

ZRELOST I FENOLNI POTENCIJAL ŠIPKA (Punica granatum L.)

Stanić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:036264>

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

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

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZRELOST I FENOLNI POTENCIJAL ŠIPKA (*Punica granatum* L.)

ZAVRŠNI RAD

IVANA STANIĆ

Matični broj: 139

Split, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ PREHRAMBENE
TEHNOLOGIJE

ZRELOST I FENOLNI POTENCIJAL ŠIPKA (*Punica granatum* L.)

ZAVRŠNI RAD

IVANA STANIĆ

Matični broj: 139

Split, rujan 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

MATURITY AND PHENOLIC POTENTIAL OF POMEGRANATE
(Punica granatum L.)

BACHELOR THESIS

IVANA STANIĆ
Parent number: 139

Split, September 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Prijediplomski studij Prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić
Komentor: Dr. sc. Maja Veršić Bratinčević

ZRELOST I FENOLNI POTENCIJAL ŠIPKA (*Punica granatum L.*)

Ivana Stanić, 139

Sažetak: U ovom radu ispitivana su kemijska svojstva 45 različitih uzoraka soka šipka (14 hrvatskih sorti, 15 američkih sorti, 6 turskih sorti, 5 sorti s područja današnje Rusije, jedna španjolska sorta, dvije sorte divljeg šipka te dvije sorte nepoznatog porijekla) pri čemu je u uzorcima određen udio šećera, pH, ukupnih kiselina, indeks zrelosti te ukupni antocijani i fenoli. Rezultati su međusobno uspoređeni, s posebnim naglaskom na razlike u sastavu između hrvatskih sorti i sorti iz drugih regija. pH vrijednosti uzoraka kreću se u rasponu od 2,19 do 3,56 pri čemu je najniži pH izmjeren kod hrvatske sorte „Slatki tankokorac“ (2,19), a najviša vrijednost kod turske sorte „Fellahyemez“ (3,56). Najviši udio kiselina imali su uzorci soka divljeg šipka s Mljeta (3,84 g/100 mL) i iz Metkovića (3,24 g/100 mL). Najniži udio ukupnih fenola iznosio je 1989 mg GAE/L za sortu „Don Summer South“, dok je najviši određen u soku sorte „Comb’s sweet“ (5959 mg GAE/L) koja je imala i najviši udio antocijana (1201 mg M-3-g/L). Udio suhe tvari kretao se od 12,87 do 17,87 °Brix, dok se indeks zrelosti soka, određen kao omjer ukupne topljive suhe tvari i sadržaja ukupnih kiselina, kretao u rasponu od 3,99 (divlji šipak s Mljeta) do 102,5 (sorta „Thompson“).

Ključne riječi: *Punica granatum L.*, šipak, ukupne kiseline, antocijani, ukupni fenoli, indeks zrelosti

Rad sadrži: 48 stranica, 20 slika, 3 tablice, 90 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. Izv. prof. dr. sc. Danijela Skroza, predsjednik
2. Dr. sc. Maja Veršić Bratinčević, komentor
3. Izv. prof. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić, mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Food Technology

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food Technology
Supervisor: Ph. D. Ivana Generalić Mekinić, Associate Prof.
Co-supervisor: Ph. D. Maja Veršić Bratinčević

MATURITY AND PHENOLIC POTENTIAL OF POMEGRANATE (*Punica granatum* L.)

Ivana Stanić, 139

Abstract: In this research work, the chemical properties of 45 different samples of pomegranate juice (14 Croatian varieties, 15 American varieties, 6 Turkish varieties, 5 varieties from the area of today's Russia, one Spanish variety, two wild pomegranate varieties, and two varieties of unknown origin) were analysed, whereby the sugar content, pH, total acids, maturity index, total phenolics and anthocyanins profile of the samples were determined. When comparing the results obtained, particular attention was paid to the differences in the composition of Croatian varieties and varieties from other regions. When determining the pH value, it was found that the pH values of the samples ranged from 2,19 to 3,56, with the lowest pH value measured in the Croatian variety „Slatki tankokorac“ (2,19) and the highest value in the Turkish variety „Fellahyemez“ (3,56). The highest acid content was found in wild pomegranate juice samples from Mljet (3,84 g/100 mL) and Metković (3,24 g/100 mL). The lowest content of total phenols was 1989 mg GAE/L in the „Don Summer South“ variety, while the highest content was found in the juice of the „Comb's sweet“ variety (5959 mg GAE/L), which also had the highest content of anthocyanins (1201 mg M-3-g/L). The dry matter ranged from 12,87 to 17,87 °Brix, while the maturity index, which is determined as the ratio between total soluble solids and total acid content, ranged from 3,99 (wild pomegranate from Mljet) to 102,5 („Thompson“ variety).

Keywords: *Punica granatum* L., pomegranate, total acids, anthocyanins, total phenolics, maturity index

Thesis contains: 48 pages, 20 figures, 3 tables, 90 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Danijela Skroza, Ph. D., Associate Prof.
2. Maja Veršić Bratinčević, Ph. D.
3. Ivana Generalić Mekinić, Ph. D., Associate Prof.

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu i Zavodu za biljne znanosti Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Generalić Mekinić i dr. sc. Maje Veršić Bratinčević u razdoblju od ožujka do rujna 2024. godine. Završni rad je izrađen u sklopu projekta "Potencijal prerade cvijeta i ploda šipka (*Punica granatum L.*)" financiran od strane Splitsko-dalmatinske županije.*

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Ivani Generalić Mekinić, na povjerenju, savjetima, uloženom trudu i podršci pri izradi ovog rada.

Hvala dr. sc. Maji Veršić Bratinčević na komentorstvu, pomoći i vodstvu tijekom rada na Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu. Također, zahvaljujem se dr. sc. Miri Radunić s Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša na ustupanju i pripremi uzoraka, te nesebičnom dijeljenju podataka za suhu tvar.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima za njihovu neizmjernu podršku i razumijevanje tijekom cijelog studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak ovog završnog rada bio je odrediti pH vrijednosti i sadržaj ukupnih kiselina, ukupnih fenola i antocijana u 45 različitih uzoraka soka šipka različitog porijekla (14 hrvatskih sorti, 15 američkih sorti, 6 turskih sorti, 5 sorti s područja današnje Rusije, jedna španjolska sorta, dvije sorte divljeg šipka te dvije sorte nepoznatog porijekla). Iz omjera sadržaja suhe tvari i ukupnih kiselina izračunat je indeks zrelosti plodova. Cilj završnog rada bio je međusobno usporediti dobivene rezultate, s posebnim osvrtom na usporedbu podataka dobivenih za hrvatske sorte s ostalim analiziranim sortama.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivana su kemijska svojstva 45 različitih uzoraka soka šipka (14 hrvatskih sorti, 15 američkih sorti, 6 turskih sorti, 5 sorti s područja današnje Rusije, jedna španjolska sorta, dvije sorte divljeg šipka te dvije sorte nepoznatog porijekla) pri čemu je određen udio šećera, pH, sadržaj ukupnih kiselina, indeks zrelosti te ukupni antocijani i fenoli. Rezultati su uspoređeni, s posebnim naglaskom na razlike u sastavu između hrvatskih sorti i sorti iz drugih regija. pH vrijednosti uzoraka kreću se u rasponu od 2,19 do 3,56 pri čemu je najniži pH izmjeren kod hrvatske sorte „Slatki tankokorac“ (2,19), a najviša vrijednost kod turske sorte „Fellahyemez“ (3,56). Najviši sadržaj ukupnih kiselina imali su uzorci soka divljeg šipka s Mljeta (3,84 g/100 mL) i iz Metkovića (3,24 g/100 mL). Najniži udio ukupnih fenola iznosio je 1989 mg GAE/L za sortu „Don Summer South“, dok je najviši određen u soku sorte „Comb’s sweet“ (5959 mg GAE/L) koja je imala i najviši udio antocijana (1201 mg M-3-g/L). Koncentracija suhe tvari kretala se od 12,87 do 17,87 °Brix, dok se indeks zrelosti soka, određen kao omjer ukupno topljive suhe tvari i sadržaja ukupnih kiselina, kretao u rasponu od 3,99 (divlji šipak s Mljeta) do 102,5 (sorta „Thompson“).

Ključne riječi: *Punica granatum* L., šipak, ukupne kiseline, antocijani, ukupni fenoli, indeks zrelosti

SUMMARY

In this research work, the chemical properties of 45 different samples of pomegranate juice (14 Croatian varieties, 15 American varieties, 6 Turkish varieties, 5 varieties from the area of today's Russia, one Spanish variety, two wild pomegranate varieties, and two varieties of unknown origin) were analysed, whereby the sugar content, pH, total acids, maturity index, total phenolics and anthocyanins profile of the samples were determined. When comparing the results obtained, particular attention was paid to the differences in the composition of Croatian varieties and varieties from other regions. When determining the pH value, it was found that the pH values of the samples ranged from 2,19 to 3,56, with the lowest pH value measured in the Croatian variety „Slatki tankokorac“ (2,19) and the highest value in the Turkish variety „Fellahyemez“ (3,56). The highest acid content was found in wild pomegranate juice samples from Mljet (3,84 g/100 mL) and Metković (3,24 g/100 mL). The lowest content of total phenols was 1989 mg GAE/L in the „Don Summer South“ variety, while the highest content was found in the juice of the „Comb's sweet“ variety (5959 mg GAE/L), which also had the highest content of anthocyanins (1201 mg M-3-g/L). The dry matter ranged from 12,87 to 17,87 °Brix, while the maturity index, which is determined as the ratio between total soluble solids and total acid content, ranged from 3,99 (wild pomegranate from Mljet) to 102,5 („Thompson“ variety).

Keywords: *Punica granatum* L., pomegranate, total acids, anthocyanins, total phenolics, maturity index

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1 OPĆI DIO.....	2
1.1 Šipak (<i>Punica granatum</i> L.).....	2
1.1.1 Svojstva i upotreba šipka	6
1.2 Kemijski sastav šipka.....	7
1.2.1 Fenolni spojevi šipka.....	9
2 EKSPERIMENTALNI DIO	12
2.1 Uzorci.....	12
2.2 Određivanje pH vrijednosti	13
2.3 Određivanje ukupnih kiselina	14
2.4 Određivanje ukupnih fenola Folin-Ciocalteu metodom.....	15
2.5 Određivanje ukupnih antocijana metodom bisulfitnog izbjeljivanja	16
3 REZULTATI I RASPRAVA	17
3.1 Rezultati određivanja pH vrijednosti	17
3.2 Rezultati određivanja ukupnih kiselina	21
3.3 Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenola	26
3.4 Rezultati određivanja sadržaja ukupnih antocijana	29
3.5 Rezultati određivanja indeksa zrelosti.....	33
4 ZAKLJUČCI.....	38
5 LITERATURA	39

UVOD

Šipak je suptropsko voće koje se uzgaja u područjima s mediteranskom klimom, a potječe sa područja današnjeg Irana. Svjetska godišnja proizvodnja šipka se procjenjuje na preko 8 milijuna t, a najveći proizvođači šipka su Indija, Iran i Turska na koje otpada preko 70% ukupne proizvodnje. Glavni europski proizvođači su Španjolska i Italija. U Hrvatskoj se nasadi šipka uglavnom mogu pronaći u dubrovačkom primorju te u dolini rijeke Neretve, na području Opuzena i Metkovića.

Šipak se uzgaja zbog svojih zdravstvenih i nutritivnih vrijednosti, pri čemu su spojevi koji doprinose tim vrijednostima prisutni u svim dijelovima ploda. Zahvaljujući bogatstvu mikronutrijenata, bioaktivnih sastojaka i fitokemikalija, uključujući fenolne spojeve poput flavonoida, elagitanina, tanina, fenolnih kiselina, kao i vitamina i minerala, njegova redovita konzumacija može pomoći u smanjenju ili sprječavanju rizika od raznih bolesti. Uz to, smatra se i snažnim antioksidansom, obzirom da doprinosi u borbi protiv slobodnih radikala radi svojih dokazanih antimikrobnih, antikancerogenih, antiparazitnih i protuupalnih svojstava.

Šipak se konzumira na različite načine, od svježeg voća do proizvoda poput sokova, džemova i vina, a također se sve češće koristi kao sastojak čajeva i u kulinarnstvu. Zbog bioaktivnih spojeva smatra se funkcionalnom hranom i nutraceutikom, te se koristi i kao dodatak prehrani i u kozmetičkoj industriji.

Svrha ovog rada bila je ispitati kemijske karakteristike uzoraka soka šipka različitog porijekla uključujući pH, ukupne kiseline, ukupne fenole i antocijane u soku šipka te na osnovu tih karakteristika usporediti sorte ovisno o geografskom području.

1 OPĆI DIO

1.1 Šipak (*Punica granatum L.*)

Šipak (*Punica granatum L.*) pripada porodici Punicaceae, koja obuhvaća jedan rod, *Punica*, s dvije vrste; *Punica granatum* i *Punica protopunica*, smještenu samo na otoku Socotra koji pripada arapskom poluotoku.¹ Potječe iz Irana, a prvi zapisi o njemu datiraju iz 3000. godine prije Krista. Danas se uzgaja diljem svijeta, pri čemu u uzgoju prednjače Indija, Iran, Turska, Španjolska, Maroko, SAD, Kina, Izrael, Južna Afrika, Tunis i Egipat.^{2,3} Globalna godišnja proizvodnja šipka iznosi oko 8,1 000 000 t, uz značajan porast od 12,6% zabilježen u razdoblju od 2012. do 2019. godine. Indija prednjači kao najveći svjetski proizvođač s godišnjom proizvodnjom od 3 000 000 t (2019), a slijede je Iran (915 000 t) i Turska (559 171 t).⁴

Naziv šipak potječe od “*Pomuni granatum*” što u prijevodu znači jabuka sa sjemenkama.² Ime roda, *Punica*, potječe od rimskog naziva za Kartagu, drevni grad u sjevernom Tunisu koji je bio poznat po najboljim plodovima koji su se izvozili u Italiju.¹ U Francuskoj je šipak poznat kao *grenade*, a u Španjolskoj kao *granada*, prema drevnom gradu Granadi.^{5,6} Na talijanskom jeziku naziv za šipak je *melogranato*, dok je na engleskom to *pomegranate*.⁵

Tijekom povijesti, šipak je imao značajnu simboliku u različitim kulturama i religijama. U grčkoj mitologiji simbolizira život, obnovu i brak, dok se u perzijskoj mitologiji vjerovalo da osoba koja pojede šipak postaje nepobjediva. U judaizmu, šipak predstavlja svetost, plodnost i obilje, te se vjerovalo da ima 613 sjemenki što označava svaku od 613 biblijskih zapovijedi.⁷⁻¹⁰ U budističkoj religiji šipak označava povoljni utjecaj i jedno je od tri blagoslovljena voća, uz agrume i breskvu. U Kini se vrlo često slikao na keramici, te je simbolizirao plodnost, obilje, brojno potomstvo i svijetlu budućnost.^{11,12} U kršćanstvu, šipak predstavlja simbol uskrsnuća i vječnog života, a u islamu je simbol plodnosti i raja.¹³⁻¹⁵

U svijetu je poznato preko 500 različitih sorti šipka koji se razlikuju na osnovu genetskih, morfoloških i biokemijskih svojstava. Sorte šipka klasificiraju se uglavnom prema okusu (slatki, slatko kiseli, kiseli) i vremenu berbe (rani, srednji, kasni).^{1,2,16}



Slika 1. Plod i listovi šipka¹⁷

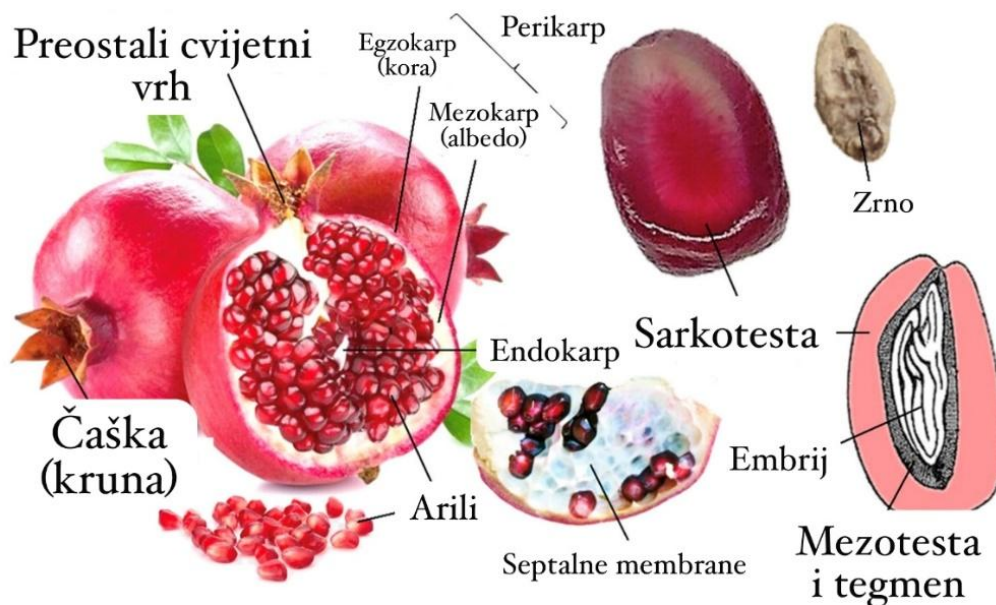
Šipak je listopadno drvo ili grm koji može doseći visinu do 8 m, ali obično naraste do 5 m. Međutim, postoje i patuljasti kultivari čija visina ne prelazi 1,5 m. Iako se šipak ubraja u biljne vrste koje odbacuju lišće, u Indiji je zapaženo i nekoliko zimzelenih vrsta.^{16,18} Korijenje mu je kvrgavo i snažno.¹⁹ Boja kore mladog šipka može varirati od ružičaste, ljubičaste do svijetlo zelene, dok sazrijevanjem postaje tamno siva i hrapava, ljušti se i sklona je pucanju. S unutarnje strane kora je svijetlo žuta.¹⁶ Stablo šipka može biti izrazito dugovječno, što potvrđuju stabla u Versaillesu u Francuskoj stara preko 200 godina.^{2,6,18} Listovi šipka su crvenkaste boje, a nakon sazrijevanja postaju zeleni, glatki, sjajni i bez dlačica. Široki su i zaobljeni na vrhu, dok se na donjem dijelu sužavaju (slika 1). Dužina listova kreće se od 2 do 8 cm.^{16,20} U ranoj fazi razvoja, cvijet ima oblik kruške sa zelenim dnom i tamno crvenim vrhom. Tijekom sazrijevanja, boja čašice postaje crvena ili narančasta, ovisno o sorti. Cvijet ima 5 do 8 latica koje su ovalne, nježne i lagano naborane, ružičasto-narančaste i narančasto-crvene boje.¹⁶ Šipak ima dvije vrste cvijeta: dvospolne cvjetove s plodnicom u obliku slova

“U”, s normalnim jajnikom iz kojeg se može razviti plod, te muške (neplodne) cvjetove s plodnicom u obliku slova “V”, sa slabo razvijenim tučkom ili bez njega (slika 2).^{16,21} Cvatnja započinje otprilike mjesec dana nakon pucanja pupova, najčešće u travnju ili svibnju, i traje većinom do početka lipnja.^{1,16}



Slika 2. Dvospolni (lijevo) i muški cvijet (desno) šipka²²

Plod šipka je uglavnom okruglog oblika, širine 6-12 cm i težine 200 do 650 g.^{2,23,24} Razvija se iz plodnice u obliku mesnate bobice. Na vrhu ima čašku, a za stablo ga veže kratka peteljka.¹⁶ Plod šipka se sastoji od tri dijela: kore, arilusa i sjemenki (slika 3). Kora ploda, egzokarp, je nejestiva zbog svoje čvrste i suhe teksture te gorkog okusa. Raznolikost boja (žuta, zelena, narančasta, tamno crvena, ljubičasta) jedna je od karakteristika po kojoj možemo razlikovati sorte šipka, a intenzitet boje određen je količinom i profilom antocijana.¹⁹ Postoje i sorte šipka crne boje koje zadržavaju svoju boju do trenutka sazrijevanja.¹⁶ Unutar egzokarpa, nalazi se mezokarp (albedo) spužvaste teksture.²⁰ Septalne membrane dijele plod na više komora (lokula), koje su ispunjene arilusima, mekanim ovojnicama oko sjemenki, koje čine jestivi dio šipka. Ovisno o sorti, arilusi mogu biti od bijele do tamno crvene boje. Broj lokula i arilusa u jednom plodu može biti čak i do 1300, a ovisno o sorti, sjemenke mogu biti različite tvrdoće.^{1,16} Sjemenke imaju oblik prizme i sastoje se od nekoliko slojeva: sarkoteste, mezoteste, tegmena, nucele i embrija s kotiledonima.^{19,25}



Slika 3. Struktura ploda šipka²⁶

Do potpunog sazrijevanja ploda dolazi unutar 4 do 6 mjeseci nakon cvatnje, ovisno o klimatskim uvjetima.²⁴ Budući da je šipak voće koje ne sazrijeva nakon branja (neklmaterijsko voće) čak ni uz tretiranje etilenom, preporučuje se berba u fazi potpune zrelosti.² Vanjska boja kore ne služi kao pokazatelj stupnja zrelosti ploda, njegove spremnosti za berbu i konzumaciju jer se konačna boja može pojaviti prije nego što plodovi u potpunosti sazriju.¹⁶ Za razvoj plodova šipka najpogodnija je klima slična mediteranskoj, s blagim zimama i toplim, suhim ljetima kako bi plod postigao optimalnu veličinu, boju i sadržaj šećera.² Šipak može izdržati i mraz, ali na temperaturi od -20 °C stablo potpuno smrzava, dok kiša tijekom kasne faze sazrijevanja može uzrokovati pucanje plodova.^{2,21,24} Šipak dobro podnosi sušu i visoke temperature budući da je voće tropske i subtropske klime, ali zahtijeva redovito navodnjavanje koje ovisi o sorti i uvjetima uzgoja.^{2,24} Dobro podnosi svjetlost, iako previše sunčeve svjetlosti uz visoke temperature može uzrokovati opekline ploda.² Uspijeva na različitim vrstama tla, ali najpogodnija za uzgoj su plodna tla bogata humusom, duboka, umjerene gustoće i tla koja dobro propuštaju vodu.²⁰

1.1.1 Svojstva i upotreba šipka

Šipak se od davnina koristi u narodnoj medicini kao lijek za razne bolesti kao što su uklanjanje parazita, ublažavanje groznice, liječenje čireva, infekcija, proljeva i respiratornih bolesti.^{27,28} Zahvaljujući taninima, antocijanima i raznim drugim fitokemikalijama prisutnim u plodu, šipak posjeduje antiparazitska, antimikrobna, antioksidativna, antikancerogena i protuupalna svojstva. Istraživanja su pokazala da ekstrakti različitih dijelova šipka imaju značajna farmakološka i toksikološka svojstva te mogu pomoći u prevenciji brojnih bolesti, uključujući rak, srčane bolesti, leukemiju, dijabetes, ozljede mozga, pretilost i Alzheimerovu bolest. Zbog visokog sadržaja elagitanina, sok od šipka ima bolja antioksidacijska svojstva od zelenog čaja i vina, što ga čini izuzetno vrijednom funkcionalnom namirnicom.^{27,29-31} Prema istraživanju koje su proveli Seeram i sur.³² pokazano je da je antioksidativna moć šipka barem 20% bolja od antioksidacijskih svojstava soka od crne višnje, soka od jabuke, acai soka, soka od brusnice, borovnice, grožđa Concord, soka od naranče, crvenog vina i ledenih čajeva (crni, bijeli, zeleni).

Plod šipka često se konzumira u sirovom i prerađenom obliku, kao sok, vino, ulje, ocat i džem. Koristi se u raznim proizvodima kao što su čajevi, farmaceutski i terapijski proizvodi, te kao prirodno bojilo i ukras. Šipak je popularan u kulinarstvu za pečenje, kuhanje, ukrašavanje jela i kao sastojak u „smoothie“ napitcima. Posljednjih se godina bilježi porast konzumacije soka od šipka zbog navedenih benefita, uključujući poboljšanje imuniteta, antioksidativna svojstva i opću podršku zdravlju.^{28,33} Danas se šipak koristi i u funkcionalnim sastojcima hrane te dodacima prehrani, kao svježe voće, kapsule, te u kozmetici u proizvodima za njegu kože. U novije vrijeme, šipak je pronašao mjesto i u pekarskim proizvodima, bombonima, energetskim pločicama, jogurtu, sladoledu i preljevima za salate, obogaćujući ih svojim jedinstvenim okusom i nutritivnim vrijednostima.^{2,34}

1.2 Kemijski sastav šipka

Kemijski sastav šipka ovisi o vrsti, geografskom području uzgoja, klimatskim uvjetima, stupnju zrelosti ploda, te načinu i uvjetima uzgoja.^{27,35} Oko 50% ukupne mase ploda čini vanjska kora koja je bogata bioaktivnim spojevima poput flavonoida, proantocijanidina, elagitanina, minerala i složenih polisaharida.³⁶⁻³⁸ U kori šipka, glavna organska kiselina je limunska kiselina, ali je njena koncentracija 3 do 5 puta niža nego u arilima. Uz navedene, prisutne su i jabučna, jantarna i oksalna kiselina u nešto nižim koncentracijama.³⁹ Također su pronađeni triterpenoidi i fitosteroli.^{34,40} Aminokiseline su organski spojevi koji sudjeluju u biosintezi proteina i sintezi sekundarnih metabolita te djeluju kao prekursori ili intermedijeri u procesima biosinteze.⁴¹ Na sadržaj aminokiselina značajan učinak imaju genetske karakteristike voća, uvjeti okoliša, temperatura i dostupnost vode.^{41,42} U kori šipka dominiraju glutamin, glicin i aspartat.⁴³

Zrna su jestivi dio ploda i pretežno se sastoje od oko 80% soka i 20% sjemenki. Sok čini 85% vode, 10% ukupnih šećera i 1,5% pektina.^{27,31} Veliki dio spojeva koji se nalaze u šipku (flavonoidi, elagitanini, antocijanini) konjugirani su sa šećerima, najčešće glukozom. Okus arila ovisi o sorti i varira od kiselog do slatkog. Sadržaj šećera, ali i organskih kiselina, utječe na okus šipka. Glavni šećeri u soku su glukoza i fruktoza, a manje prisutne su saharoza, arabinoza i maltoza.^{16,41} Na sadržaj šećera u kori ploda značajno utječe raznolikost sorti. Tako su kod sorti uzgojenih u Tunisu glavni šećeri ksiloza i arabinoza, kod iranskih sorti glukoza, dok su kod izraelskih sorti to glukoza i fruktoza.^{39,44,45} Dokazano je da mediteranske sorte imaju viši sadržaj glukoze i fruktoze u soku od onih uzgojenih na područjima koje karakterizira viša temperatura.⁴¹ Limunska kiselina najzastupljenija je organska kiselina u šipku. Njena koncentracija, koja varira ovisno o sorti, može iznositi od oko 0,4-32 g/L soka.⁴⁶ Ključna je komponenta odgovorna za kiselkasti okus šipka te se često povezuje s visokom ukupnom kiselošću soka. Jabučna kiselina je također prisutna, ali u manjim količinama. U nižim koncentracijama prisutne su i druge kiseline poput oksalne, fumarne, kininske, jantarne, vinske i askorbinske kiseline.⁴¹ Tijekom sazrijevanja ploda, dolazi do promjena u sastavu organskih kiselina. Količina ukupnih kiselina opada kako plod sazrijeva, a koncentracija pojedinih kiselina se mijenja.^{41,47} Udio ukupnih proteina u soku šipka iznosi oko 1 %, a prema istraživanjima, uz esencijalne aminokiseline koje su prisutne u manjim količinama, u soku su najzastupljenije glutamin, serin, aspartat i alanin.^{41,42,48}

U jestivom dijelu ploda se također nalaze i lipidi, koji su najzastupljeniji u sjemenkama, a njihov ukupni udio se obično kreće od oko 4 do 28%.⁴¹ Sjemenke su bogate nezasićenim masnim kiselinama kao što su punicinska, linolna, oleinska, stearinska, palmitinska i linolenska kiselina, koje čine oko 15% ukupne težine sjemenki.⁴⁹ Između navedenih, punicinska kiselina je najzastupljenija masna kiselina s preko 60%. Udio proteina u sjemenkama šipka kreće se od oko 4 do 17%, a najzastupljeniji su globulin, albumin, glutelin i prolamin.⁴¹ Od aminokiselina, u sjemenkama u najvišim količinama nalazimo glutamat, arginin i aspartat.^{43,50} U sjemenkama su također pronađeni triterpenoidi i fitosteroli, ali i tokoferoli, osobito γ -tokoferol u ulju sjemenki.^{34,40,41,51}

Šipak je bogat vitaminom C, a u manjim količinama su prisutni vitamini B1, B2, B3, B5, B6 i B9 te vitamin E (α -tokoferol). Sadrži značajnu količinu minerala kao što su kalij i fosfor, dok su manje zastupljeni kalcij, željezo, magnezij, bakar, mangan, natrij i cink (tablica 1).⁵²

Tablica 1. Kemijski sastav zrna šipka⁵²

Nutritivna vrijednost šipka (100 g)	
Voda	77,9 g
Energija	83 kcal
Ugljikohidrati	18,7 g
Šećeri	13,7 g
Dijetalna vlakna	4 g
Masti	1,17 g
Proteini	1,67 g
Vitamini	
Vitamin C	10,2 mg
Vitamin B1 (Tiamin)	0,07 mg
Vitamin B2 (Riboflavin)	0,05 mg
Vitamin B3 (Niacin)	0,29 mg
Vitamin B5 (Pantonenska kiselina)	0,38 mg
Vitamin B6	0,08 mg
Vitamin B9 (Folna kiselina)	38 μ g
Vitamin E (α-tokoferol)	0,6 mg
Minerali	
Kalcij	10 mg
Željezo	0,3 mg

Magnezij	12 mg
Bakar	0,16 mg
Mangan	0,12 mg
Fosfor	36 mg
Kalij	236 mg
Natrij	3 mg
Cink	0,35 mg

1.2.1 Fenolni spojevi šipka

Fenolni spojevi su sekundarni metaboliti koji u svojoj strukturi na aromatskom prstenu imaju vezanu bar jednu hidroksilnu skupinu.⁵³ Prema strukturi, dijele se na monofenole, koji uključuju uglavnom fenolne kiseline, i polifenole koji se dijele na flavonoide i neflavonoide. Do danas je otkriveno preko 8000 različitih fenolnih spojeva, koji igraju ključnu ulogu u obrani biljaka protiv infekcija, oštećenja i UV zračenja, te se sintetiziraju tijekom njihovog razvoja.⁵⁴ Odgovorni su za boju, trpkost i gorčinu te na njihov sastav i količinu utječu različiti okolišni uvjeti poput svjetlosti, temperature, agrotehničkih mjera, uvjeta skladištenja i obrade.⁵⁵ Količine fenola u biljkama se mogu značajno povećati izlaganjem stresu, kod povećanog UV zračenja, u patogenim stanjima, uslijed oštećenja i zagađenja zraka.³⁸

U soku šipka, fenolne kiseline su prisutne u obliku hidroksibenzojevih (galna kiselina i elaginska kiselina) te hidroksicimetnih (kafeinska kiselina, klorogenska kiselina i *p*-kumarinska kiselina) kiselina.^{56,57} Galna i elaginska kiselina poznate su po svojim protuupalnim, antioksidativnim, antitumorskim, antikancerogenim i antifungalnim svojstvima, pri čemu elaginska kiselina u posljednje vrijeme postaje sve popularnija kao dodatak prehrani.^{58,59}

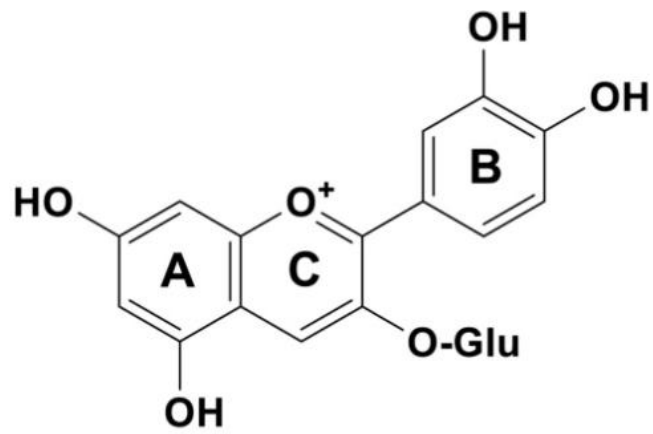
Flavonoidi, kao još jedna važna skupina polifenola, dijele se na flavone, flavanole, izoflavone, flavonole, flavan-3-ole, antocijanidine i antocijane.⁶⁰ Ukupni udio flavonoida u šipku kreće se od 8 do 24 mg ekvivalenata kvercetina/100 g, s dominantim spojevima kao što su katehin, epikatehin i kvercetin.^{60,61}

Antocijani su vodotopivi pigmenti iz obitelji flavonoida odgovorni za crvene, plave i ljubičaste tonove kod biljaka. Prisutni su u brojnim namirnicama biljnog podrijetla, osobito u bobičastom voću, pa tako i šipku.²⁷ Najčešći antocijani u prirodi su

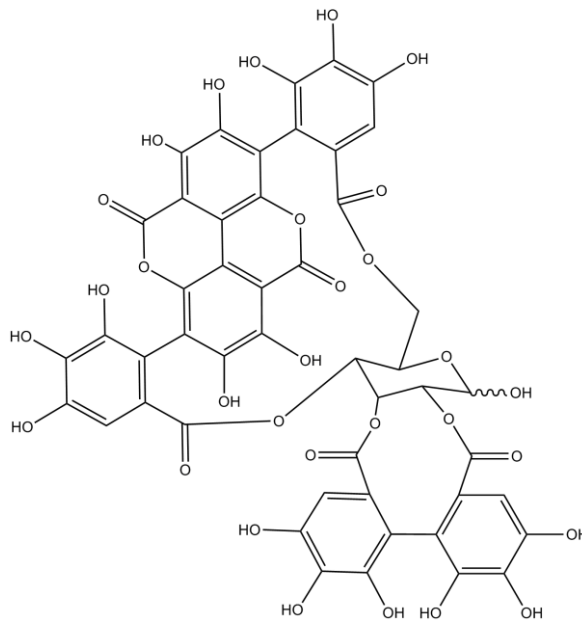
cijanidin, delfinidin, pelargonidin, petunidin, peonidin te malvidin.^{62,63} Antocijani imaju strukturu glikozida pri čemu su šećeri vezani za aglikonski dio molekule, poznat kao antocijanidin.¹⁸ Stabilnost antocijana ovisi o nizu faktora poput pH vrijednosti, svjetlosti i temperature. Pri neutralnom pH, antocijani imaju karakterističnu ljubičastu boju, u lužnatim uvjetima poprimaju plavu boju, dok u kiselim uvjetima boja prelazi u crvenu. Zbog svoje intenzivne boje i niske toksičnosti, često se ekstrahiraju i primjenjuju kao prirodna bojila za hranu, zamjenjujući sintetičke aditive.²⁷ U šipku su od antocijana u najvećem udjelu prisutni cijanidin (crveni pigment), pelargonidin (narančasti pigment) i delfinidin (ljubičasti pigment), i to najčešće u obliku 3-glukozida i 3,5-diglukozida.^{31,64} Koncentracija antocijana u soku može varirati od 29 do 74% ukupnih fenola, ovisno o sorti.⁶⁵ Zahvaljujući antocijanima, intenzivna crvena boja kore šipka ključan je faktor koji privlači potrošače na tržištu.¹⁸ Prema istraživanjima, u kori šipka pronađeni su derivati cijanidina (cijanidin-3-glukozid (slika 4) i druge monosupstituirane i disupstituirane forme cijanidina) koji čine oko 85% antocijana u zreom plodu. Manji udio, oko 15%, čine derivati pelargonidina od kojih je u kori najznačajniji pelargonidin-3-pentozid. Uz navedene, u šipku je prisutan i delfinidin u nižim koncentracijama.^{66,67} Sjemenke šipka su u pravilu bezbojne i ne sadrže antocijane. Sadržaj antocijana u plodu se povećava kako plod sazrijeva, a najvišu vrijednost postiže u punoj zrelosti.¹⁸ Okolišni uvjeti imaju značajan utjecaj na kvalitetu i obojenost plodova šipka.^{68,69} Visoke temperature negativno utječu na sadržaj antocijana, pa je plodovima koji su bili izloženi nižim temperaturama na mediteranskom području zabilježen 45 puta viši sadržaj antocijana. Navodnjavanje slanom vodom također može negativno utjecati na nakupljanje antocijana u plodovima, posebno u sortama koje su osjetljive na salinitet.^{70,71}

Uz antocijane, hidrolizabilni tanini su među najzastupljenijim fenolnim spojevima u šipku.⁴¹ Ovi prirodni spojevi pružaju zaštitu biljkama od štetnog utjecaja mikroorganizama i životinja uz pomoć svojih adstringentnih svojstava i sposobnosti da formiraju komplekse s proteinima i polisaharidima.⁷² Hidrolizabilni tanini čine oko 92% ukupne antioksidativne aktivnosti šipka i nalaze se u perikarpu, kori, sjemenkama, cvjetovima, soku i lišću.³¹ Dijele se na dvije glavne skupine; elagitanine (derivati elaginske kiseline) i galotanine (derivati galne kiseline).^{41,49} Antikancerogena svojstva, koja pokazuju ekstrakti, sokovi i ulja šipka, pripisuju se upravo visokom sadržaju elagitanina, od kojih su najznačajniji punikalagin i punikalin.^{30,38} Punikalagin (slika 5)

može činiti oko 65% ukupnih polifenola u kori šipka, dok izomeri punikalagina, označeni kao α - i β -, čine do oko 85% ukupnih tanina prisutnih u kori šipka.^{25,41}



Slika 4. Cijanidin-3-glukozid¹⁸



Slika 5. Struktura punikalagina⁷³

2 EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Uzorci

Plodovi 45 sorata šipka ubrani su u optimalnom razdoblju berbe u koleksijsko eksperimentalnom nasadu šipka smještenom na pokušalištu Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša (43°33'27"N; 16°20'54"E; 22 m n.v.). Ubrani plodovi transportirani su u Laboratorij za voćarstvo Instituta za jadranske kulture Split. Za svaku od sorata (9 plodova po sorti) uz pomoć mehaničke preše iscijeđen je sok te su pripremljeni uzorci za analizu pH vrijednosti, sadržaja ukupnih kiselina, ukupnih fenola, ukupnih antocijana i topljive suhe tvari.

Popis istraživanih sorata i njihovo porijeklo prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Popis uzoraka soka šipka

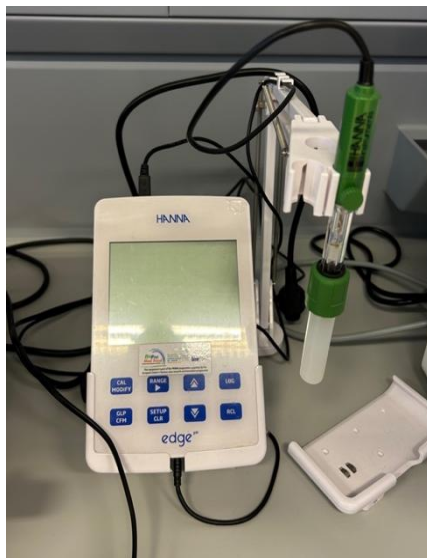
Red. broj	Naziv sorte	Zemlja porijekla
1	„Slatki crveni“	Hrvatska
2	„Glavaš“	Hrvatska
3	„Dubrovački kasni“	Hrvatska
4	„Konjski zub“	Hrvatska
5	„Bokežan“	Hrvatska
6	„Mojdiški sitnozmi“	Hrvatska
7	„Domaći kiseli“	Hrvatska
8	„Dividiš“	Hrvatska
9	„Sladun“	Hrvatska
10	„Šerbetaš“	Hrvatska
11	„Kristal“	Hrvatska
12	„Medun“	Hrvatska
13	„Slatki tankokorac“	Hrvatska
14	„Barski slatki“	Hrvatska
15	Divlji šipak (Metković)	Hrvatska
16	Divlji šipak (Mljet)	Hrvatska
17	„Wonderful“	SAD
18	„Granada“	SAD
19	„Granada“	SAD
20	„Thompson“	SAD

21	„Don Summer North“	SAD
22	„Comb’s sweet“	SAD
23	„Rose (Flashmans)“	SAD
24	„Crab“	SAD
25	„Sweet“	SAD
26	„Eve“	SAD
27	„Cranberry“	SAD
28	„Cloud“	SAD
29	„Pink“	SAD
30	„Don Summer South“	SAD
31	„King“	SAD
32	„Hicaznar“	Turska
33	„Beynari“	Turska
34	„Lefan“	Turska
35	„Asinar“	Turska
36	„Jufka Kabuk“	Turska
37	„Fellahyemez“	Turska
38	„Kaj-acik-anor“	Područje današnje Rusije
39	„Nikitski rani“	Područje današnje Rusije
40	„Salavatski“	Područje današnje Rusije
41	„Mejhos“	Područje današnje Rusije
42	„Afganski“	Područje današnje Rusije
43	„Granado (Spain)“	Španjolska
44	„P1“	Nepoznato
45	„Ruby“	Nepoznato

2.2 Određivanje pH vrijednosti

Postupak određivanja

pH vrijednost 45 uzoraka soka šipka određena je korištenjem pH metra (HI-11310, White Edge, Hanna Instruments, Koper, Slovenia). pH metar (slika 6) je kalibriran, radi osiguravanja mjerne točnosti, te se nakon stabiliziranja provelo očitavanje i bilježenje vrijednosti.



Slika 6. pH metar (HI-11310, White Edge, Hanna Instruments, Koper, Slovenia)

2.3 Određivanje ukupnih kiselina

Reagensi

1. Otopina bromtimol modrog u etanolu, $c = 4 \text{ g/L}$
2. Otopina natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$

Postupak određivanja

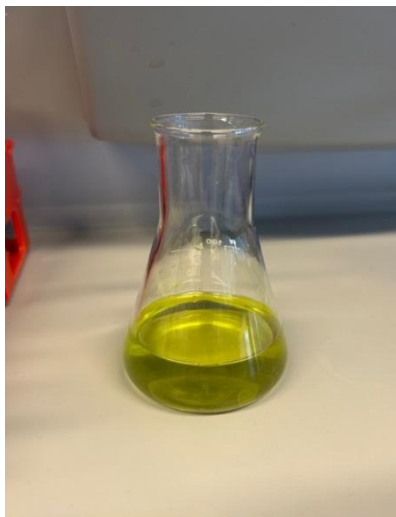
Ukupne kiseline određivane su postupkom titracije pomoću otopine natrijevog hidroksida, uz indikator bromtimol modro. U Erlenmayerovu tikvicu od 50 mL dodalo se 2 mL uzorka i 48 mL destilirane vode, nekoliko kapi indikatora, te se titriralo sve dok otopina nije poprimila zelenu boju (slika 7). Kada je nastalo obojenje postojano neko vrijeme, titracija se smatrala završenom, te je zabilježen utrošeni volumen otopine lužine. Sadržaj ukupnih kiselina izraženih kao limunska kiselina (g/100 mL) računao se prema jednadžbi:

$$\text{Ukupne kiseline (g/100 mL)} = A \times k \times 100 / U$$

A – utrošak otopine natrijeve hidroksida (mL)

U – volumen ispitivanog uzorka (mL)

k – količina kiseline (g) koja odgovara 1 mL otopine natrijeve hidroksida (limunska kiselina = 0,0064)



Slika 7. Obojenje otopine kao rezultat točke ekvivalencije kod titracije za određivanje ukupnih kiselina

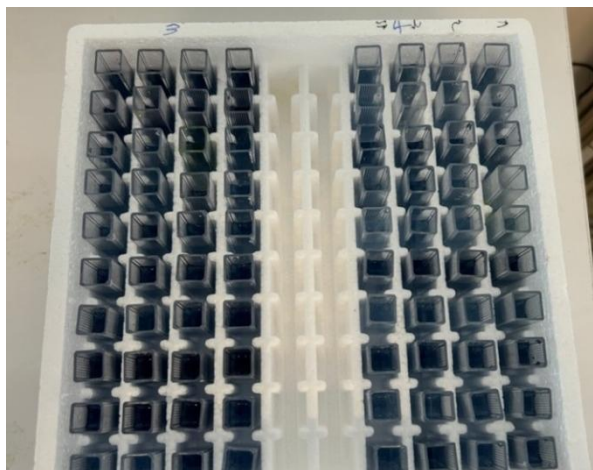
2.4 Određivanje ukupnih fenola Folin-Ciocalteu metodom

Reagensi

1. Folin-Ciocalteu reagens
2. Otopina natrijeva karbonata, $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20\%$

Postupak određivanja

Sadržaj ukupnih fenola u uzorcima određen je korištenjem spektrofotometrijske metode uz Folin-Ciocalteu reagens. Postupak je proveden tako da se u kivetu otpipetiralo 25 μL razrijeđenog uzorka, 1,975 mL destilirane vode i 125 μL Folin-Ciocalteu reagensa. Otopina je promiješana te je nakon jedne minute dodano 375 μL otopine natrijevog karbonata. Uzorci (slika 8) su odstajali 2 sata na sobnoj temperaturi u mraku, nakon čega im se izmjerila apsorbancija pri valnoj duljini od 765 nm. Sadržaj fenola izračunat je pomoću jednadžbe baždarnog pravca, a rezultati su izraženi u mg ekvivalenata galne kiseline (GAE) po litri soka.



Slika 8. Pripremljene otopine uzoraka za određivanje sadržaja ukupnih fenola

2.5 Određivanje ukupnih antocijana metodom bisulfitnog izbjeljivanja

Reagensi

1. Otopina klorovodične kiseline, $w(\text{HCl}) = 0,1\%$
2. Otopina klorovodične kiseline, $w(\text{HCl}) = 2\%$
3. Otopina natrijevog bisulfita, $w(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) = 15\%$

Postupak određivanja

Ukupni antocijani određeni su metodom bisulfitnog izbjeljivanja. U dvije kivete je otpipetirano po $90 \mu\text{L}$ uzorka, $90 \mu\text{L}$ $0,1\%$ klorovodične kiseline te $1,82 \text{ mL}$ 2% klorovodične kiseline. Potom je u jednu kivetu dodano $0,8 \text{ mL}$ natrijevog bisulfita a u drugu $0,8 \text{ mL}$ destilirane vode (slijepa proba). Kivete su ostavljene da stoje 20 minuta pri sobnoj temperaturi nakon čega im je izmjerena apsorbancija pri valnoj duljini od 520 nm . Sadržaj antocijana se izražava preko količine standarda (malvidin-3-glukozid) u miligramima po litri soka (mg/L) te je izračunat prema jednadžbi:

$$c \text{ (g/L)} = A/e \times M_w \times F$$

c - masena koncentracija pigmenta (g/L)

A - razlika apsorbancije slijepa probe i uzorka

e - molarna apsorbancija 1 M otopine malvidin-3-glukozida = $28,000$

M_w - molarna masa pigmenta (malvidina) = 529

F - faktor razrjeđenja = $30,8$

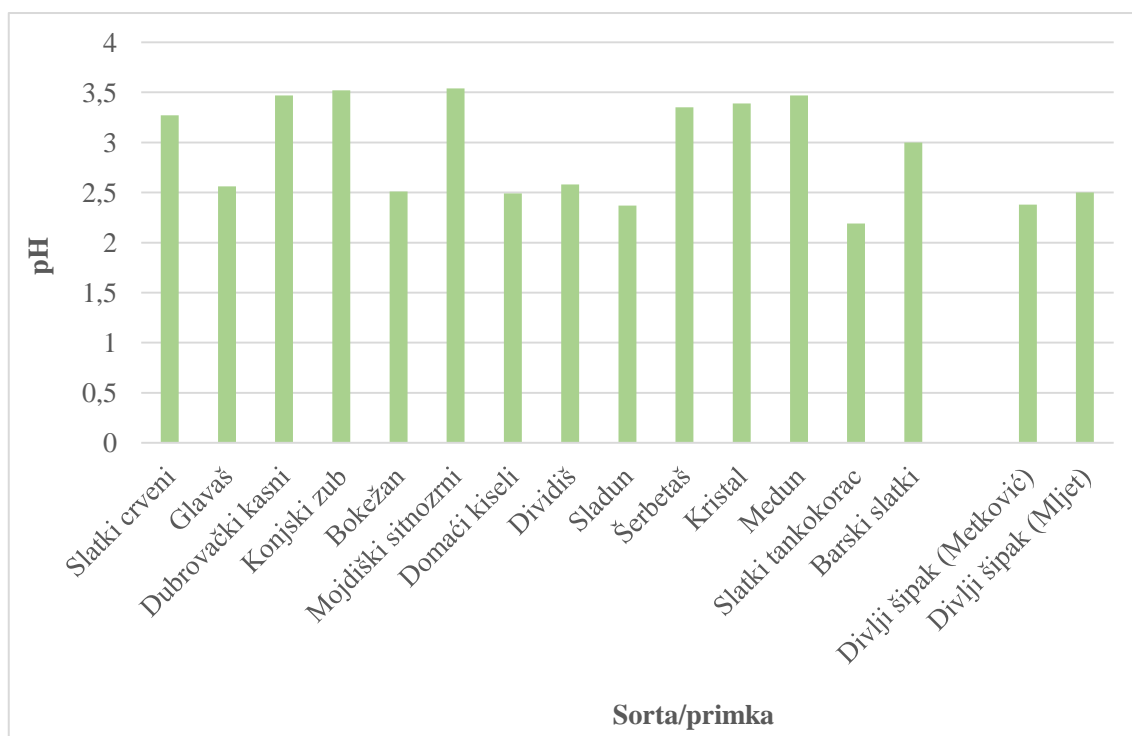
3 REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog završnog rada bio je odrediti pH vrijednost, ukupne kiseline, sadržaj ukupnih fenola i antocijana u ispitivanim uzorcima šipka. Također, cilj je bio i izračunati indeks zrelosti plodova temeljem omjera dobivenih vrijednosti za sadržaj ukupnih kiselina sokova i suhe tvari u njima. Uzorci plodova odnosno sokova šipka (njih ukupno 45) su prikupljeni u fazi pune zrelosti s nasada Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša s ciljem analize i usporedbe gore navedenih kemijskih parametara te kako bi se utvrdile njihove međusobne sortne razlike.

Za navedene uzorke različitih sorti šipka u daljnjem tekstu rasprave uočene su značajne razlike među dobivenim rezultatima ovog istraživanja i onih koje su objavili drugi autori. Razlike se mogu pripisati brojnim čimbenicima kao što su sorta, genetski čimbenici, okolišni uvjeti uzgoja (tlo, klimatski uvjeti, navodnjavanje), vrijeme branja i faza zrelosti ploda, korištenje različite metodologije, načina izražavanja rezultata (standarda) i uređaja kod određivanja pojedinog parametra, način pripreme, obrade i čuvanja uzoraka do analize, itd.^{21,39,41,44,45,47,57,65,70,74-79} Ipak, vrijednost ovog istraživanja je u tome što su svi navedeni čimbenici i njihov utjecaj na sastav i svojstva sokova ispitivanih uzoraka šipka svedeni na minimum obzirom da su svi korišteni uzorci šipka s kolekcijско eksperimentalnog nasada šipka smještenog na pokušalištu Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša gdje su uzgajani na istom lokalitetu i izloženi jednakim vanjskim čimbenicima, a za njihovu analizu su primijenjeni isti postupci i metode.

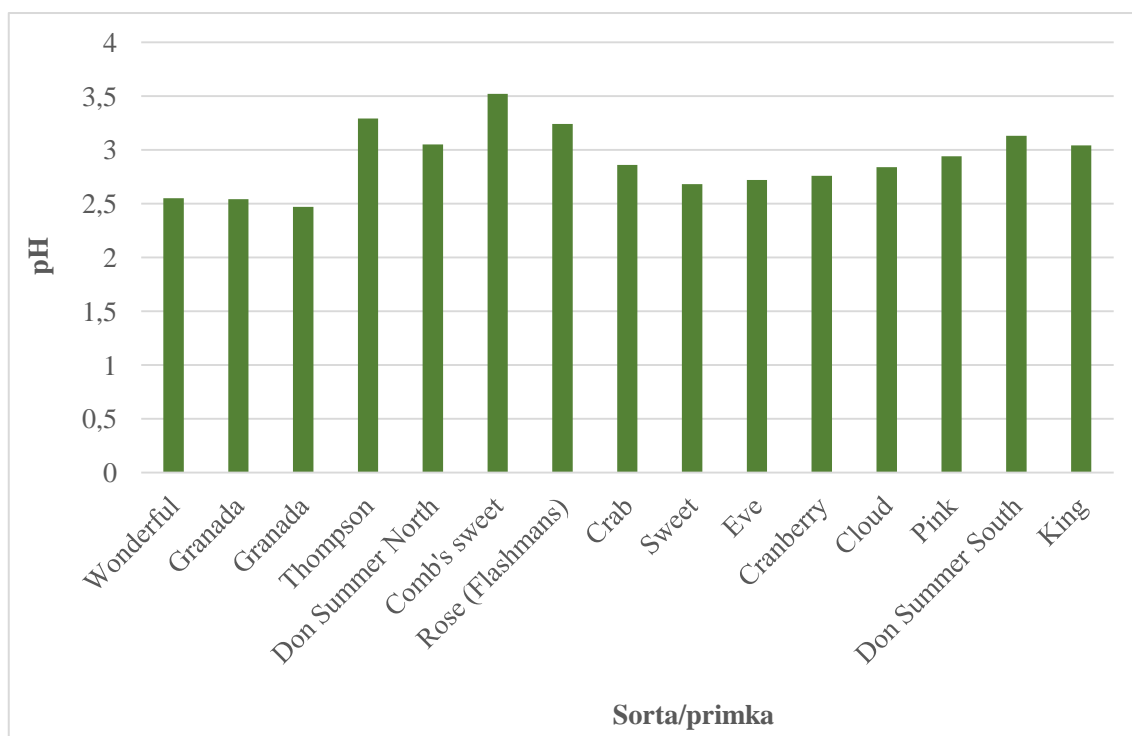
3.1 Rezultati određivanja pH vrijednosti

Iz grafičkog prikaza pH vrijednosti soka šipka kod 14 hrvatskih sorti (slika 9) i dva divlja kultivara vidljivo je da se pH vrijednosti kreću u rasponu od 2,19 do 3,54. Najniži pH izmjeren kod sorte „Slatki tankokorac“, dok je najviši pH izmjeren kod sorte „Mojdiški sitnozrni“. Od svih analiziranih sorti čak njih osam je imalo pH vrijednost jednaku ili iznad 3,0 („Slatki crveni“, „Dubrovački kasni“, „Konjski zub“, „Mojdiški sitnozrni“, „Šerbetaš“, „Kristal“, „Medun“, „Barski slatki“).



Slika 9. Rezultati određivanja pH vrijednosti u soku 14 hrvatskih sorti šipka i dva divlja kultivara

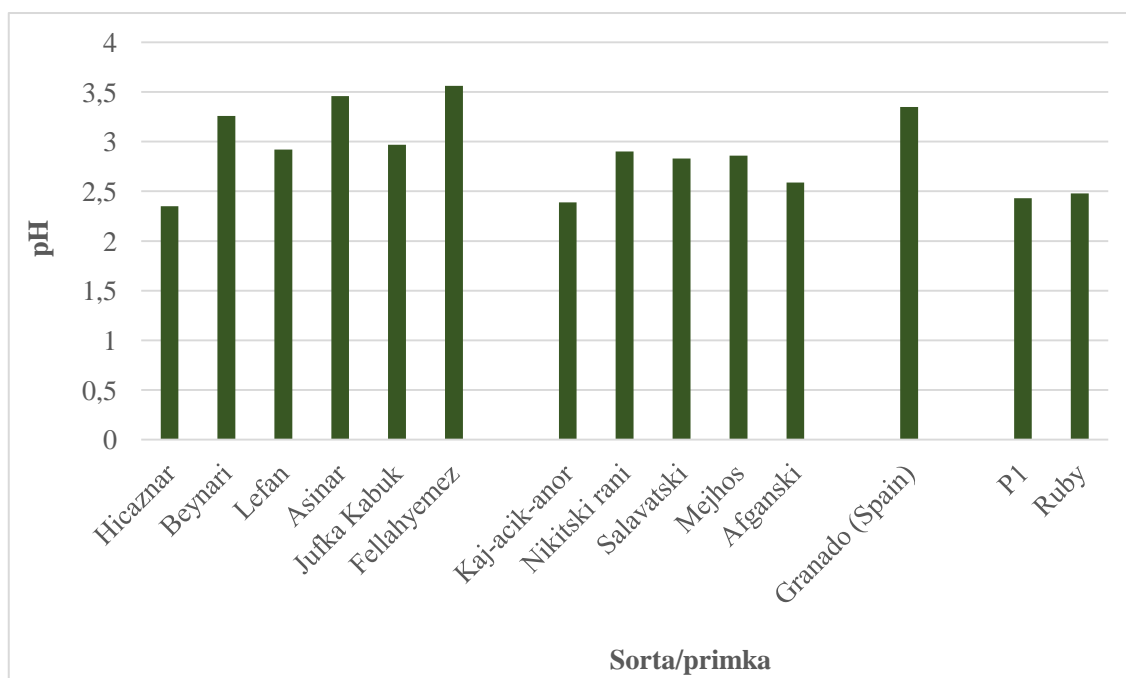
Prema istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁸⁰ u dolini rijeke Neretve (Metković), pH vrijednost sorte „Bokežan“ iznosila je 3,10, što je bila najniža izmjerena vrijednost, dok je najviša vrijednost zabilježena kod sorte „Kristal“ (4,03). Ostale vrijednosti su bile: „Barski slatki“ (3,50), „Dividiš“ (3,16), „Konjski zub“ (3,81), „Sladun“ (3,75) i „Šerbetaš“ (3,80). Uspoređujući rezultate možemo uočiti da su vrijednosti ovog istraživanja nešto niže za sve sorte osim za sortu „Konjski zub“. U drugom istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁷⁴, izmjerena pH vrijednost divljeg šipka iz Metkovića iznosila je 2,81, što je više u usporedbi s izmjerenom vrijednošću u ovom istraživanju. Ugarković i sur.⁷⁵ utvrdili su da je sorta „Glavaš“, čiji su uzorci ubrani u razmaku od jedne godine, imala pH 2,89 (2008.) i 2,86 (2009.), što je više nego li vrijednost izmjerena u ovom završnom radu. Díaz-Pérez i sur.⁷⁶ analizirali su hrvatske kultivare uzgojene na području Georgije u SAD-u, te su izvijestili da su pH vrijednosti hrvatskih sorti „Barski slatki“ i „Domaći kiseli“ iznosile 3,79 i 3,71 što je više u odnosu na vrijednosti dobivene u ovom istraživanju.



Slika 10. Rezultati određivanja pH vrijednosti u soku američkih sorti šipka

Na slici 10 prikazani su rezultati određivanja pH soka 15 američkih sorti šipka kod kojih su se pH vrijednosti kretale u rasponu od 2,47 do 3,52. Najniža pH vrijednost izmjerena je kod sorte „Granada“, a najviša kod sorte „Comb’s sweet“. Iz rezultata je vidljivo da preko 90% sokova ispitivanih američkih sorti ima pH iznad 2,5.

Prema Díaz-Pérez i sur.⁷⁶, američki kultivari imali su pH vrijednost u rasponu od 2,86 do 4,52. Neke pH vrijednosti američkih kultivara koje navodi ova grupa istraživača su: „Don Summer North“ (3,52), „Cloud“ (3,84), „Crab“ (3,45), „Cranberry“ (3,36), „Don Summer South“ (3,75), „Eve“ (3,27), „Rose (Flashmans)“ (3,70), „Granada“ (3,53), „King“ (3,70), „Pink“ (3,55), „Sweet“ (3,56), „Thomson“ (3,62) te „Wonderful“ (3,78). Uspoređujući sorte koje su obuhvaćene u oba istraživanja, vidljivo je da su pH vrijednosti u ovom istraživanju znatno niže od onih koju su objavili Díaz-Pérez i sur.⁷⁶



Slika 11. Rezultati određivanja pH vrijednosti u soku ostalih sorti šipka

Određivanjem pH vrijednosti soka šipka obuhvaćene su i turske sorte („Hicaznar“, „Beynari“, „Lefan“, „Asinar“, „Jufka Kabuk“, „Fellahyemez“), sorte porijeklom s područja današnje Rusije („Kaj-acik-anor“, „Nikitski rani“, „Salavatski“, „Mejhos“, „Afganski“), jedna španjolska sorta („Granado“) i dvije sorte nepoznatog porijekla („P1“, „Ruby“) (slika 11).

Među turskim sortama, sorta „Fellahyemez“ ima najviši pH (3,56), dok sorta „Hicaznar“ ima najnižu pH vrijednost (2,35). Cam i sur.⁸¹ su ispitivali sok šipka dobiven od deset različitih kultivara uzgajanih u Turskoj i utvrđeno je da se pH vrijednosti kreću od 2,82 do 3,85. Poyrazoğlu i sur.⁵⁷ pokazali su da je među 13 ispitivanih kultivara uzgajanih u Turskoj pH vrijednost iznosila od 3,29 do 3,93, dok su Özgen i sur.⁷⁷ istražili šest kultivara šipka uzgojenih u mediteranskoj regiji Turske i njihova pH vrijednost se kretala od 2,98 do 3,68.

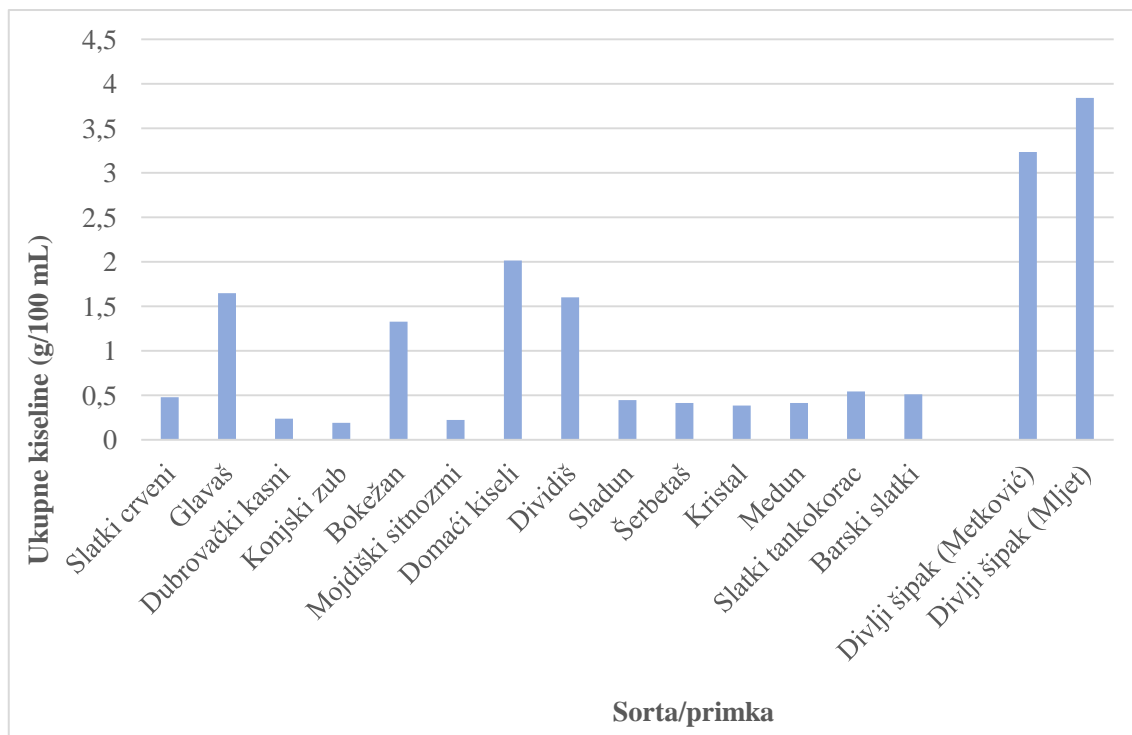
Od sorti s područja današnje Rusije, sorta „Nikitski rani“ ima najviši pH (2,9), a sorta „Kaj-acik-anor“ najniži. Díaz-Pérez i sur.⁷⁶ ispitali su sorte „Afganski“, „Kaj-acik-anor“, „Mejhos“, „Nikitski rani“ i „Salavatski“ kod kojih su se pH vrijednosti kretale od 3,15 do 3,47, pri čemu je najnižu vrijednost imala sorta „Salavatski“, a najvišu sorta „Nikitski rani“ što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja u kojem je izmjerena vrijednost ipak malo niža.

Španjolska sorta „Granado“ ima pH 3,35, dok su pH vrijednost sorti „P1“ i „Ruby“ 2,4 i 2,5. Fernandes i sur.⁷⁸ su analizirali devet kultivara šipka uzgojenih u Španjolskoj te je utvrđeno da se pH vrijednost kreće u rasponu od 2,56 do 4,31, dok je u studiji Mena i sur.⁷⁹ ta vrijednost varirala od 3,6 do 4,0. U istraživanju koje su proveli Fernandes i sur.⁷⁸ navedeno je da faktori kao što su vapnenačko tlo, način navodnjavanja i berba šipka u visokoj fazi zrelosti utječu na vrijednosti pH. Vrijednosti dobivene u ovom završnom radu se nalaze unutar raspona vrijednosti navedenih istraživanja.

Pri usporedbi sorti šipka iz Hrvatske, Sjedinjenih Američkih Država i drugih regija, utvrđeno je da se pH vrijednost sokova kreću unutar sličnog raspona (od 2,0 do 3,6).

3.2 Rezultati određivanja ukupnih kiselina

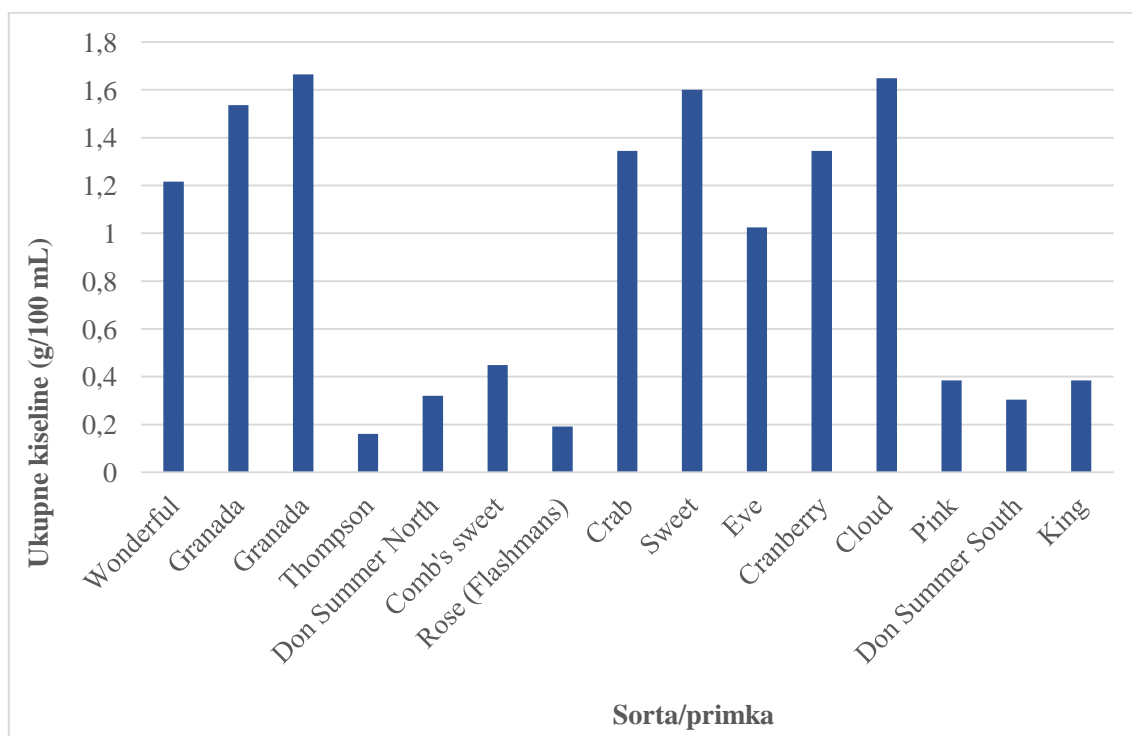
Na slici 12 prikazani su rezultati ukupne kiselosti uzoraka soka hrvatskih sorti šipka, te je zabilježen raspon sadržaja ukupnih kiselina od 0,192 do 2,016 g/100 mL. Kod divljeg šipka iz Metkovića i Mljetu sadržaj ukupnih kiselina iznosio je preko 3 g/100 mL (Metković – 3,24 g/100 mL; Mljet – 3,84 g/100 mL). Od ostalih hrvatskih sorti, najniži sadržaj kiselina zabilježena je kod sorte „Konjski zub“ (0,19 g/100 mL), dok je najviši zabilježen kod sorte „Domaći kiseli“ (2,02 g/100 mL). Osim sorte „Konjski zub“, sorte „Slatki crveni“, „Dubrovački kasni“, „Mojdiški sitnozrni“, „Sladun“, „Šerbetaš“, „Kristal“ i „Medun“ imaju sadržaj ukupnih kiselina niži od 0,5 g/100 mL.



Slika 12. Rezultati određivanja ukupnih kiselina (g/100 mL) u soku 14 hrvatskih sorti šipka i dva divlja kultivara

Radunić i sur.⁸⁰ su određivali sadržaj ukupnih kiselina u različitim sortama šipka s područja doline Neretve. Rezultati su izraženi u % limunske kiseline. Kao rezultat, sorta „Barski slatki“ sadrži 0,59% ukupnih kiselina, „Dividiš“ 1,14%, „Bokežan“ 1,52%, „Kristal“ 0,72%, „Konjski zub“ 0,37%, „Sladun“ 0,2% te sorta „Šerbetaš“ 0,46%. Od navedenih sorti, sve sorte osim „Dividiš“ i „Sladun“ imaju viši sadržaj ukupnih kiselina u odnosu na rezultate dobivene u ovom istraživanju. Kod drugog istraživanja koje su proveli također Radunić i sur.⁷⁴, svi dobiveni rezultati se poklapaju s prethodnim istraživanjem osim kod sorte „Sladun“ čija vrijednost ukupnih kiselina iznosi 0,43%, što je približno vrijednosti ovog istraživanja. U istom istraživanju naveden je i podatak za divlji šipak prikupljen na području Metkovića te je njegova kiselost iznosila 2,16%, što je izrazito visoko u odnosu na vrijednosti dobivene za ostale sorte, međutim u skladu s ovim istraživanjem. Kao dio projekta “Croatia Agriculture Research and Educational Exchange” (Razmjena istraživanja i obrazovanja u poljoprivredi između SAD i Hrvatske), Radunić i sur.²¹ su osim već izdvojenih sorti u prethodnim studijima u okviru navedenog projekta analizirali kemijski sastav 17 uzoraka šipka u Republici Hrvatskoj. Među njima se izdvajaju sorte „Dubrovački kasni“

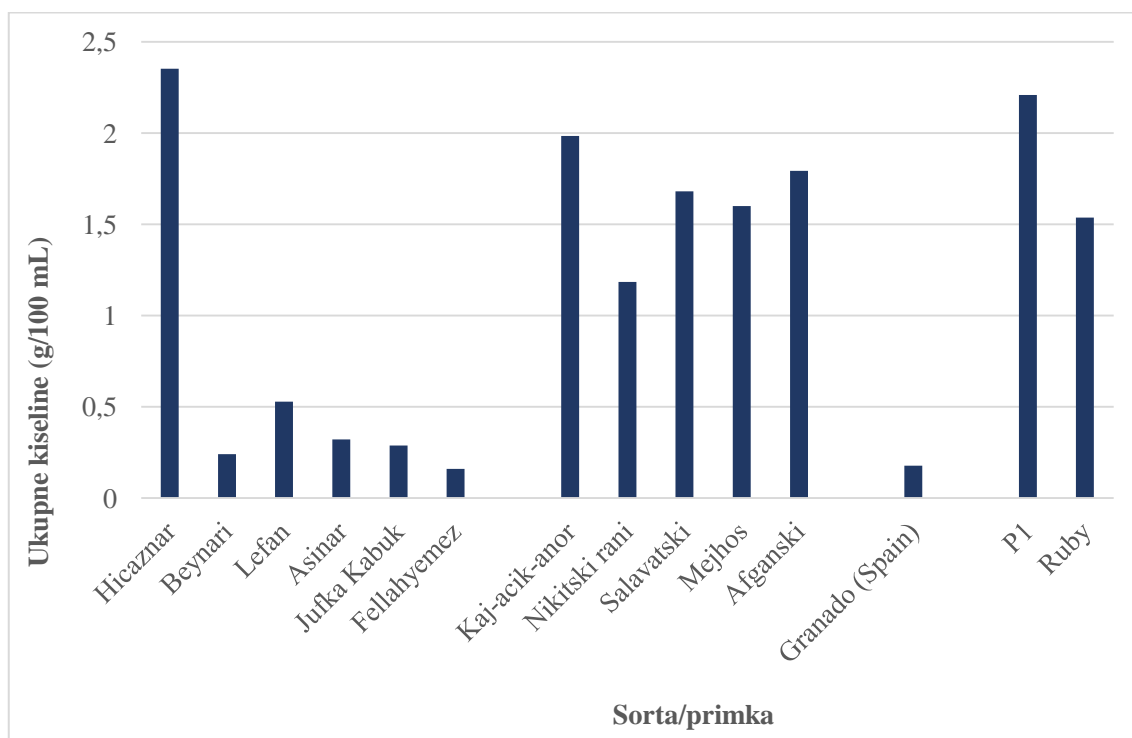
kod kojeg su ukupne kiseline iznosile 0,43%, zatim sorta „Glavaš“ s prosječno 1,4% kiseline, „Medun“ 0,4%, „Mojdiški sitnozrni“ 0,54%, „Slatki crveni“ 0,35%, te sorta „Slatki tankokorac“ s 0,5% kiseline. Opet se izdvaja uzorak divljeg šipka na području Metkovića s najvišom vrijednosti ukupnih kiselina od 2,79%. Vrijednosti sorti „Medun“ i „Slatki tankokorac“ se podudaraju s vrijednostima ovog istraživanja dok su ostale vrijednosti ili niže ili više u odnosu na dobivene rezultate. Díaz-Pérez i sur.⁷⁶ utvrdili su da je sadržaj ukupnih kiselina hrvatskih sorti „Barski slatki“ i „Domaći kiseli“ uzgojenih na području Georgije (SAD), iznosila 0,59 i 1,30% jabučne kiseline. Raspon sadržaja ukupnih kiselina između ove dvije sorte je poprilično velik što je vidljivo i iz rezultata ove studije.



Slika 13. Rezultati određivanja ukupnih kiselina (g/100 mL) u soku američkih sorti šipka

Raspon sadržaja kiselina kod 15 američkih sorti kreće se od 0,1 do 1,7 g/100 mL. Iz grafičkog prikaza (slika 13) vidimo da sorta „Granada“ ima najviši sadržaj kiselina (1,66 g/100 mL), dok sorta „Thompson“ ima najniži (0,16 g/100 mL). Kod osam sorata („Wonderful“, „Granada“, „Granada 2“, „Crab“, „Sweet“, „Eve“,

„Cranberry“, „Cloud“) izmjereni sadržaj kiselina bio je iznad 1 g/100 mL, dok su preostale sorte („Thompson“, „Don Summer North“, „Comb’s sweet“, „Rose (Flashmans)“, „Pink“, „Don Summer South“, „King“) imale sadržaj kiselina ispod 0,5 g/100 mL. U istraživanju koje su proveli Díaz-Pérez i sur.⁷⁶, izmjerena su ukupne kiseline u američkim sortama, i to: „Granada“ (2,11%), „Wonderful“ (1,23%), „Crab“ (2,60%), „Cranberry“ (1,80%), „Eve“ (1,64%), „Cloud“ (0,56%), „Thomson“ (1,10%). Najniža vrijednost izmjerena je kod sorte „Rose (Flashmans)“ (0,50%). Strane sorte uzgojene u mediteranskom dijelu Republike Hrvatske ispitivali su Radunić i sur.⁸², pri čemu su utvrdili da američke sorte „Granada“ i „Wonderful“ imaju ukupne kiseline 1,85 i 1,62%, pri čemu „Granada“ pokazuje veću kiselost u odnosu na sortu „Wonderful“, što odgovara i rezultatima naše studije.



Slika 14. Rezultati određivanja ukupnih kiselina (g/100 mL) u soku ostalih sorti šipka

Rezultati određivanja ukupnih kiselina u soku ostalih sorti šipka prikazani su na slici 14. Raspon kiselina kod turskih sorti kreće se od 0,16-2,35 g/100 mL. Najviši sadržaj ima sorta „Hicaznar“, dok najniži sadržaj kiselina ima sorta „Fellahyemez“.

Cam i sur.⁸¹ ispitivali su različite turske sorte i utvrdili da sadržaj ukupnih kiselina u prosjeku iznosi od 0,23 do 2,58 g/100 g soka. U drugom istraživanju šest turskih kultivara udio ukupnih kiselina u soku šipka je iznosio od 0,5 do 3,8%.⁷⁷ U istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁸² pokazalo se da turska sorta „Hicaznar“ ima najviši sadržaj kiselina (2,08%), višu od vrijednosti izmjerene kod sorti „Granada“ i „Wonderful“, i nešto nižu u odnosu na našu izmjerenu vrijednost.

Od sorti koje potječu s područja današnje Rusije, najviši sadržaj kiselina ima sorta „Kaj-acik-anor“ (1,98 g/100 mL), a najniži sorta „Nikitski rani“ (1,18 g/100 mL). Díaz-Pérez i sur.⁷⁶ utvrdili su da se vrijednost ruskih sorti „Afganski“, „Kaj-acik-anor“, „Nikitski rani“, „Mejhos“ i „Salavatski“ se kreće u rasponu od 1,20 do 3,63%. Kod sorte „Kaj-acik-anor“ izmjerena je najviši sadržaj kiselina što je u skladu s našim rezultatima. Također, podudaranje možemo vidjeti i kod sorte „Nikitski rani“ kod koje je izmjerena najniža vrijednost.

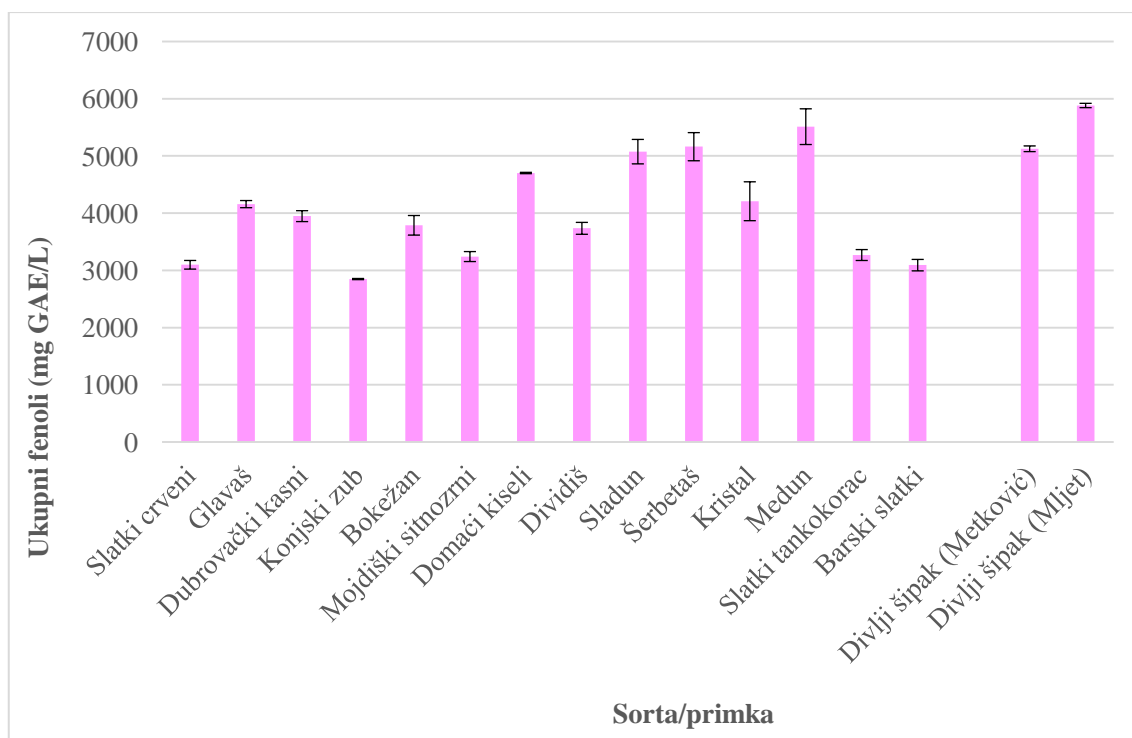
Španjolska sorta „Granado“ ima izrazito nizak udio kiselina i iznosi 0,18 g/100 mL. Prema istraživanju koje su proveli Melgarejo-Sánchez i sur.⁸³, ukupne kiseline kod šest sorti prikupljenih na području jugoistočne Španjolske bila su u rasponu od 2,12 do 12,44 g/L. Španjolska sorta koja je uključena u ovo istraživanje ima neznatno nižu vrijednost u odnosu na najnižu vrijednost koju su dobili Melgarejo-Sánchez i sur.⁸³ Fernandes i sur.⁷⁸ analizirali su devet kultivara uzgojenih u Španjolskoj i utvrdili su da se udio ukupnih kiselina kreće u rasponu od 0,28 do 2,68%, što je više od naše izmjerene vrijednosti.

Ukupni sadržaj kiselina kod sorte P1, iznosio je 2,21 g/mL, dok je kod sorte Ruby izmjerena vrijednost 1,54 g/mL, što ove sorte svrstava u skupinu kiselih odnosno slatko kiselih sorata.

3.3 Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenola

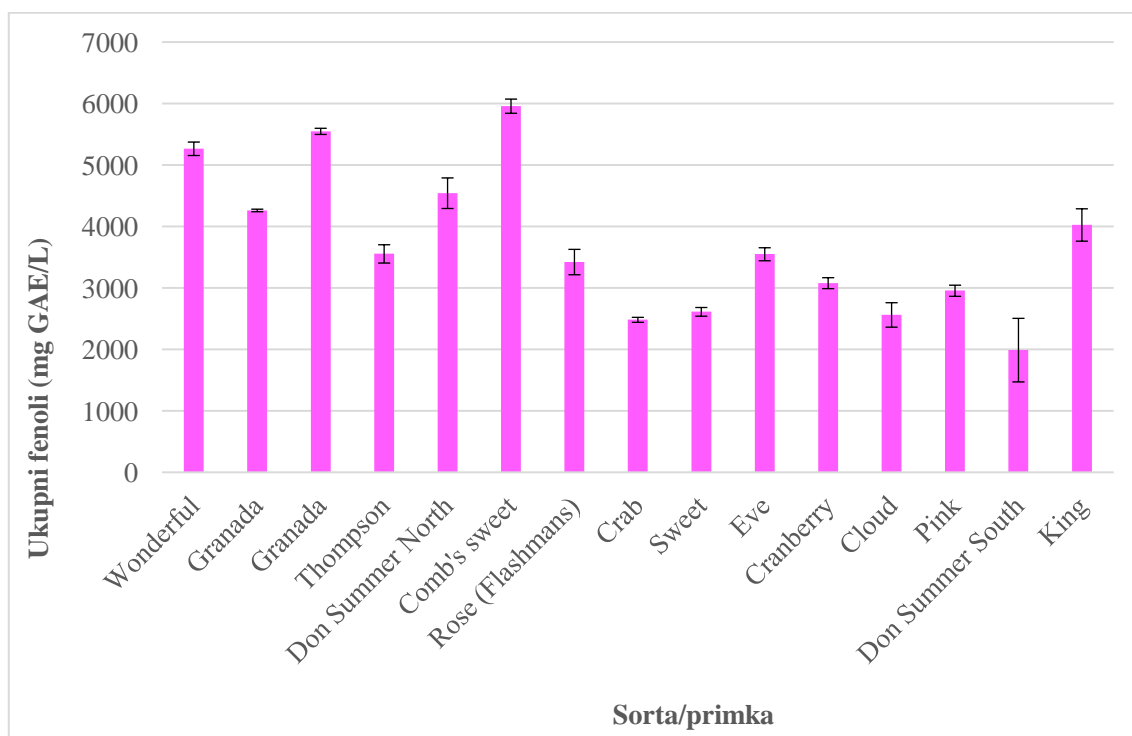
Sadržaj ukupnih fenola (UF) soka šipka određen je Folin-Ciocalteu metodom. Iz grafičkog prikaza (slika 15) vidljivo je da je divlji šipak s otoka Mljeta imao najviši udio UF (5882 mg GAE/L), dok je najniži udio određen u sorti „Konjski zub“ (2849 mg GAE/L) što je skoro dva puta niža vrijednost u odnosu na šipak s Mljeta.

Uz divlji šipak s Mljeta, sorte „Sladun“, „Šerbetaš“, „Medun“ te divlji šipak iz Metkovića imaju koncentraciju ukupnih fenola višu od 5000 mg GAE/L. Također, uz sortu „Konjski zub“, niska koncentracija fenola zabilježena je kod sorti „Slatki crveni“, „Mojdiški sitnozrni“, „Slatki tankokorac“ i „Barski slatki“ (3092-3269 mg GAE/L).



Slika 15. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenola (mg GAE/L) u soku 14 hrvatskih sorti šipka i dva divlja kultivara

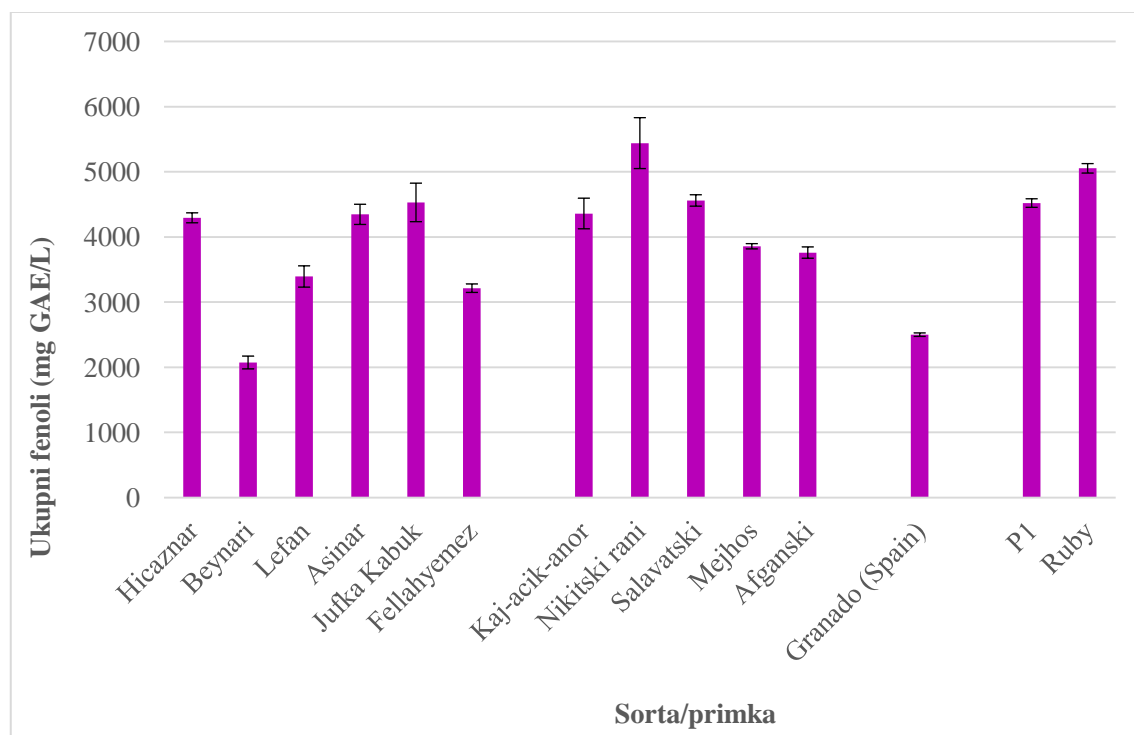
U istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁷⁴, određen je sadržaj ukupnih fenola kultivara uzgojenih u Hrvatskoj, te su pokazali kako se količina ukupnih fenola značajno razlikovala među sortama. Najniži sadržaj UF zabilježen je kod sorte „Dividiš“ (1986 mg GAE/L). Sok sorte „Barski slatki“ sadrže prosječno 2603 mg GAE/L fenolnih spojeva, „Konjski zub“ 2443 mg GAE/L, „Sladun“ 2372 mg GAE/L, „Šerbetaš“ 2852 mg GAE/L dok divlji šipak prikupljen na području Metkovića sadrži prosječno 2261 mg GAE/L ukupnih fenola. Vidljivo je da su vrijednosti ovog istraživanja znatno više u odnosu na rezultate koje su dobili Radunić i sur.⁷⁴ Kod hrvatskih sorti „Barski slatki“ i „Domaći kiseli“ koje su analizirali Díaz-Pérez i sur.⁷⁶, izmjerene su nešto niže vrijednosti ukupnih fenola (989 i 1102 mg GAE/L).



Slika 16. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenola (mg GAE/L) u soku američkih sorti šipka

Određivanjem ukupnih fenola soka američkih sorti šipka (slika 16), utvrđeno je da sorta „Comb’s sweet“ ima najviši udio UF (5959 mg GAE/L), dok je najniža vrijednost zabilježena kod sorte „Don Summer South“ (1989 mg GAE/L). Uz sortu „Comb’s sweet“, sorte „Wonderful“ (5266 mg GAE/L) i „Granada“ (5549 mg GAE/L) također imaju koncentraciju fenola višu od 5000 mg GAE/L, dok sorte „Crab“,

„Sweet“, „Cloud“ i „Pink“ imaju vrijednost UF nižu od 3000 mg GAE/L (2482-2956 mg GAE/L). Prema istraživanju koje su proveli Díaz-Pérez i sur.⁷⁶, sorta „Wonderful“ imala je najviši sadržaj fenola (2468 mg GAE/L), dok su Mena i sur.⁷⁹ izmjerili raspon od 2068 do 4500 mg GAE/L za istu sortu.



Slika 17. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenola (mg GAE/L) u soku ostalih sorti šipka

Iz dobivenih rezultata za ostale sorte (slika 17), vidljivo je da turska sorta „Beynari“ ima najniži udio UF (2072 mg GAE/L), dok sorta „Nikitski rani“ s područja Rusije ima najviši sadržaj ukupnih fenola (5439 mg GAE/L). Sorta „Ruby“ zauzima drugo mjesto prema ukupnom sadržaju fenola (5052 mg GAE/L). Analizirajući turske sorte vidimo da se raspon UF kreće od 2000-5000 mg GAE/L. Najvišu vrijednost ukupnih fenola ima sorta „Jufka Kabuk“ (4529 mg GAE/L), a najnižu sorta „Beynari“. Budak⁸⁴ je utvrdio da je ukupan sadržaj fenola turskih sorti „Hicaznar“ i „Beynari“ bio 2472 i 1765 mg GAE/L, što je niže u odnosu na rezultate ovog istraživanja. Prema istraživanju Gözlekçi i sur.⁸⁵, sok šipka sorte „Lefan“ sadrži 1551,5 mg GAE/L ukupnih fenola, dok sorta „Asinar“ sadrži 1307,3 mg GAE/L, što je poprilično niža vrijednost u

usporedbi s vrijednostima dobivenim u ovom istraživanju. Özgen i sur.⁷⁷ utvrdili su da je sadržaj ukupnih fenola među šest različitih kultivara iz Turske iznosio u prosjeku od 1245 do 2076 mg GAE/L. U svom istraživanju, Radunić i sur.⁸² utvrdili su da turska sorta „Hicaznar“ ima najviši sadržaj ukupnih fenola (906,6 mg/100 g s.tv.), dok sorte „Granada“ i „Wonderful“ imaju nešto nižu količinu UF što se ne podudara sa rezultatima naše studije.

Kod sorti šipka koje su zastupljene na području današnje Rusije sadržaj UF se kreće od 3700-5500 mg GAE/L, pri čemu sorta „Nikitski rani“ zauzima vodeću poziciju s najvišim sadržajem fenola, dok sorta „Afganski“ ima najnižu koncentraciju fenola (3759 mg GAE/L). Prema Díaz-Pérez i sur.⁷⁶, ukupni fenoli ruskih sorti („Afganski“, „Kaj-acik-anor“, „Mejhos“, „Nikitski rani“ i „Salavatski“) kreću se u rasponu od 636 do 1998 mg GAE/L i te vrijednosti su dosta niže u odnosu na rezultate ove studije. Najniža vrijednost zabilježena je kod sorte „Nikitski rani“, dok je najviša vrijednost zabilježena kod sorte „Kaj-acik-anor“.

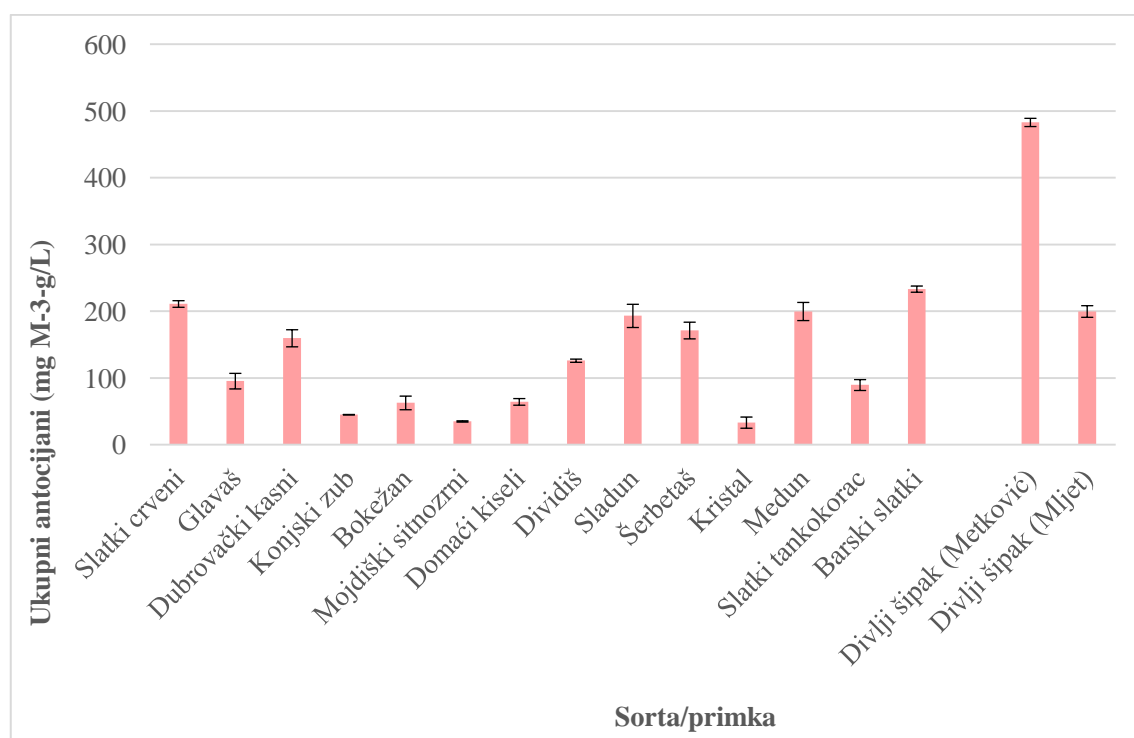
Sorta „Granado“ iz Španjolske jedna je od dvije sorte s najnižim sadržajem UF (2499 mg GAE/L), dok sorte „P1“ i „Ruby“ imaju približno jednaku vrijednost UF kao većina turskih i ruskih sorti. Prema istraživanju koje su proveli Mena i sur.⁷⁹, sadržaj ukupnih fenola različitih kultivara iz Španjolske iznosio je u prosjeku od 1500 do 2342 mg GAE/L, što je niže u odnosu na našu izmjerenu vrijednost.

Ovi podaci ukazuju na značajne razlike u sadržaju ukupnih fenola među sortama iz različitih regija. Hrvatske i američke sorte, te sorte koje se nalaze na području današnje Rusije pokazuju vrlo visoke vrijednosti fenola. Tim kultivarima se može približiti i „Ruby“, sorta nepoznatog porijekla.

3.4 Rezultati određivanja sadržaja ukupnih antocijana

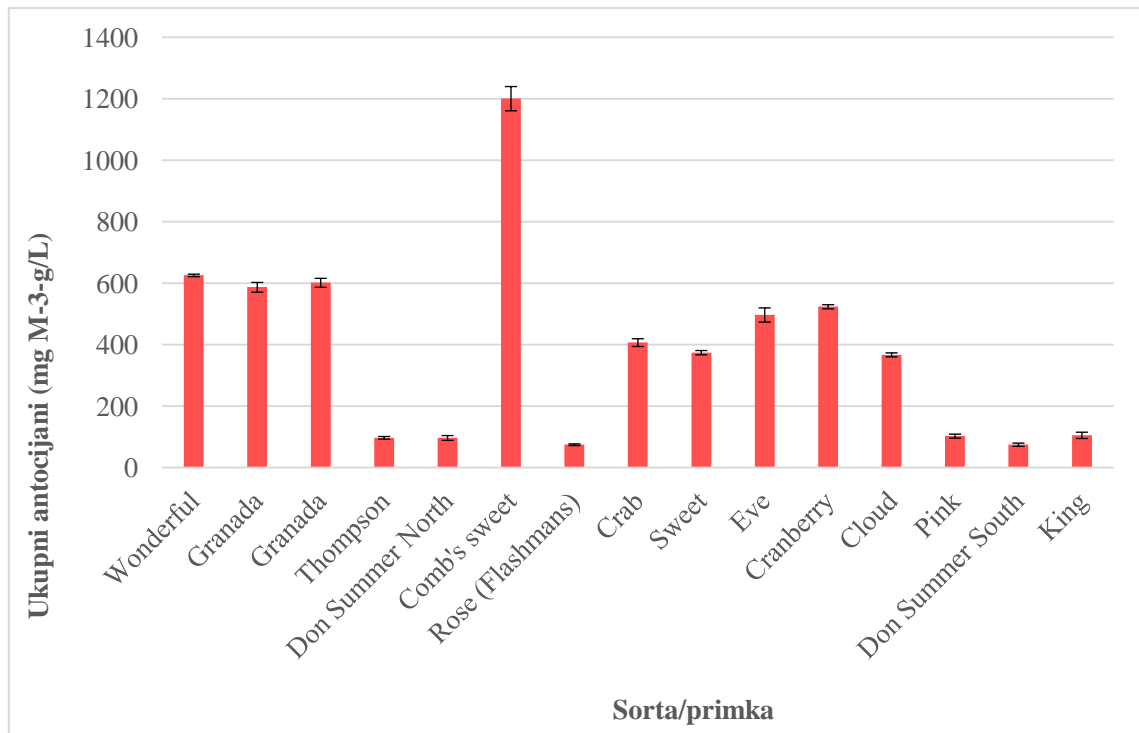
Određivanjem antocijana metodom bisulfitnog izbjeljivanja (slika 18), utvrđeno je da divlji šipak koji je pronađen u Metkoviću ima najviši sadržaj antocijana s vrijednosti od 483 mg M-3-g/L. Uspoređujući tu sortu sa ostalim hrvatskim sortama, vidljivo je da sadržaj antocijana dva ili više puta viši u odnosu na sorte i divlji šipak s otoka Mljeta.

Najniža vrijednost antocijana zabilježena je kod sorte „Kristal“ (33 mg M-3-g/L), a slične vrijednosti su zapažene kod sorti „Konjski zub“ (45 mg M-3-g/L) i „Mojdiški sitnozrni“ (35 mg M-3-g/L). Sorte „Slatki crveni“, „Sladun“, „Medun“, „Barski slatki“ i divlji šipak s Mljeta imaju sadržaj antocijana blizu 200 mg M-3-g/L, od kojih je „Barski slatki“ na vodećoj poziciji sa koncentracijom antocijana od 233 mg M-3-g/L.



Slika 18. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih antocijana (mg M-3-g/L) u soku 14 hrvatskih sorti šipka i dva divlja kultivara

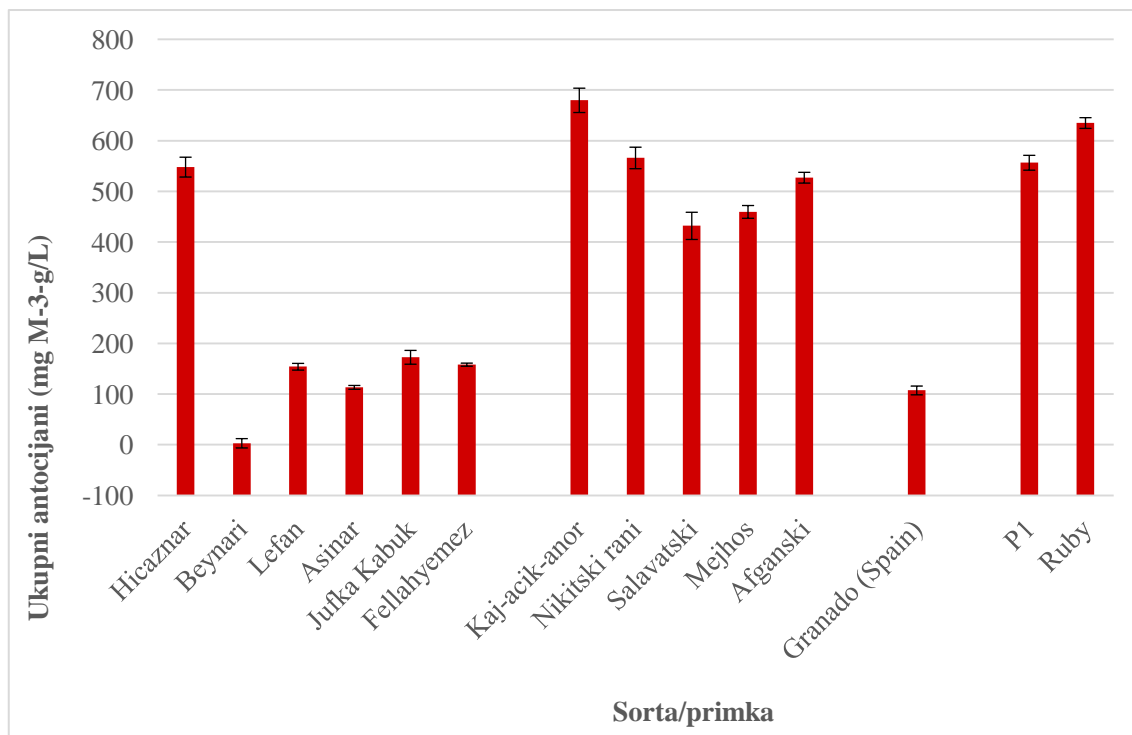
Prema istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁸⁶, sorta „Dividiš“ imala je najnižu vrijednost ukupnih antocijana dok su sorte „Barski slatki“ i „Šerbetaš“ bile među sortama s visokim sadržajem antocijana. U drugom istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁷⁴ ispitivana su fizikalna i kemijska svojstva sedam kultivara i jednog divljeg šipka iz Hrvatske te je ukupan sadržaj antocijana varirao između 2,08 i 45,84 mg cijanidin-3-glukozida, (Cy-3-g)/100 g. Najviša vrijednost zabilježena je kod sorte „Šerbetaš“, dok je sorta „Dividiš“ imala najniži sadržaj antocijana.



Slika 19. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih antocijana (mg M-3-g/L) u soku američkih sorti šipka

Iz grafičkog prikaza (slika 19) gdje je prikazano 15 američkih sorti, vidljivo je da sorta „Comb’s sweet“ ima najviši (1201 mg M-3-g/L), dok sorta „Rose (Flashmans)“ ima najniži sadržaj antocijana (74 mg M-3-g/L), što je 16 puta manje od sadržaja kod sorte „Comb’s sweet“. To nam ukazuje da postoji značajna raznolikost u obojenosti američkih sorti šipka. Niži sadržaj ukupnih antocijana zabilježen je i kod sorte „Don Summer South“ (75 mg M-3-g/L) te sorata „Thompson“, „Don Summer North“, „Pink“ i „King“ (97-105 mg M-3-g/L). Osim „Comb’s sweet“, samo „Wonderful“ i „Granada“ imaju sadržaj antocijana iznad 600 mg M-3-g/L.

Díaz-Pérez i sur.⁷⁶ su u svom istraživanju pokazali da od svih ispitivanih sorti najvišu vrijednost antocijana ima sorta „Wonderful“. U istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁸⁷ pokazalo se da se sorte „Granada“ i „Wonderful“ ističu među ostalim sortama zbog visokog sadržaja antocijana što je u skladu i s rezultatima ovog istraživanja.



Slika 20. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih antocijana (mg M-3-g/L) u soku ostalih sorti šipka

Od turskih sorti (slika 20), „Hicaznar“ ima najviši sadržaj antocijana (548 mg M-3-g/L), a „Beynari“ najniži i gotovo zanemariv (3 mg M-3-g/L). Sadržaj antocijana ostalih turskih sorti („Lefan“, „Asinar“, „Jufka Kabuk“ i „Fellahyemez“) kreće se u rasponu od 100-200 mg M-3-g/L. Özgen i sur.⁷⁷ ispitivali su sok šipka šest kultivara iz Turske i utvrdili su da je ukupan sadržaj antocijana varirao od 6,1 do 219,0 mg Cy-3-g/L. Prema istraživanju, koje su proveli Radunić i sur.⁸⁷, najvišu količinu antocijana imala je sorta „Hicaznar“ što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja.

Uspoređujući sorte sa područja današnje Rusije, „Kaj-acik-anor“ ima najviši sadržaj antocijana (680 mg M-3-g/L), a „Salavatski“ najniži (432 mg M-3-g/L). Díaz-Pérez i sur.⁷⁶ utvrdili su da je najviša vrijednost antocijana zabilježena kod sorte „Salavatski“ što se je u suprotnosti s rezultatima ove studije.

Španjolska sorta „Granado“ ima koncentraciju antocijana od 107 mg M-3-g/L. Mena i sur.⁷⁹ su uspoređivali španjolske sorte sa sortom „Wonderful“. Vrijednost antocijana španjolskih sorti bila je u rasponu od 34,2 do 303,9 mg Cy-3-g/L, dok je sorta „Wonderful“ imala najveću količinu (od 287,2 do 1074,6 mg Cy-3-g/L).

U istraživanju koje su proveli Vegara i sur.⁸⁸, određen je ukupan sadržaj antocijana u soku šipka španjolske sorte te je varirao od 62,43 do 276 mg Cy-3-g/L.

Sorte nepoznatog porijekla, „P1“ i „Ruby“, također pokazuju izrazito visoki sadržaj antocijana, 557 mg M-3-g/L i 635 mg M-3-g/L, te sve ruske sorte, dvije nepoznate sorte i turska sorta „Hicaznar“ imaju vrijednost antocijana iznad 400 mg M-3-g/L.

3.5 Rezultati određivanja indeksa zrelosti

Vrijednosti suhe tvari izmjerene od strane kolega s Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša, dobiveni rezultati sadržaja ukupnih kiselina te izračunate vrijednosti indeksa zrelosti prikazani su u Tablici 3. Od svih ispitivanih uzoraka najvišu vrijednost suhe tvari pokazao je divlji šipak sa područja Metkovića (17,87 °Brix), dok je najniža vrijednost izmjerena kod sorte „Mojdiški sitnozrni“ (12,87 °Brix). Osim divljeg šipka iz Metkovića, visoki sadržaj suhe tvari zabilježen je kod sorti „Kaj-acik-anor“ (17,0 °Brix), „Nikitski rani“ (17,13 °Brix), „Salavatski“ (17,4 °Brix) i „Mejhos“ (17,47 °Brix). Indeks zrelosti istraživanih sokova varirao je od 3,99 (divlji šipak – Mljet) do 102,5 („Thompson“).

Tablica 3. Suha tvar (TSS), ukupne kiseline (TA) i indeks zrelosti (TSS/TA) za istraživane uzorke soka šipka

Red. broj	Naziv sorte	Suha tvar (TSS, °Brix)	Ukupne kiseline (TA, g/100 mL)	Indeks zrelosti (TSS/TA)
1	„Slatki crveni“	15,7	0,48	32,71
2	„Glavaš“	15,03	1,648	9,12
3	„Dubrovački kasni“	15,2	0,24	63,33
4	„Konjski zub“	15,8	0,192	82,29
5	„Bokežan“	15,13	1,328	11,4
6	„Mojdiški sitnozrni“	12,87	0,224	57,44

7	„Domaći kiseli“	15,87	2,016	7,87
8	„Dividiš“	15,27	1,6	9,54
9	„Sladun“	15,7	0,448	35,04
10	„Šerbetaš“	14,87	0,416	35,73
11	„Kristal“	14,9	0,384	38,8
12	„Medun“	15,83	0,416	38,06
13	„Slatki tankokorac“	14,57	0,544	26,78
14	„Barski slatki“	15,23	0,512	29,75
15	„Divlji šipak (Metković)“	17,87	3,235	5,52
16	„Divlji šipak (Mljet)“	15,33	3,84	3,99
17	„Wonderful“	16,4	1,216	13,49
18	„Granada“	14,7	1,536	9,57
19	„Granada“	16,53	1,664	9,94
20	„Thompson“	16,4	0,16	102,5
21	„Don Summer North“	15,4	0,32	48,13
22	„Comb’s sweet“	16,7	0,448	37,28
23	„Rose (Flashmans)“	16,23	0,192	84,55
24	„Crab“	16,97	1,344	12,62
25	„Sweet“	16,13	1,6	10,08
26	„Eve“	16,67	1,024	16,28
27	„Cranberry“	16,7	1,344	12,43
28	„Cloud“	16,73	1,648	10,15
29	„Pink“	15,13	0,384	39,41
30	„Don Summer South“	14,93	0,304	49,12
31	„King“	15,6	0,384	40,63
32	„Hicaznar“	16,0	2,352	6,8
33	„Beynari“	14,83	0,24	61,81
34	„Lefan“	15,17	0,528	28,72
35	„Asinar“	14,17	0,32	44,27
36	„Jufka Kabuk“	16,33	0,288	56,71
37	„Fellahyemez“	14,9	0,16	93,13
38	„Kaj-acik-anor“	17,0	1,984	8,57
39	„Nikitski rani“	17,13	1,184	14,47

40	„Salavatski“	17,4	1,68	10,36
41	„Mejhos“	17,47	1,6	10,92
42	„Afganski“	16,87	1,792	9,41
43	„Granado (Spain)“	14,73	0,176	83,71
44	„P1“	14,97	2,208	6,78
45	„Ruby“	15,8	1,536	10,29

Indeks zrelosti soka definira se kao omjer sadržaja ukupne topljive suhe tvari (TSS, °Brix) i ukupnih kiselina (TA, g/100 mL) prisutnih u soku šipka. Omjer TSS/TA važan je pokazatelj kvalitete jer uravnotežuje slatkoću i kiselost voća te u konačnici određuje okus voća.⁸⁷ Što je taj omjer viši, plod šipka je slađi.⁸⁰ Na sadržaj suhe tvari u uzorcima mogu utjecati različiti čimbenici poput sorte, regije uzgoja, uvjeta rasta i zrelosti ploda.⁸⁹

Od hrvatskih sorti, najviši udio suhe tvari imala je sorta „Domaći kiseli“ (15,87 °Brix) koja je također imala i najniži indeks zrelosti (7,87). Najniži udio suhe tvari određen je u sorti „Mojdiški sitnozrni“ (12,87 °Brix), dok je najviši indeks zrelosti određen u sorti „Konjski zub“ (82,29). Uspoređujući 14 hrvatskih sorti i dva divlja kultivara, divlji šipak iz Metkovića imao je najviši udio suhe tvari (17,87 °Brix), dok je njegov indeks zrelosti bio 5,52. Divlji šipak s otoka Mljeta se ističe s najnižom vrijednošću TSS/TA koja iznosi 3,99. Prema istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁸⁷, sadržaj TSS hrvatskih kultivara varirao je od 14,73-18,32%, pri čemu je najviša vrijednost izmjerena kod sorte „Glavaš“ (18,32%) kod koje je indeks zrelosti iznosio 8,24. Udio suhe tvari u sorti „Barski slatki“ iznosio je 17,03%, a omjer TSS/TA bio je 28,89. Obje vrijednosti suhe tvari su više u usporedbi s vrijednostima ovog istraživanja, dok se indeks zrelosti poprilično slaže. Analizom sorti hrvatskog porijekla u drugom istraživanju koje su proveli Radunić i sur.⁷⁴, utvrđeno je da su se vrijednosti TSS kretale od 12,5-15%, a indeks zrelosti varirao je od 6,9 do 33,9. Sadržaj suhe tvari kod sorte „Barski slatki“ iznosio je 15%, dok je TSS/TA iznosio 25,7. Udio suhe tvari u divljem šipku iz Metkovića iznosio je 14,8%, dok je indeks zrelosti bio 6,9. Kod ove dvije sorte u oba slučaja suha tvar je nešto viša, a indeks zrelosti niži u odnosu na rezultate dobivene u ovom završnom radu. U istom istraživanju, najniža vrijednost suhe tvari zabilježena je kod sorte „Konjski zub“ (12,5%) čiji je indeks zrelosti bio 33,9 što je niže u odnosu na našu izmjerenu vrijednost. Díaz-Pérez i sur.⁷⁶ izmjerili su indeks zrelosti i

suhi tvar sorte „Barski slatki“ (23,9 i 14,0%) te „Domaći kiseli“ (10,0 i 13,0%). Indeks zrelosti i udio suhe tvari sorte „Barski slatki“ su niži u usporedbi s našim vrijednostima, dok je indeks zrelosti sorte „Domaći kiseli“ nešto viši, a sadržaj suhe tvari niži.

Među američkim sortama, najveći sadržaj suhe tvari imala je sorta „Crab“ (16,97 °Brix), a najniži sorta „Granada“ (14,7 °Brix) koja je ujedno imala i najniži indeks zrelosti (9,57). Najveći indeks zrelosti izmjeren je kod sorte „Thompson“ (102,5), a udio suhe tvari iznosio je 16,4 °Brix. Prema istraživanju koje su proveli Díaz-Pérez i sur.⁷⁶, 14,0% suhe tvari bilo je zastupljeno u sorti „Crab“, 14,6% u sorti „Granada“ te 14,9% u sorti „Thompson“. TSS/TA sorte „Granada“ bio je u vrijednosti od 6,9, dok je TSS/TA sorte „Thompson“ iznosio 13,6. Obje vrijednosti indeksa zrelosti su niže u usporedbi s vrijednostima u ovom završnom radu. Analizom stranih kultivara, Radunić i sur.⁸⁷ izmjerili su sadržaj suhe tvari i indeks zrelosti sorti „Wonderful“ i „Granada“. „Wonderful“ je imala sadržaj suhe tvari u vrijednosti od 16,64%, a omjer TSS/TA je iznosio 10,49. 17,35% suhe tvari je bilo prisutno u sorti „Granada“, dok je indeks zrelosti sorte bio 9,91. Sadržaj suhe tvari sorte „Wonderful“ se podudara s vrijednošću u ovom istraživanju, dok je indeks zrelosti nešto niži. Udio suhe tvari sorte „Granada“ viši je u odnosu na rezultat ovog istraživanja, dok se indeks zrelosti relativno podudara.

Od turskih kultivara, najvišu vrijednost TSS imala je sorta „Jufka Kabuk“ (16,33 °Brix), dok je najniža vrijednost izmjerena kod sorte „Asinar“ (14,17 °Brix). Posebno se izdvaja sorta „Hicaznar“ koja je imala visoki udio suhe tvari (16,0 °Brix), dok je njen indeks zrelosti bio najniži među turskim sortama (6,8). Najviši indeks zrelosti zabilježen je kod sorte „Fellahyemez“ (93,13). U istraživanjima koje su proveli Radunić i sur.⁸⁷ u sorti „Hicaznar“ udio suhe tvari iznosio je 18,61%, a omjer TSS/TA 9,23, što je nešto više u odnosu na vrijednost u ovom završnom radu. Poyrazoğlu i sur.⁵⁷, bilježe raspon TSS nekoliko izdvojenih turskih sorti od 16-19%. Cam i sur.⁸¹ ispitivali su deset kultivara uzgojenih u Turskoj kod kojih je sadržaj suhe tvari bio u rasponu od 15,5 do 16,9 °Brix, dok se u istraživanju Özgen i sur.⁷⁷ na šest turskih kultivara navedena vrijednost kretala od 14,7 do 17,9 °Brix. Raspon suhe tvari u ovom završnom radu iznosila je od 14,17 do 16,33 °Brix, što je nešto niže u usporedbi s navedenim istraživanjima.

Raspon TSS pet ruskih kultivara varirao je od 16,87 °Brix („Afganski“) do 17,47 °Brix („Mejhos“). Najniži indeks zrelosti zabilježen je kod sorte „Kaj-acik-anor“ (8,57),

a najviši kod sorte „Nikitski rani“ (14,47). Prema istraživanju koje su proveli Díaz-Pérez i sur.⁷⁶, 13,2% suhe tvari je bilo zastupljeno u sorti „Afganski“, dok je 13,8% suhe tvari zastupljeno u sorti „Mejhos“, što je niže u usporedbi s dobivenim vrijednostima. Izmjerene vrijednosti indeksa zrelosti nekih od ruskih sorti iznosile su: „Afganski“ (9,1), „Kaj-acik-anor“ (3,9), „Mejhos“ (5,4), „Nikitski rani“ (11,5) i „Salavatski“ (5,8).

Sadržaj suhe tvari španjolske sorte „Granado“ iznosio je 14,74 °Brix, a izmjereni indeks zrelosti 83,71. Melgarejo-Sánchez i sur.⁸³ utvrdili su da je udio suhe tvari šest španjolskih kultivara bio u rasponu od 15,7 do 18,1 °Brix, a indeks zrelosti je varirao od 14,5 do 80,13.

Vrijednosti suhe tvari sorti nepoznatog porijekla „P1“ i „Ruby“ iznose 14,97 °Brix i 15,8 °Brix, a izračunate vrijednosti indeksa zrelosti za „P1“ i „Ruby“ su 6,78 i 10,29.

Okus šipka može se procijeniti na temelju vrijednosti ukupnih kiselina (TA). Sorte koje imaju udio kiselina manji od 1% smatraju se slatkim sortama, sorte s udjelom kiselina od 1-2% spadaju pod slatko-kisele sorte, dok sorte s udjelom TA većim od 2% pripadaju kiselim sortama.⁹⁰ Prema navedenom, sve sorte iz ovog istraživanja mogu se svrstati u skupine kako slijedi: 23 slatke sorte, 17 slatko-kiselih i 5 kiselih sorti.

4 ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- pH vrijednost svih sorti kreće se u rasponu od 2,19 do 3,56. Najviši pH izmjeren je kod turske sorte „Fellahyemez“ (3,56), a najniži kod hrvatske sorte „Slatki tankokorac“ (2,19).
- Vrijednosti za sadržaj ukupnih kiselina variraju od 0,16 do 3,84 g/100 mL. Najviša kiselost izražena je kod kultivara divljeg šipka s područja Metkovića (3,24 g/100 mL) i s otoka Mljeta (3,84 g/100 mL). Od 45 uzoraka, 23 sorte imaju sadržaj ukupnih kiselina ispod 1 g/100 mL.
- Raspon ukupnih fenola kreće se od 1989-5959 mg GAE/L. Najniža koncentracija zabilježena je kod sorte „Don Summer North“, a najviša kod sorte „Comb’s sweet“ što ukazuje na široki raspon sadržaja UF američkih sorti.
- Vrijednosti antocijana variraju od 3-1201 mg M-3-g/L. Najviši sadržaj ima sorta „Comb’s sweet“, a najniži „Beynari“, sorta turskog porijekla.
- Koncentracija suhe tvari kreće se od 12,87 do 17,87 °Brix. Najviša vrijednost zabilježena je u uzorku soka divljeg šipka iz Metkovića, a najniža u uzorku soka sorte „Mojdiški sitnozrni“.
- Indeks zrelosti varira u izrazito širokom rasponu od 3,99 (divlji šipak s Mljeta) do 102,5 (sorta „Thompson“).
- Uspoređujući hrvatske sorte i divlje kultivare sa sortama porijeklom iz drugih regija, hrvatske sorte zajedno s divljim šipkom iz Metkovića te s otoka Mljeta ističu se u četiri od šest ispitivanih parametara, i to kako slijedi:
 - Najniža pH vrijednost: „Slatki tankokorac“ (2,19),
 - Najviši sadržaj ukupne kiselosti: divlji šipak - Mljet (3,84 g/100 mL),
 - Najniži sadržaj suhe tvari: „Mojdiški sitnozrni“ (12,87 °Brix),
 - Najviši sadržaj suhe tvari: divlji šipak – Metković (17,87 °Brix),
 - Najniži indeks zrelosti: divlji šipak – Mljet (3,99).

5 LITERATURA

1. *E. Stover, E. W. Mercure*, The Pomegranate: A New Look at the Fruit of Paradise, *HortScience*. **42** (2007), doi: <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.42.5.1088>.
2. *G. Pande, C. C. Akoh*, Pomegranate Cultivars (*Punica granatum L.*), (2015), doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408117-8.00027-1>.
3. *B. Singh, J. P. Singh, A. Kaur, N. Singh*, Phenolic compounds as beneficial phytochemicals in pomegranate (*Punica granatum L.*) peel: A review. *Food Chem*. **261** (2018) 75-86, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.039>.
4. *L. Pienaar*, The Economic Contribution of South Africa's Pomegranate Industry (2021)
5. *L. Xhuveli*, Albania, the domestication country for pomegranate (*Punica granatum L.*). *Genetic Resources and Crop Evolution*, **59** (2012), doi: <https://doi.org/10.1007/s10722-012-9915-6>.
6. *J. Jurenka*, Therapeutic Applications of Pomegranate (*Punica granatum L.*): A Review. *Alternative medicine review: a journal of clinical therapeutic*, **13** (2008) 128-44
7. *F. Guirand*, *New Larousse encyclopedia of mythology*, Hamlyn, London, 1983.
8. *V. S. Curtis*, *Persian myths*. London: British Museum Press, 1996:54.
9. *A. Goor, M. Nurock*, *The fruits of the Holy Land*. Jerusalem: Israel Universities Press, 1968.
10. *D. E. Wigoder*, *The Garden of Eden cookbook*. Harper & Row, San Francisco, 1988.
11. *J. Hall*, *Illustrated dictionary of symbols in eastern and western art*, John Murray, London, 1995.
12. *J. C. Cooper*, *An illustrated encyclopaedia of traditional symbols*, Thames and Hudson, London, 1995:134
13. *P. Langley*, Why a pomegranate? *BMJ*. **321** (2000) 1153-4, doi: <https://doi.org/10.1136/bmj.321.7269.1153>.
14. *Herodotus*, *The histories*, Penguin Publishing Group, London, 1996:389.
15. *W. Garrison*, *Strange facts about the Bible*, Nashville: Festival Books, 1980:184.
16. *D. Holland, K. Hatib, and I. Bar-Ya'akov*, Pomegranate: Botany, Horticulture, Breeding (2009), doi: <https://doi.org/10.1002/9780470593776.ch2>.

17. Unsplash, Zeynep Açıktepe, "Pomegranate Tree." World History Encyclopedia. World History Encyclopedia, 03 Jun 2021. (05. 08. 2024.)
18. X. Zhao, Z. Yuan, Anthocyanins from Pomegranate (*Punica granatum* L.) and Their Role in Antioxidant Capacities in Vitro, *Chemistry & biodiversity* vol. **18** (2021) e2100399, doi: <https://doi.org/10.1002/cbdv.202100399>.
19. P. Melgarejo, D. Núñez-Gómez, P. Legua, J. J. Martínez-Nicolás, S. Almansa, S. Pomegranate (*Punica granatum* L.) a dry pericarp fruit with fleshy seeds. *Trends in Food Science & Technology*, **102** (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.02.014>.
20. J. A. Teixeira da Silva, T. Singh Rana, D. Narzary, N. Verma, D. Tarachand Meshram, S. A. Ranade, Pomegranate Biology And Biotechnology: A Review. *Scientia Horticulturae*, **160** (2013) 85–107, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2013.05.017>.
21. M. Radunić, S. Goreta Ban, J. Gadže, Šipak, Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Split, 2012, str. 9-32
22. H. Y. Wetzstein, N. Ravid, E. Wilkins, A. Pinheiro Martinelli, A Morphological and Histological Characterization of Bisexual and Male Flower Types in Pomegranate. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. American Society for Horticultural Science, **136** (2011) 83-92, doi: <https://doi.org/10.21273/JASHS.136.2.83>.
23. M. Pekmezci, M. Erkan, Pomegranate, *In Commercial Storage of Fruits and Vegetables*, USDA, Washington, DC, 2020, str. 501-505, Preuzeto s: <https://www.ars.usda.gov/ARSUserFiles/oc/np/CommercialStorage/CommercialStorage.pdf> (Datum pristupa: 21.07.2024.)
24. M. Erkan, A. A. Kader, Pomegranate (*Punica granatum* L.). *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits*, **4** (2011) 287-311,312e, doi: <https://doi.org/10.1533/9780857092618.287>.
25. A. G. Valero-Mendoza, P. Melendez, M. L. Chávez, A. C. Flores-Gallegos, J. Wong-Paz, M. Govea Salas, A. Zugasti-Cruz, J. Ascacio-Valdés, The whole pomegranate (*Punica granatum* L.), biological properties and important findings: A review. *Food Chemistry Advances*, **2** (2022) 100153, doi: <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100153>.
26. A. Montefusco *et al.*, Analysis of the Phytochemical Composition of Pomegranate Fruit Juices, Peels and Kernels: A Comparative Study on Four

- Cultivars Grown in Southern Italy, *Plants* (Basel, Switzerland) vol. **10** (2021) 2521, doi: <https://doi.org/10.3390/plants10112521>.
27. A. Akpinar Bayizit, T. Ozcan, L. Yilmaz-Ersan, The Therapeutic Potential of Pomegranate and Its Products for Prevention of Cancer. (2012), doi: <https://doi.org/10.5772/30464>.
28. M. Bonesi, R. Tundis, S. Vincenzo, M. Loizzo, The Juice of Pomegranate (*Punica granatum* L.): Recent Studies on Its Bioactivities. (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816681-9.00013-8>.
29. A. Topalović, M. Knežević, S. Gačnik, M. Mikulic-Petkovsek, Detailed chemical composition of juice from autochthonous pomegranate genotypes (*Punica granatum* L.) grown in different locations in Montenegro, *Food Chem.* **330** (2020) 127261, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127261>.
30. M. Andrade, V. Lima, A. Sanches-Silva, F. Vilarinho, M. Castilho, K. Khwaldia, F. Ramos, Pomegranate and grape by-products and their active compounds: Are they a valuable source for food applications?, *Trends in Food Science & Technology*, **86** (2019) 68-84, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.02.010>.
31. S. Uzuner, Chapter 34 - Pomegranate, Amit K. Jaiswal (editors), *Nutritional Composition and Antioxidant Properties of Fruits and Vegetables*, Academic Press, (2020), 549-563, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812780-3.00034-9>.
32. N. P. Seeram *et al.*, Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the United States, *Journal of agricultural and food chemistry* vol. **56** (2008) 1415-22, doi: <https://doi.org/10.1021/jf073035s>.
33. Z. Kalaycıoğlu, F. Bedia Erim, Total phenolic contents, antioxidant activities, and bioactive ingredients of juices from pomegranate cultivars worldwide, *Food Chemistry* (2016), doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.084>.
34. S. Wu, L. Tian, Diverse Phytochemicals and Bioactivities in the Ancient Fruit and Modern Functional Food Pomegranate (*Punica granatum*). *Molecules* (Basel, Switzerland), **22** (2017) 1606, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules22101606>.
35. A. Fadavi, M. Barzegar, M. Azizi, M. Bayat, Physicochemical Composition of Ten Pomegranate Cultivars (*Punica granatum* L.) Grown in Iran, *Food Science and Technology International*, **11** (2005) 113-119, doi: <https://doi.org/10.1177/1082013205052765>.

36. *Y. Li, C. Guo, J. Yang, J. Wei, J. Xu, S. Cheng*, Evaluation of antioxidant properties of pomegranate pulp extract, *Food Chemistry*, **96** (2006) 254-260, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.033>.
37. *S. H. Mirdehghan, M. Rahemi*, Seasonal changes of mineral nutrients and phenolics in pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit, *Sci. Hortic.* **111** (2007) 120-127, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2006.10.001>.
38. *M. Viuda-Martos, J. Fernández-López, J. Pérez-Álvarez*, Pomegranate and its Many Functional Components as Related to Human Health: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **9** (2010) 635 – 654, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00131.x>.
39. *M. Dafny-Yalin, I. Glazer, I. Bar-Ilan, Z. Kerem, D. Holland, R. Amir*, Color, sugars and organic acids composition in aril juices and peel homogenates prepared from different pomegranate accessions, *J. Agric. Food Chem.* **58** (2010) 4342–4352, doi: <https://doi.org/10.1021/jf904337t>.
40. *V. Verardo, P. Garcia-Salas, E. Baldi, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutierrez, M. F. Caboni*, Pomegranate seeds as a source of nutraceutical oil naturally rich in bioactive lipids. *Food Res. Int.* **65** (2014) 445–452, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.044>.
41. *I. Bar-Ya'akov, L. Tian, R. Amir, D. Holland*, Primary Metabolites, Anthocyanins, and Hydrolyzable Tannins in the Pomegranate Fruit. *Front Plant Sci.* **10** (2019) 620, doi: <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00620>.
42. *Y. Li, P. Gu, L. Wang, S. Wang, H. Yang, Z. Bolin, B. Zhu, C. Ma*, Comparison of amino acid profile in the juice of six pomegranate cultivars from two cultivation regions in China, *J. Food Process. Preserv.* **41** (2017) e13197, doi: <https://doi.org/10.1111/jfpp.13197>.
43. *G. Rowayshed, A. Salama, M. Abul-Fadl, S. Akila-Hamza, E. A. Mohamed*, Nutritional and chemical evaluation for pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit peel and seeds powders by products, *Middle East J. Appl. Sci.* **3** (2013) 169–179
44. *N. Hasnaoui, B. Wathelet, A. Jiménez-Araujo*, Valorization of pomegranate peel from 12 cultivars: dietary fiber composition, antioxidant capacity and functional properties, *Food Chem.* **160** (2014) 196–203, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.089>.
45. *H. Ahmadi Gavlighi, M. Tabarsa, S. You, U. Surayot, M. Ghaderi- Ghahfarokhi*, Extraction, characterization and immunomodulatory property of pectic

- polysaccharide from pomegranate peels: enzymatic vs. conventional approach, *Int. J. Biol. Macromol.* **116** (2018) 698–706, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.083>.
46. *N. Hasnaoui, M. Mars, S. Ghaffari, M. Trifi, P. Melgarejo, F. Hernandez*, Seed and juice characterization of pomegranate fruits grown in Tunisia: Comparison between sour and sweet cultivars revealed interesting properties for prospective industrial applications, *Industrial Crops and Products*, **33** (2011) 374-381, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.11.006>.
47. *A. P. Kulkarni, S. M. Aradhya*, Chemical changes and antioxidant activity in pomegranate arils during fruit development, *Food Chem.* **93** (2005) 319–324, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.029>.
48. *F. Tezcan, S. Uzaşçi, G. Uyar, N. Oztekin, F. B. Erim*, Determination of amino acids in pomegranate juices and fingerprint for adulteration with apple juices, *Food Chem.* **141** (2013) 1187–1191, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.017>.
49. *R. Wang et al.*, Pomegranate: Constituents, Bioactivities and Pharmacokinetics. *Fruit Veg. Cereal Sci. Biotechnol.* **4** (2010)
50. *W. Elfalleh, N. Tlili, M. Ying, H. Sheng-Hua, A. Ferchichi, N. Nasri*, Organoleptic Quality, Minerals, Proteins and Amino Acids from Two Tunisian Commercial Pomegranate Fruits. *International Journal of Food Engineering*, **7** (2011) doi: <https://doi.org/10.2202/1556-3758.2057>.
51. *L. Fernandes, J. A. Pereira, I. Lopez-Cotres, D. M. Salazar, E. Ramalhosa, S. Casal*, Lipid composition of seed oils of different pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars from Spain, *Int. J. Food Stud.* **4** (2015a) 95–103, doi: <https://doi.org/10.7455/ijfs/4.1.2015.a8>.
52. URL: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/169134/nutrients> (06.08.2014)
53. *A. A. Saparbekova, G. O. Kantureyeva, D. E. Kudasova, Z. K. Konarbayeva, A. S. Latif*, Potential of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) by-product with significant antioxidant and therapeutic effects: A narrative review. *Saudi journal of biological sciences*, **30** (2023) 103553, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2022.103553>.

54. *J. Dai, R. J. Mumper*, Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, **15** (2010) 7313–7352, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules15107313>.
55. *N. Alper, K. Bahceci, J. Acar*, Influence of processing and pasteurization on color values and total phenolic compounds of pomegranate juice, *Journal of Food Processing and Preservation*, **29** (2005) 357 – 368, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2005.00033.x>.
56. *Y. Amakura, M. Okada, S. Tsuji, Y. Tonogai*, High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits, *J Chromatogr A*. **896** (2000) 87-93, doi: [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)00414-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00414-3).
57. *E. Poyrazoğlu, V. Gökmen, N. Artik*, Organic Acids and Phenolic Compounds in Pomegranates (*Punica granatum L.*) Grown in Turkey, *Journal of Food Composition and Analysis*, **15** (2002) 567-575, doi: <https://doi.org/10.1006/jfca.2002.1071>.
58. *A. F. M. Cláudio, A. M. Ferreira Takahashi, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho*, Optimization of the gallic acid extraction using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Separation and Purification Technology*, **97** (2012) doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.036>.
59. *C. Usta, S. Ozdemir, M. Schiariti, P. E. Puddu*, The pharmacological use of ellagic acid-rich pomegranate fruit, *Int. J. Food. Sci. Nutr.* **64** (2013) 907–913, doi: <https://doi.org/10.3109/09637486.2013.798268>.
60. *C. D. Stalikas*, Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *J. Sep. Sci.* **30** (2007) 3268-95, doi: <https://doi.org/10.1002/jssc.200700261>.
61. *G. Pande, C. C. Akoh*, Antioxidant capacity and lipid characterization of six Georgia-grown pomegranate cultivars, *J. Agric. Food Chem.* **57** (2009) 9427–9436, doi: <https://doi.org/10.1021/jf901880p>.
62. *J. F. Reis, V. V. Monteiro, R. de Souza Gomes, M. M. do Carmo, G. V. da Costa, P. C. Ribera, M. C. Monteiro*, Action mechanism and cardiovascular effect of anthocyanins: a systematic review of animal and human studies. *Journal of translational medicine*, **14** (2016) 315, doi: <https://doi.org/10.1186/s12967-016-1076-5>

63. *H. E. Khoo, A. Azlan, S. T. Tang, S. M. Lim*, Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits, *Food & Nutrition Research*, **61** (2017) 1361779, doi: <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>.
64. *F. Hernández, P. Melgarejo, F. Tomás-Barberán et al.*, Evolution of juice anthocyanins during ripening of new selected pomegranate (*Punica granatum*) clones, *Eur. Food Res. Technol.* **210** (1999) 39–42, doi: <https://doi.org/10.1007/s002170050529>.
65. *M. Russo et al.*, Analysis of phenolic compounds in different parts of pomegranate (*Punica granatum*) fruit by HPLC-PDA-ESI/MS and evaluation of their antioxidant activity: application to different Italian varieties, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **410** (2018) 3507-3520, doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0854-8>.
66. *Z. Ben-Simhon, S. Judeinstein, T. Nadler-Hassar, T. Trainin, I. Bar-Ya'akov, H. Borochoy-Neori, et al.*, A pomegranate (*Punica granatum* L.) WD40-repeat gene is a functional homologue of Arabidopsis TTG1 and is involved in the regulation of anthocyanin biosynthesis during pomegranate fruit development, *Planta*, **234** (2011) 865–881, doi: <https://doi.org/10.1007/s00425-011-1438-4>.
67. *M. Abid et al.*, Antioxidant properties and phenolic profile characterization by LC-MS/MS of selected Tunisian pomegranate peels, *Journal of food science and technology*, **54** (2017) 2890-2901, doi: <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2727-0>.
68. *G. E. Thomson, S. Turpin & I. Goodwin*, A review of preharvest anthocyanin development in full red and blush cultivars of European pear, *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, **46** (2018) 81-100, doi: <https://doi.org/10.1080/01140671.2017.1351378>.
69. *V. Di Stefano, S. Scandurra, A. Pagliaro, V. Di Martino, M. G. Melilli*, Effect of Sunlight Exposure on Anthocyanin and Non-Anthocyanin Phenolic Levels in Pomegranate Juices by High Resolution Mass Spectrometry Approach, *Foods* (Basel, Switzerland), **9** (2020) 1161, doi: <https://doi.org/10.3390/foods9091161>
70. *E. Schwartz, R. Tzulker, I. Glazer, I. Bar-Ya'akov, Z. Wiesman, E. Tripler, I. Bar-Ilan, H. Fromm, H. Borochoy-Neori, D. Holland, R. Amir*, Environmental conditions affect the color, taste, and antioxidant capacity of 11 pomegranate

- accessions' fruits, *Journal of agricultural and food chemistry*, **57** (2009) 9197–9209, doi: <https://doi.org/10.1021/jf901466c>
71. *H. Boročov-Neori, S. Judeinstein, E. Tripler, D. Holland, N. Lazarovitch*, Salinity effects on colour and health traits in the pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit peel, *International Journal of Postharvest Technology and Innovation*, **4** (2014), doi: <https://doi.org/10.1504/IJPTI.2014.064145>
72. *A. Aguilera-Carbo, C. Augur, L. A. Prado-Barragan, E. Favela-Torres, C. N. Aguilar*, Microbial production of ellagic acid and biodegradation of ellagitannins. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **78** (2008) 189–199, doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1276-2>.
73. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Punicalagin> (28.07.2014.)
74. *M. Radunić, M. Jukić Špika, S. Goreta Ban, J. Gadže, J. C. Díaz-Pérez, D. MacLean*, Physical and chemical properties of pomegranate fruit accessions from Croatia. *Food Chem.* **177** (2015) 53–60, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.102>
75. *J. Ugarković et al.*, Osobine sorata šipka (*Punica granatum* L.) Glavaš i Paštrun, *Pomologia Croatica*, **15** (2009) 87-94, Preuzeto s: <https://hrcak.srce.hr/50863> (Datum pristupa: 21.08.2024.)
76. *J. Díaz-Pérez et al.*, Physical and Chemical Attributes of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Cultivars Grown in Humid Conditions in Georgia. *HortScience*, **54** (2019) 1108-1114, doi: <https://doi.org/10.21273/HORTSCI13795-18>
77. *M. Özgen, C. Durgac, S. Serce, C. Kaya*, Chemical and antioxidant properties of pomegranate cultivars grown in Mediterranean region of Turkey, *Food Chem.* **111** (2008) 703-706, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.043>
78. *L. Fernandes, J. A Pereira, I. López-Cortés, D. M. Salazar, J. González-Álvarez, E. Ramalhosa*, Physicochemical composition and antioxidant activity of several pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in Spain. *European Food Research and Technology*, **243** (2017), doi: <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2884-4>
79. *P. Mena, C. García-Viguera, J. Navarro-Rico, D. A. Moreno, J. Bartual, D. Saura, N. Martí*, Phytochemical characterisation for industrial use of pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in Spain, *J. Sci. Food. Agric.* **91** (2011) 1893-906, doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.4411>

80. *M. Radunić, S. Goreta Ban, J. Gadže, M. Jukić Špika, P. Tomasović, D. Maclean*, Pomological and chemical characteristics of pomegranate cultivars (*Punica granatum* L.) in the valley of the river Neretva // / Zbornik radova 46. hrvatski i 6. međunarodni simpozij agronoma / pospišil, Milan (ur.). Zagreb: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2011. str. 1048-1051
81. *M. Cam, Y. Hisil, G. Durmaz*, Characterisation of Pomegranate Juices from Ten Cultivars Grown in Turkey, *International Journal of Food Properties*, **12** (2009) 388-395, doi: <https://doi.org/10.1080/10942910701813917>
82. *M. Radunić, J. Gadže, K. Lozo, E. Šimera, M. Jukić Špika*, Pomological traits, phenol and flavonoid content and antioxidant activity introduced the pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in the Mediterranean part of Croatia, *Pomologia Croatica*, **21** (2018), doi: <https://doi.org/10.33128/pc.21.3-4.5>
83. *P. Melgarejo-Sánchez, J. J. Nicolás, P. Legua, R. Martínez, F. Hernandez, P. Melgarejo*, Quality, antioxidant activity and total phenols of six Spanish pomegranates clones. *Scientia Horticulturae*, **182** (2015) 65-72, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2014.11.020>
84. *N. H. Budak*, Antioxidant activity and phenolic contents Pomegranate vinegar. *Agro Food Industry Hi-Tech*. **26** (2015) 68-72.
85. *S. Gözlekçi, O. Saraçoğlu, E. Onursal, M. Ozgen*, Total phenolic distribution of juice, peel, and seed extracts of four pomegranate cultivars, *Pharmacogn Mag.* **7** (2011) 161-4, doi: <https://doi.org/10.4103/0973-1296.80681>.
86. *M. Radunić, M. Jukić Špika, S. Goreta Ban, J. Gadže, D. Mac Lean*, Chemical composition of pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in Croatia. In : Melgarejo P. (ed.), Valero D. (ed.). II International Symposium on the Pomegranate. Zaragoza : CIHEAM / Universidad Miguel Hernández, (2012) 87-89 (Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens; n. 103
87. *M. Radunić, M. Jukić Špika, J. Gadže*, Quality properties of domestic and foreign pomegranate cultivars grown in Croatia. *Acta Hort.* **1254** (2019) 91-96 doi: <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2019.1254.14>.
88. *S. Vegara, N. Martí, J. Lorente, L. Coll, S. Streitenberger, M. Valero, D. Saura*, Chemical guide parameters for *Punica granatum* cv. 'Mollar' fruit juices processed at industrial scale, *Food Chem.* **147** (2014) 203-208, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.122>.

89. *I. Türkmen, A. Ekşi*, Brix degree and sorbitol/xylitol level of authentic pomegranate (*Punica granatum*) juice, Food Chem. **127** (2011) 1404-7, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.118>.
90. *C. Onur, N. Kaska*, Selection of Pomegranate of Mediterranean region, Turkish J. Agr. For. **9**(1) (1985) 25-33