez-de la Rocha, R., Verdugo-Perales, M., Valenzuela-Lagarda, J. L., Allende-Molar, R., Sañudo-Barajas, J. A. (2014). Chapter 10, Pectins: from the gelling properties to the biological activity, 203-224. In: *Pectin: Chemical Properties, Uses and Health Benefits*; Editor Phillip L. Bush. Nova Science Publishers, Inc., New York, USA.
- Goodman, C. L., Fawcett, S., Barringer, S. A. (2002). Flavor, viscosity, and color analyses of hot and cold break tomato juices. *Journal of Food Science*, 67, 404-408.
- Goulao, L. F., Oliveira, C. M. (2008). Cell wall modifications during fruit ripening: when a fruit is not the fruit, Review. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 4-25.
- Gould, W. A. (1992) *Tomato production, processing and technology*. CTI Publications, Baltimore, USA.
- Green, L. C., Wagner, D. A., Glogowski, J., Skipper, P. L., Wishnok, J. S., Tannenbaum, S. R. (1982). Analysis of nitrate, nitrite, and [15N] nitrate in biological fluids. *Analytical Biochemistry*, 126, 131-138.

- Grigelmo-Miguel, N., & Martín-Belloso, O. (1999). Influence of fruit dietary fibre addition on physical and sensorial properties of strawberry jams. *Journal of Food Engineering*, 41, 13-21.
- Gülçin, İ. (2012). Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*, 86, 345-391.
- Haddadin, M. S. Y., Abu-Reesh, I. M., Haddadin, F. A. S., Robinson, R. K. (2001). Utilisation of tomato pomace as a substrate for the production of vitamin B₁₂ – a preliminary appraisal. *Bioresource Technology*, 78, 225-230.
- Hadley, C. W., Clinton, S. K., Schwartz, S. J. (2003). The consumption of processed tomato products enhances plasma lycopene concentrations in association with a reduced lipoprotein sensitivity to oxidative damage. *The Journal of Nutrition*, 133, 727-732.
- Hartmann R., Meisel H. (2007). Food-derived peptides with biological activity: from research to food applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 18, 163-169.
- Hasler, C. (2002). Functional foods: benefits, concerns and challenges – a position paper from the American Council on Science and Health. *The Journal of Nutrition*, 132, 3772-3781.
- Hernández-Ledesma B., Contreras M. M., Recio I. (2011). Antihypertensive peptides: Production, bioavailability and incorporation into foods. *Advances in Colloid and Interface Science*, 165, 23-35.
- Hernández-Ledesma, B., Martín-Álvarez, P.J., Pueyo, E. (2003). Assessment of the spectrophotometric method for determination of angiotensin-converting enzyme activity: influence of the inhibition type. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4175-4179.
- Hongsoongnern, P., Chambers, E. (2008). A lexicon for texture and flavor characteristics of fresh and processed tomatoes. *Journal of Sensory Studies*, 23, 583-599.
- Ilahy, R., Hdider, C., Lenucci, M.S., Tlili, I., Dalessandro, G. (2011). Antioxidant activity and bioactive compound changes during fruit ripening of high-lycopene tomato cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 588-595.
- International Patent No. HUH3113 (A) — 1987-04-28, Method for producing tomato jam, Espacenet, worldwide.espacenet.com.
- International Patent No. KR20100105250 (A) — 2010-09-29, Preparation technique for organic tomato jam with low-sugar, Espacenet, worldwide.espacenet.com.
- ISO (2007). Sensory analysis — general guidance for the design of test rooms, AMENDMENT 1. In: ISO 8589. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2012). Sensory analysis — general guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. In: ISO 8586. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

- Javanmard, M., Endan, J. (2010). A survey on rheological properties of fruit jams. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1, 31-37.
- Johansson, L., Virkki, L., Maunu, S., Lehto, M., Ekholm, P., Varo, P. (2000). Structural characterisation of water soluble β -glucan of oat bran. *Carbohydrate Research*, 42, 143-148.
- Juszczak, L., Oczadły, Z., Gałkowska, D. (2013). Effect of modified starches on rheological properties of ketchup. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 1251-1260.
- Kalogeropoulos, N., Chiou, A., Pyriochou, V., Peristeraki, A., Karathanos, V. T. (2012). Bioactive phytochemicals in industrial tomatoes and their processing byproducts. *LWT - Food Science and Technology*, 49, 213-216.
- Kaur, C., Walia, S., Nagal, S., Walia, S., Singh, J., Singh, B. B., Saha, S., Singh, B., Kalia, P., Jaggi, S. (2013). Functional quality and antioxidant composition of selected tomato (*Solanum lycopersicon* L) cultivars grown in Northern India. *LWT - Food Science and Technology*, 50, 139-145.
- Kaur, D., Sogi, D. S., Garg, S. K., Bawa A. S. (2005). Flotation-cum-sedimentation system for skin and seed separation from tomato pomace. *Journal of Food Engineering*, 71, 341-344.
- Kaur, D., Wani, A. A., Oberoi, D. P. S., Sogi, D. S. (2008). Effect of extraction conditions on lycopene extractions from tomato processing waste skin using response surface methodology. *Food Chemistry*, 108, 711-718.
- Kearney, P.M., Whelton, M., Reynolds, K., Muntner, P., Whelton, P.K., He, J. (2005). Global burden of hypertension: analysis of worldwide data. *Lancet*, 365, 217-223.
- Kevrešan, Ž., Mastilović, J., Mandić, A., Torbica A. (2013). Effect of different ripening conditions on pigments of pepper for paprika production at green stage of maturity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 9125-9130.
- Kim, S., Youl Ha, T., Park, J. (2008). Characteristics of pigment composition and colour value by the difference of harvesting times in Korean red pepper varieties (*Capsicum annum*, L.). *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 915-920.
- Knoblich, M., Anderson, B., Latshaw, D. (2005). Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1166-1170.
- Koocheki, A., Ghandi, A., Razavi, S. M. A., Mortazavi, S. A., Vasiljevic, T. (2009). The rheological properties of ketchup as a function of different hydrocolloids and temperature. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 596-602.
- Kromhout, D. (2001). Epidemiology of cardiovascular diseases in Europe. *Public Health Nutrition*, 4, 441-457.

- Kwon, Y.-I., Apostolidis, E., Shetty K. (2008). *In vitro* studies of eggplant (*Solanum melongena*) phenolics as inhibitors of key enzymes relevant for type 2 diabetes and hypertension. *Bioresource Technology*, 99, 2981-2988.
- Larrauri, J. A. (1999). New approaches in the preparation of high dietary fibre powders from fruit by-products. *Trends in Food Science & Technology*, 10, 3-8.
- Laufenberg, G., Kunz, B., Nystroem, M. (2003). Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresource Technology*, 87, 167-198.
- Lenucci, M. S., Cadinu, D., Taurino, M., Piro, G., Dalessandro, G. (2006). Antioxidant composition in cherry and high-pigment tomato cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2606-2613.
- Lenucci, M. S., Durante, M., Anna, M., Dalessandro, G., Piro, G. (2013). Possible Use of the Carbohydrates Present in Tomato Pomace and in Byproducts of the Supercritical Carbon Dioxide Lycopene Extraction Process as Biomass for Bioethanol Production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 3683-3692.
- Lepojević, Ž (2000). *Praktikum hemije i tehnologije farmaceutskih proizvoda*. Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija.
- Li, H., Deng, Z., Wu, T., Liu, R., Loewen, S., Tsao, R. (2012). Microwave-assisted extraction of phenolics with maximal antioxidant activities in tomatoes. *Food Chemistry*, 130, 928-936.
- Löfgren, C., Walkenström, P., Hermansson, A. M. (2002). Microstructure and rheological behavior of pure and mixed pectin gels. *Biomacromolecules*, 3, 1144-1153.
- Long, M., Millar, D. J., Kimura, Y., Donovan, G., Rees, J., Fraser, P. D., Bramley, P. M., Bolwell, G. P. (2006). Metabolite profiling of carotenoid and phenolic pathways in mutant and transgenic lines of tomato: Identification of a high antioxidant fruit line. *Phytochemistry*, 67, 1750-1757.
- Lopez-Sanchez, P., Chapara, V., Schumm, S., Farr, R. (2012). Shear elastic deformation and particle packing in plant cell dispersions. *Food Biophysics*, 7, 1-14.
- Lopez-Sanchez, P., Nijse, J., Blonk, H. C., Bialek, L., Schumm, S., Langton, M. (2011). Effect of mechanical and thermal treatments on the microstructure and rheological properties of carrot, broccoli and tomato dispersions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 207-217.
- Luisa García, M., Calvo, M., Selgas, M. D. (2009). Beef hamburgers enriched in lycopene using dry tomato peel as an ingredient. *Meat Science*, 83, 45-49.
- Maceiras, R., Alvarez, E., & Cancela, M. A. (2007). Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering*, 80, 763-769.

- Martínez-Valverde, I., Periago, M. J., Provan, G., Chesson, A. (2002). Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 323-330.
- McCarthy, K. L., Sacher, R. F., Garvey, T. C. (2008). Relationship between rheological behavior and Bostwick measurement during manufacture of ketchup. *Journal of Texture Studies*, 39, 480-495.
- Meilgaard, M., Civille, G. V., Carr, B. T. (2000). *Sensory evaluation techniques*. (3rd ed.). CRC Press, Boca Raton, FL, USA
- Mert, B. (2012). Using high pressure microfluidization to improve physical properties and lycopene content of ketchup type products. *Journal of Food Engineering*, 109, 579-587.
- Meyer, A. S., Donovan, J. L., Pearson, D. A., Waterhouse, A. L., Frankel, E. N. (1998). Fruit hydroxycinnamic acids inhibit human low-density lipoprotein oxidation *in vitro*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1783-1787.
- Milovanović, I. (2016). Potencijal cijanobakterija u formulaciji prehrambenih proizvoda sa dodatkom vrednošću. Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija.
- Moco, S., Bino, R. J., Vorst, O., Verhoeven, H. A., de Groot, J., van Beek, T. A., Vervoort, J., De Vos, C. H. R. (2006). A liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolome database for tomato. *Plant Physiology*, 141, 1205-1218.
- Moelants, K. R. N., Cardinaels R., Jolie R. P., Verrijssen T. A. J., Buggenhout, S., Loey A. M., Moldenaers P., Hendrickx, M. E. (2014a). Rheology of Concentrated Tomato-Derived Suspensions: Effects of Particle Characteristics. *Food Bioprocess Technology*, 7, 248-264.
- Moelants, K. R., Cardinaels, R., Jolie, R. P., Verrijssen, T. A., Van Buggenhout, S., Zumalacarregui, L. M., Van Loey, A. M., Moldenaers, P. and Hendrickx, M. E. (2013a). Relation between particle properties and rheological characteristics of carrot-derived suspensions. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 1127-1143.
- Moelants, K. R., Jolie, R. P., Palmers, S. K., Cardinaels, R., Christiaens, S., Van Buggenhout, S., Van Loey, A. M., Moldenaers, P. and Hendrickx, M. E. (2013b). The effects of process-induced pectin changes on the viscosity of carrot and tomato sera. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 2870-2883.
- Moelants, K., Cardinaels, R., Buggenhout, S., Loey, A. M., Moldenaers, P., and Hendrickx, M. E. (2014b). A Review on the Relationships between Processing, Food Structure, and Rheological Properties of Plant-Tissue-Based Food Suspensions. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 241-260.
- Moon, J. K., Shibamoto, T. (2009). Antioxidant assays for plant and food components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 1655-1666.

- Navarro-González, I., García-Valverde, V., García-Alonso, H., Periago, M. J. (2011). Chemical profile, functional and antioxidant properties of tomato peel fiber. *Food Research International*, 44, 1528-1535.
- ndb.nal.usda.gov/ndb/foods, pristupljeno 20. maja 2016. godine
- Nešković, M., Konjević, R., Čulafić, Lj. (2003). *Fiziologija biljaka*. NNK International, Beograd.
- Niketić-Aleksić, G. (1988). *Tehnologija voća i povrća*. Naučna knjiga, Poljoprivredni fakultet, Beograd.
- Nishikimi, M., Appaji Rao, N., Yagi, K. (1972). The occurrence of superoxide anion in the reaction of reduced phenazine methosulfate and molecular oxygen, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 46, 849-854.
- Novaković, A., Karaman, M., Milovanović, I., Belović, M., Rašeta, M., Radusin, T., Ilić, N. (2016). Edible mycorrhizal species *Lactarius controversus* Pers. 1800 as a source of antioxidant and cytotoxic agents. *Chemical Industry*, 70, 113-122.
- O'Shea, N., Arendt, E. K., Gallagher, E. (2012). Dietary fibre and phytochemical characteristics of fruit and vegetable by-products and their recent applications as novel ingredients in food products. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16, 1-10.
- O'Shea, N., Ktenioudaki, A., Smyth, T. P., McLoughlin, P., Doran, L., Auty, M. A. E., Arendt, E. K., Gallagher, E. (2015). Physicochemical assessment of two fruit by-products as functional ingredients: Apple and orange pomace. *Journal of Food Engineering*, 153, 89-95.
- Oms-Oliu, G., Hertog, M. L. A. T. M., Van de Poel, B., Ampofo-Asiama, J., Geeraerd, A. H., Nicolai, B. M. (2011). Metabolic characterization of tomato fruit during preharvest development, ripening, and postharvest shelf-life. *Postharvest Biology and Technology*, 62, 7-16.
- Ou, B., Huang, D., Hampsch-Woodill, M., Flanagan, J. A., Deemer, E. K. (2002). Analysis of antioxidant activities of common vegetables employing oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays: a comparative study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3122-3128.
- Panovská, Z., Štern, P., Váchová, A., Lukešová, D., Jan Pokorný, J. (2009). Textural and Flavour Characteristics of Commercial Tomato Ketchups. *Czech Journal of Food Science*, 27, 165-170.
- Pestorić, M. (2016). *Određivanje i definisanje boje prehrambenih proizvoda*. Monografska publikacija, Naučni institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Novi Sad, 1-129.
- Pinela, J., Barros, L., Carvalho, A. M., Ferreira, I. C. (2012). Nutritional composition and antioxidant activity of four tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) farmer' varieties in Northeastern Portugal homegardens. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 829-834.

- Podlubny I. (1999). Fractional Differential Equations. Mathematics in Science and Engineering, vol. 198. Academic Press, Inc.; San Diego, CA, USA.
- Potter, N. N. (2013). Food Science, Fourth Edition. Springer Science & Business Media, New York.
- Prasanna, V., Prabha, T. N., Tharanathan, R. N. (2007). Fruit Ripening Phenomena-An Overview. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47, 1-19.
- Pravilnik o deklarisanju i označavanju upakovanih namirnica ("Sl. list SCG", br. 4/2004, 12/2004 i 48/2004 i "Sl. glasnik RS", br. 85/2013 - dr. pravilnik)
- Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za pomoćna sredstva u proizvodnji prehrambenih proizvoda ("Sl. list SRJ", br. 62/2002 i "Sl. list SCG", br. 56/2003 - dr. pravilnik i 4/2004 - dr. pravilnik).
- Pravilnik o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata ("Sl. list SFRJ", br. 1/79, 20/82, 39/89 - dr. pravilnik, 74/90 i 46/91 - dr. pravilnik, "Sl. list SRJ", br. 33/95 - dr. pravilnik i 58/95, "Sl. list SCG", br. 56/2003 - dr. pravilnik, 4/2004 - dr. pravilnik i 12/2005 - dr. pravilnik i "Sl. glasnik RS", br. 43/2013 - dr. pravilnik).
- Pravilnik o metodama fizičkih i hemijskih analiza za kontrolu kvaliteta žita, mlinskih i pekarskih proizvoda, testenina i brzo smrznutih testa ("Sl. list SFRJ", br. 74/88).
- Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i vršenja hemijskih i fizičkih analiza radi kontrole kvaliteta proizvoda od voća i povrća ("Sl. list SFRJ", br. 29/83).
- Pravilnik o prehrambenim aditivima (Sl. glasnik RS, br. 85/2013 i 101-2013).
- Popov-Raljić J. (2013). Senzorna analiza hrane i pića. Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Rahuel, J., Rasetti, V., Maibaum, J., Rüeger, H., Göschke, R., Cohen, N. C., Stutz, S., Cumin, F., Fuhrer, W., Wood, J. M., Grütter, M. G. (2000). Structure-based drug design: the discovery of novel nonpeptide orally active inhibitors of human renin. Chemistry & Biology, 7, 493-504.
- Rajchl, A., Voldřich, M., Čížková, H., Hronová, M., Ševčík, R., Dobiáš, J., Pivoňka, J. (2010). Stability of nutritionally important compounds and shelf life prediction of tomato ketchup. Journal of Food Engineering, 99, 465-470.
- Ranilla, L. G., Kwon, Y. I., Apostolidis, E., Shetty, K. (2010). Phenolic compounds, antioxidant activity and *in vitro* inhibitory potential against key enzymes relevant for hyperglycemia and hypertension of commonly used medicinal plants, herbs and spices in Latin America. Bioresource Technology, 101, 4676-4689.
- Regulation EC (2006). Regulation (EC) no 1924/2006 of the European Parliament and of the Council (December, 2006).

- Renou, F., Petibon, O., Malhiac, C., Grisel, M. (2013). Effect of xanthan structure on its interaction with locust bean gum: Toward prediction of rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 32, 331-340.
- Ried, K., Fakler, P. (2011). Protective effect of lycopene on serum cholesterol and blood pressure: Meta-analyses of intervention trials. *Maturitas*, 68, 299-310.
- Robertson, J. A., de Monredon, F. D., Dysseler, P., Guillon, F., Amado, R., Thibault, J. F. (2000). Hydration properties of dietary fibre and resistant starch: a European collaborative study. *LWT-Food Science and Technology*, 33, 72-79.
- Rodríguez, R., Jiménez, A., Fernández- Bolaños, J., Guillén, R., Heredia, A. (2006). Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 3-15.
- Sabio, E., Lozano, M., Montero de Espinosa, V., Mendes, R. L., Pereira, A. P., Palavra, A. F., Coelho, J. A. (2003). Lycopene and β -carotene extraction from tomato processing waste using supercritical CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 6641-6646.
- Sagdic, O., Toker, O. S., Polat, B., Arici, M., Yilmaz, M. T. (2015). Bioactive and rheological properties of rose hip marmalade. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 6465-6474.
- Sahin, H., Ozdemir, F. (2004). Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups. *Food Hydrocolloids*, 18, 1015-1022.
- Saldaña, M.D.A., Temelli, F., Guigard, S.E., Tomberli, B., Gray C.G. (2010). Apparent solubility of lycopene and β -carotene in supercritical CO₂, CO₂ + ethanol and CO₂ + canola oil using dynamic extraction of tomatoes. *Journal of Food Engineering*, 99, 1-8.
- Sánchez, M. C., Valencia, C., Gallegos, C., Ciruelos, A., Latorre, A. (2002). Influence of processing on the rheological properties of tomato paste. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 990-997.
- Sánchez-Rodríguez, E., Diego A. Moreno, D. A., Ferreres, F., Rubio-Wilhelmi, M. M., Ruiz, J. M. (2011). Differential responses of five cherry tomato varieties to water stress: Changes on phenolic metabolites and related enzymes. *Phytochemistry*, 72, 723-729.
- Sánchez-Rodríguez, E., Ruiz, J.M., Ferreres, F., Moreno, D.A. (2012). Phenolic profiles of cherry tomatoes as influenced by hydric stress and rootstock technique. *Food Chemistry*, 134, 775-782.
- Sarkar, A., Kaul, P. (2014). Evaluation of tomato processing by-products: a comparative study in a pilot scale setup. *Journal of Food Process Engineering*, 37, 299-307.
- Schieber, A., Stintzing, F. C., Carle, R. (2001). By-products of plant food processing as a source of functional compounds—recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 12, 401-413.

- Schramm, G. (2000). A practical approach to rheology and rheometry, 2nd Edition. Gebrueder Haake GmbH, Karlsruhe, Germany.
- Sharma, S. K., LeMaguer, M., Liptay, A., Poysa, V. (1996). Effect of composition on the rheological properties of tomato thin pulp. *Food Research International*, 29, 175-179.
- Sharoba, A. M., Senge, B., El-Mansy, H. A., Bahlol, H. E., Blochwitz, R. (2005). Chemical, sensory and rheological properties of some commercial German and Egyptian tomato ketchups. *European Food Research and Technology*, 220, 142-151.
- Shen, Y. C., Chen, S. L., Wang, C. K. (2007). Contribution of tomato phenolics to antioxidation and down-regulation of blood lipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 6475-6481.
- Sila, D. N., Van Buggenhout, S., Duvetter, T., Fraeye, I., De Roeck, A., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2009). Pectins in processed fruits and vegetables: Part II—Structure-function relationships. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8, 86-104.
- Singleton, V. L., Orthofer, R., Lamuela-Raventos, R. M. (1999). [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152-178.
- Slimestad, R., Verheul, M. (2009). Review of flavonoids and other phenolics from fruits of different tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89, 1255-1270.
- Sogi, D. S., Bhatia, R., Garg, S. K., Bawa, A. S. (2005). Biological evaluation of tomato waste seed meals and protein concentrate. *Food Chemistry*, 89, 53-56.
- Soto-Vaca, A., Gutierrez, A., Losso, J. N., Xu, Z., Finley, J. W. (2012). Evolution of phenolic compounds from color and flavor problems to health benefits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 6658-6677.
- SRPS EN ISO (2008). Hrana za životinje – Određivanje sadržaja kalcijuma, bakra, gvožđa, magnezijuma, mangana, kalijuma, natrijuma i cinka – Metoda atomske apsorpcione spektrometrije. U: SRPS EN ISO 6869. Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, Srbija.
- Stading, Mats. Rheology – Vol. II – Food Rheology, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Dostupno sa: www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-197-20-00.pdf.
- STATISTICA (Data Analysis Software System) (2013), version 12.0. StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA (www.statsoft.com).
- Steffe, J. F. (1996). Rheological methods in food process engineering, 2nd Edition. Freeman Press, 2807 Still Valley, East Lansing, MI, USA
- Šumić, Z. (2014). Optimizacija sušenja voća u vakuumu. Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija.

- Tepić, A. N. (2000). Želirani proizvodi niske energetske vrednosti. Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija.
- Tepić, A. N., Šumić, Z. M., Vukan, M. B. (2010). Influence of particle diameter on the colour of ground pepper (*Capsicum annuum* L.). *Acta Periodica Technologica*, 41, 87-93.
- Tiziani, S., Vodovotz, Y. (2005). Rheological effects of soy protein addition to tomato juice. *Food Hydrocolloids*, 19, 45-52.
- Toor, R. K., Savage, G. P. (2005). Antioxidant activity in different fractions of tomatoes. *Food Research International*, 38, 487-494.
- Topuz, A., Feng, H., Kushad, M. (2009). The effect of drying method and storage on color characteristics of paprika. *LWT - Food Science and Technology*, 42, 1667-1673.
- Torbica, A., Belović, M., Mastilović, J., Kevrešan, Ž., Pestorić, M., Škrobot, D., Dapčević Hadnađev, T. (2016). Nutritional, rheological, and sensory evaluation of tomato ketchup with increased content of natural fibres made from fresh tomato pomace. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 299-309.
- Vági, E., Simándi, B., Vásárhelyiné, K. P., Daood, H., Kéry, Á., Doleschall, F., Nagy, B. (2007). Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids, tocopherols and sitosterols from industrial tomato by-products. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40, 218-226.
- Valencia, C., Sanchez, M. C., Ciruelos, A., Latorre, A., Madiedo, J. M., Gallegos, C. (2003). Non-linear viscoelasticity modeling of tomato paste products. *Food Research International*, 36, 911-919.
- Van Dyk, J. S., Gama, R., Morrison, D., Swart, S., Pletschke, B. I. (2013). Food processing waste: Problems, current management and prospects for utilisation of the lignocellulose component through enzyme synergistic degradation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 521-531.
- Varela, P., Gambaro, A., Giménez, A. M., Duran, I., Lema, P. (2003). Sensory and instrumental texture measures on ketchup made with different thickeners. *Journal of Texture Studies*, 34, 317-330.
- Veljović, M., Davidović, S., Pecić, S., Despotović, S., Leskošek-Čukalović, I., Vukosavljević, P. (2012). Lycopene content and antioxidant capacity of tomato jam. *Proceedings of the 6th Central European Congress on Food, CEFood2012, Novi Sad, Serbia, 23 - 26th May, 2012*, 138-143.
- Vračar, Lj. O. (2001). Priručnik za kontrolu kvaliteta svežeg i prerađenog voća, povrća i pečurki i osvežavajućih bezalkoholnih pića. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Wang, S., Meckling, K. A., Marcone, M. F., Kakuda, Y., Tsao, R. (2011a). Can phytochemical antioxidant rich foods act as anti-cancer agents?. *Food Research International*, 44, 2545-2554.

- Wang, S., Melnyk, J. P., Tsao, R., Marcone, M. F. (2011b). How natural dietary antioxidants in fruits, vegetables and legumes promote vascular health. *Food Research International*, 44, 14-22.
- Willcox, J. K., Catignani, G. L., Lazarus, S. (2003). Tomatoes and cardiovascular health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43, 1-18.
- wineland.archive.shapeshift.co.za, pristupljeno 12. juna 2016. godine
- Wootton-Beard, P. C., Ryan, L. (2011). Improving public health?: The role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages. *Food Research International*, 44, 3135-3148.
- www.environment.gov.au/archive/settlements/industry/corporate/eecp/case-studies/tomato.html, pristupljeno 20. maja 2016. godine
- www.herbstreith-fox.com, pristupljeno 20. maja 2016. godine
- Xu, L., Xu, G., Liu, T., Chen, Y., & Gong, H. (2013). The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions. *Carbohydrate polymers*, 92, 516-522.
- Xue, D., Sethi, R. (2012). Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *Journal of nanoparticle research*, 14, 1239-1253.
- Yangilar, F. (2013). The application of dietary fibre in food industry: structural features, effects on health and definition, obtaining and analysis of dietary fibre: a review. *Journal of Food and Nutrition Research*, 1, 13-23.
- Yoo, B., Rao, M. A. (1996). Creep and dynamic rheological behavior of tomato concentrates: effect of concentration and finisher screen size. *Journal of Texture Studies*, 27, 451-459.
- Zuorro, A., Lavecchia, R., Medici, F., Piga, L. (2013). Enzyme-assisted production of tomato seed oil enriched with lycopene from tomato pomace. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 3499-3509.

Prilog

Ocenjivački list i anketni list korišćeni u potrošačkom testu

Napomena: isprekidane linije označavaju mesta gde su listići bili isečeni i prikazani potrošačima navedenim redosledom.

Ocenjivački list

Pred Vama su dva nova proizvoda: kečap (A) i marmelada (B).

Molimo Vas da ih pogledate, pomirišete i probate.

Na skali od 1 do 7 ocenite u kojoj meri Vam se ovi proizvodi dopadaju (zaokružiti odgovarajuću ocenu):

KEČAP (uzorak A)							SVOJSTVO KVALITETA	MARMELADA (uzorak B)											
Uopšte mi se ne dopada			←————→					mi se dopada			Uopšte mi se ne dopada			←————→				mi se dopada	
1	2	3	4	5	6	7	BOJA	1	2	3	4	5	6	7					
1	2	3	4	5	6	7	MIRIS	1	2	3	4	5	6	7					
1	2	3	4	5	6	7	GUSTINA	1	2	3	4	5	6	7					
1	2	3	4	5	6	7	STRUKTURA*	1	2	3	4	5	6	7					
1	2	3	4	5	6	7	UKUS	1	2	3	4	5	6	7					
1	2	3	4	5	6	7	UKUPNA DOPADLJIVOST	1	2	3	4	5	6	7					

*Pod strukturom se podrazumeva osećaj u ustima prilikom konzumiranja koji se odnosi na homogenost, odnosno osećaj prisustva čestica ili struktura proizvoda koji se tokom konzumiranja mogu osetiti.

Anketni list

Da li mislite da su ovi proizvodi napravljeni od:

- iste sirovine
- različitih sirovina

Šta mislite šta od čega je napravljen:

Kečap: _____

Marmelada: _____

Da li biste ovaj proizvod kupili:

- a) Da, po uobičajenoj ceni za ovu vrstu proizvoda
- b) Da, po višoj ceni od uobičajene za ove proizvode
- c) Da, po nižoj ceni od uobičajene za ove proizvode
- d) Ne bih ga kupio jer mi se ne dopada

Proizvodi koje ste probali napravljeni su po inovativnom tehnološkom postupku i okarakterisani su višim sadržajem vlakana (preko 3 g/100 g proizvoda) koja imaju povoljne efekte na rad digestivnog trakta i crevnu mikrofloru.

Da li bi ovo saznanje uticalo na Vaše opredeljenje da ovaj proizvod uključite u ishranu?

Da Ne

Da li bi ova informacija uticala na to da za proizvod izdvojite više od uobičajene cene za ovu grupu proizvoda?

Da Ne

Proizvodi koje ste probali napravljeni su od ostatka koji ostaje na pasirki nakon proizvodnje soka paradajza (pokožica i seme paradajza), koji je stabilizovan primenom savremenog tehnološkog postupka da bi se mogla garantovati njegova zdravstvena bezbednost i nakon toga je upotrebljen za kreiranje proizvoda koje ste probali. Inače se ovaj sporedni produkt baca i predstavlja zagađivača životne okoline.

Da li bi ova infomacija uticala na Vaš stav prema proizvodu:

1. Da, pozitivno jer _____

2. Da, negativno jer _____

3. Ne

Da li vodite računa o tome da se zdravo hranite?

Uopšte ne vodim računa	←—————→					Hranim se vrlo zdravo
1	2	3	4	5	6	7

Koliko često koristite proizvode koje ste probali u ishrani? (stavite x u odgovarajuće polje)

KEČAP	UČESTALOST KORIŠĆENJA	MARMELADA
	Skoro svaki dan	
	Nekoliko puta nedeljno	
	Nekoliko puta mesečno	
	Nekoliko puta godišnje	
	Nikada	

Koliko su Vam važna pojedina svojstva proizvoda koje ste probali prilikom kupovine?

Ocenu dajte na skali od od 1 (uopšte mi nije važno) do 5 (izuzetno mi je važno)

KEČAP					Faktor odlučivanja prilikom kupovine	MARMELADA				
1	2	3	4	5	Izgled	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	Cena	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	Sastav	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	Nutritivna/funkcionalna svojstva	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	Novi proizvod, volim da probam	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	Navika, dokazana svojstva	1	2	3	4	5

Na koji način koristite proizvode koje ste probali u ishrani?

Ocenu dajte na skali od 1 (uopšte ne koristim) do 5 (koristim vrlo često)

KEČAP					Faktor odlučivanja prilikom kupovine	MARMELADA				
1	2	3	4	5	Direktno (preliv, namaz, dodatak obroku)	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	Za pripremu jela/poslastica	1	2	3	4	5

Molimo Vas da zaokružite slovo ispred odgovora koji se odnosi na Vas.

- Pol:** a) muški b) ženski
- Starost:** a) < 30 b) 30 - 45 c) 45 - 60 d) > 60
- Obrazovanje:** a) srednja škola b) viša škola c) fakultet d) MSc/Mr/Dr
- Mesečna primanja:** a) < 30 000 b) 30 – 60 000 c) 60 – 90 000 d) > 90 000

Vaša visina: _____ (cm)

Vaša telesna masa: _____ (kg)