

Određivanje fizikalnih svojstava voćnih smoothieja obrađenih visokim hidrostatskim tlakom

Štefić, Lora

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:923685>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Lora Štefić

7213/PT

**ODREĐIVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA VOĆNIH SMOOTHIEJA OBRAĐENIH
VISOKIM HIDROSTATSKIM TLAKOM**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Jedinične operacije

Mentor: doc.dr.sc. *Sven Karlović*

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za Procesno inženjerstvo

Laboratorij za tehnološke operacije

Znanstveno područje: Biotehnološke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

ODREĐIVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA VOĆNIH SMOOTHIEJA OBRAĐENIH VISOKIM HIDROSTATSKIM TLAKOM

Lora Štefić, 0058208588

Sažetak: U ovom radu određivala su se fizikalna svojstva voćnog smoothieja prije i nakon tretmana visokim hidrostatskim tlakom različitog intenziteta i različitog vremena trajanja tog tretmana te se tako mjerenjem pH-vrijednosti, viskoznosti i nakon provedene analize teksture i raspodjele veličina čestica, kolorimetrije i mikroskopiranja promatralo da li postoji promjena u nutritivnom sastavu te fizikalnim i organoleptičkim svojstvima voćnog smoothieja, odnosno njegovih sastavnica.

Ključne riječi: voćni smoothie, visoki hidrostatski tlak, fizikalna svojstva

Rad sadrži: 32 stranice, 20 slika, 4 tablice, 20 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: doc.dr.sc. Sven Karlović

Pomoć pri izradi: Goran Bosanac, mag.ing., Darjan Pipić

Datum obrane: 20.09.2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Undergraduate studies Food Technology

Department of Process Engineering

Laboratory for Unit Operations

Scientific area: Biotechnological sciences

Scientific field: Food Technology

DETERMINATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF FRUIT SMOOTHIES TREATED WITH HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

Lora Štefić, 0058208588

Abstract: What was determined in this work were the physical properties of fruit smoothies before and after the high hydrostatic pressure treatment. Depending on the intensity and time treatment, measurement of pH, viscosity, texture and particle size analysis, colorimetry and microscoping were conducted for that purpose. Using the results of these analysis, the changes in nutritive value and physical and organoleptic characteristics of fruit smoothies (his ingredients) were monitored so that a certain conclusion could be brought.

Keywords: fruit smoothie, high hydrostatic pressure, physical characteristics

Thesis contains: 32 pages, 20 figures, 4 tables, 20 references

Original in: Croatian

Final work in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: PhD Sven Karlovic, Assistant professor

Technical support and assistance: Goran Bosanac, mag.ing., Darjan Pipić

Defence date: 20.09.2018

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Uvod – definiranje i objašnjenje pojmova	2
2.1.1. Visoki hidrostatski tlak.....	2
2.1.2. Voćni smoothie.....	5
2.1.3. Fizikalna svojstva.....	5
2.1.3.1. Tekstura.....	7
2.1.3.2. Viskoznost.....	8
2.1.3.3. Raspodjela veličina čestica.....	8
3. Materijali i Metode	10
3.1. Materijali – Priprema uzorka	10
3.2. Metode i postupci istraživanja.....	10
3.2.6. Mjerenje viskoznosti i pH.....	10
3.2.2. Kolorimetrija i mikroskopiranje.....	11
3.2.1. Određivanje teksture	12
3.2.4. Određivanje veličine čestica.....	13
4. Rezultati i Rasprava	14
4.1. Viskoznost i pH.....	14
4.2. Kolorimetrija i mikroskopiranje	14
4.3. Tekstura	18
4.4. Raspodjela veličina čestica.....	21
5. Zaključak	24
6. Popis literature	25

Završni rad izrađen je u cijelosti u Laboratoriju za tehnološke operacije Zavoda za procesno inženjerstvo, Prehrambeno–biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom Doc.dr.sc. Sven Karlović i uz tehničku pomoć mag.ing. Gorana Bosanca i Darjana Pipića.

Uvod

Kako svakim danom sve više raste zanimanje za neke nove, modernije tehnologije obrade hrane, tako se sve više istraživanja fokusira na njih, a posebno zanimljivima su se pokazale tzv. netoplinske metode obrade hrane koje imaju svojstvo da tijekom obrade ne dolazi do značajnog povišenja temperature čime u većini ostaju nepromijenjena teksturna i senzorska svojstva uzoraka koji se obrađuju te se pomoću njih produžuje rok trajanja i svježina namirnice. Jedna od tih metoda je i tretiranje namirnice visokim hidrostatskim tlakom (HPP), no iako je ona još uvijek nedovoljno istražena, dosad se pokazala prilično učinkovitom i sa nizom prednosti kao što su ušteda u energiji, radnoj snazi, vremenu i minimalnom utjecaju na okoliš, a koristi se kod brojnih procesa kao što su procesi inaktivacije mikroorganizama i inaktivacije enzima koji kataliziraju kvarenje što doprinosi očuvanju trajnosti, teksture i svježine namirnice.

Još jedan trend današnjice jest i zdraviji način prehrane, odnosno konzumiranje što više namirnica prirodnog podrijetla, što svježijih i neprerađenih proizvoda, pa se tako fokus stavlja na voće i povrće ako obavezan dio svakodnevnog jelovnika, da li u obliku cijelih komada ili u obliku nekih smoothieja, frapea ili sl.

U ovom ćemo radu stoga promatrati utjecaj visokog hidrostatskog tlaka na voćni smoothie i kako se mijenjaju ili ne mijenjaju njegova fizikalna svojstva u ovisnosti o jačini i trajanju tretmana te razmotriti da li se mijenjaju i organoleptička svojstva koja su bitna ukoliko planiramo neki proizvod plasirati na tržište, no valja spomenuti da su novije metode još uvijek u razvoju i nemaju veliku komercijalnu primjenu.

Spomenute promjene smo promatrali mjerenjem pH-vrijednosti, viskoznosti, određivanjem veličine i raspodjele čestica te analizom teksture i kolorimetrijom te mikroskopiranjem, a rezultati će biti popraćeni pripadajućim tablicama/grafovima/slikama.

2. Teorijski dio

2.1. Uvod – definiranje i objašnjenje pojmova

Kako bi se što jasnije predočili ciljevi rada neophodno je precizno definirati pojmove, kao što su obrada visokim hidrostatskim tlakom i fizikalna svojstva te na što se odnosi pojam voćnih smoothieja. Iz tog razloga u sljedećim poglavljima napravljen je kratki osvrt na jasno tumačenje navedenih pojmova precizno usmjerenih na tematiku rada kako bi se bolje i potpunije razumjela ideja završnog rada.

2.1.1. Visoki hidrostatski tlak – način djelovanja, primjena i utjecaj na namirnice

U tipičnoj operaciji obrade namirnice visokim hidrostatskim tlakom, prethodno pakirana hrana se puni u unutrašnjost tlačne kapilare, a nakon toga se tretira visokim tlakom pri čemu se koristi voda kao medij za prijenos tlaka. Direktnom kompresijom korištenom u laboratorijskim mjerilima, volumen kapilare je reduciran djelovanjem hidrauličkog tlaka primjenjenog na klip (Koutchma T., 2014).

HPP je dobio na značaju kao procesna tehnika koja pomaže u zadržavanju svježeg izgleda namirnica. Pokazuje potencijal kao metoda procesiranja prehrambenih proizvoda vrhunske vrijednosti pri čemu se zadržava kvaliteta. To je jedan od načina obrade hrane koji je još uvijek u razvoju i čini hranu sigurnijom i produžava njezin rok trajanja, a istovremeno se u hrani zadržava većina njezinih početnih kvalitetnih i zdravih svojstava. Zadržava se kvaliteta hrane, prirodna svježina i produžava djelovanjem na mikrobiologiju namirnice (Koutchma T., (2014).

Može povećati sigurnost hrane tako što uništava bakterije i parazite koji uzrokuju bolesti prenesene hranom i kvarenje. Također dovodi do specifične kvalitete proizvoda i oslovljava probleme produktivnosti metoda ili aditiva koji bi utjecali na promjenu okusa hrane. Za razliku od konvencionalnih toplinskih tretmana, to je netoplinska metoda očuvanja i pasterizacije koja rezultira sa malim ili nikakvim promjenama u organoleptičkim i nutritivnim svojstvima proizvoda. Namirnice procesirane visokim tlakom imaju bolju teksturu, svježiji okus i poboljšan izgled te povećano zadržavanje nutrijenata u usporedbi s toplinski obrađenim namirnicama. Također se smatra jednom od najboljih inovacija u procesiranju hrane u posljednjih 50 godina.

Obzirom da je taj proces uključuje minimalno zagrijavanje, mnogo aspekata kvalitete može biti značajno slično onima neobrađenima (Ludikhuyze L., Hendrickx M. (2001)).

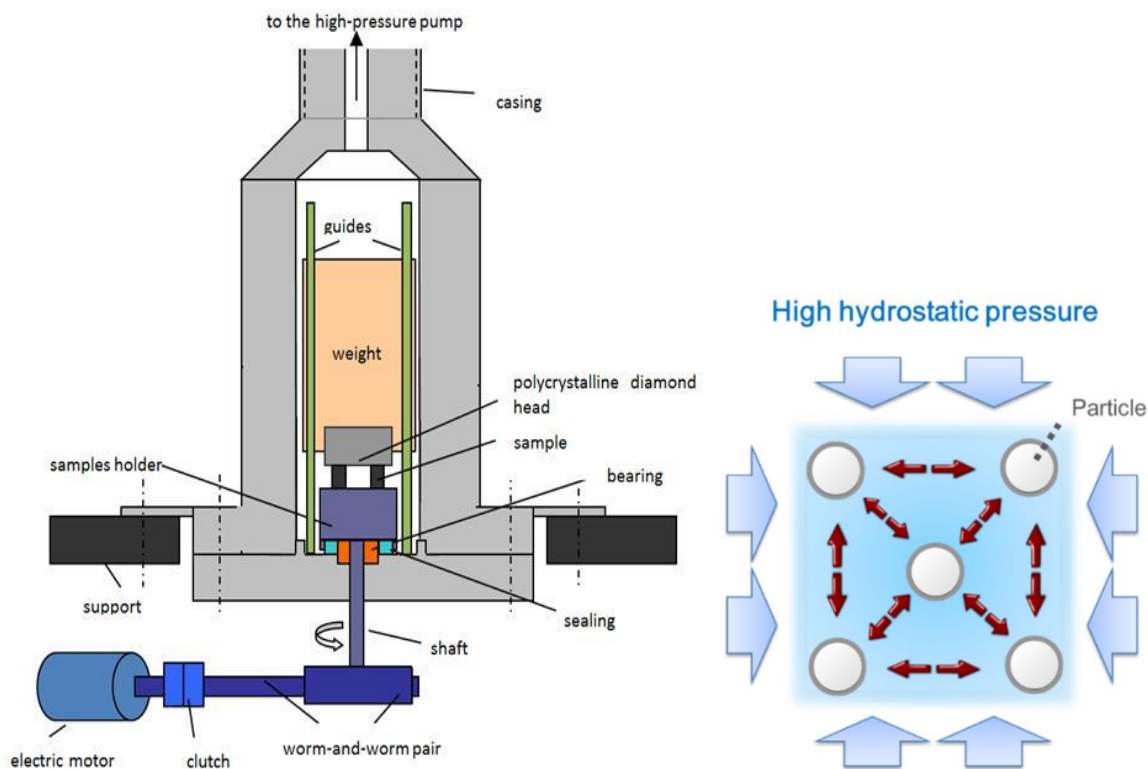
HPP inaktivira mikrobe oštećujući njihovu vanjsku staničnu membranu i esencijalne stanične proteine. Nadalje, također inaktivira neka svojstva hrane vezane uz endogene enzime prisutne u namirnicama zbog svog utjecaja na odmotavanje proteinskih lanaca. Nasuprot toplinskom tretiranju, visoki tlak utječe samo na nekovalentne veze (vodikove, ionske i hidrofobne). Pucanje ionskih veza je povećano visokim tlakom pošto to dovodi do smanjenja volumena zbog elektrorestrikcije vode. Visoki tlak ima mali utjecaj na kemijske konstituente povezane s poželjnim kvalitetama hrane kao što su okus, boja ili nutritivni sastav i stoga proizvodi ostaju prilično blizu potpuno svježem proizvodu.

HPP se bazira na dva osnovna principa: *Le Chatelierovom principu* koji nalaže da tlak pogoduje svim strukturalnim reakcijama i promjenama koje uključuju promjene u volumenu, i na *izostatičkom principu* koji nalaže da je raspodjela tlaka proporcionalna (jednaka) u svim dijelovima namirnice neovisno o njezinom obliku i veličini.

Definira se kao metoda očuvanja namirnice koja uključuje podvrgavanje hrane visokom hidrostatskom tlaku pri čemu se postižu svojstva poželjna od strane potrošača npr. zadržavanje svježine i nutritivne vrijednosti prehrambenih proizvoda. S nutricionističke perspektive jasno je da je HPP izvrsna tehnologija procesiranja hrane koja ima potencijal zadržavanja zdravstveno korisnih sastojaka u hrani. Stoga, hrana obrađena visokim hidrostatskim tlakom može biti prodavana po većoj cijeni od istih namirnica koje su obrađene toplinski. Tlakovi koji se koriste su obično deset puta veći nego u najdubljim oceanima na Zemlji. Tehnologija je bila prihvaćena i prilagođena od strane prehrambenih industrija i industrija materijala i procesnog inženjerstva gdje se komercijalno koristila kod oblikovanja metala i izostatičkog stlačivanja naprednih materijala kao što su dijelovi turbina i keramika.

Tipičan sustav za HPP sastoji se od visokotlačne kapilare, sistema za generaciju (stvaranje) tlaka, sustava za mjerenje/kontrolu temperature i tlaka kao i od sistema za rukovanje materijalom. Hidrostatski tlak se primjenjuje na prehrambene proizvode tako što se upumpava medij za prijenos tlaka (najčešće voda) koji okružuje proizvod. Tlak se prenosi jednoliko na proizvod sa svih strana i upravo je ta jednolika raspodjela tlaka razlog zašto se namirnica ne raspukne tijekom obrade. Ona može biti provedena na sobnoj temperaturi ili nižim

temperaturama čime se eliminira nastanak nepoželjnih okusa koji nastaju prilikom toplinske obrade. Tehnologija je posebno korisna za toplinski osjetljive proizvode. Također ambalaža proizvoda mora biti takva da može podnijeti promjenu u volumenu od 15% nakon čega se vraća u prvotni oblik. Primjena visokog tlaka dovodi do promjene temperature tekućih sastojaka za oko 3 °C za svakih 100 MPa. Ako namirnica sadržava velik udio masti tada je promjena temperature još veća (8–9 °C/100 MPa). Namirnica se hladi na svoju početnu temperaturu tijekom dekompresije ukoliko nije došlo do gubitka ili nastanka topline od stijenke tlačne kapilare za vrijeme faze zadržavanja tlaka. I tekuća i kruta hrana može biti procesirana pomoću visokog tlaka. Namirnice sa većim udjelom kiselina (nižeg pH) su najbolji kandidati za HHP. Proces se ne može koristiti za da bi slabo kisele namirnice (kao što su povrće, mlijeko ili juhe) učinili stabilnima za duže čuvanje zbog nemogućnosti visokog tlaka da ukloni spore. Ali može biti upotrijebljena za produljivanje roka trajanja u hladnim uvjetima (hladnjaku) i za eliminiranje rizika od raznih patogena koji se prenose hranom. Ako hrana ne sadržava dovoljno vlage tada HPP možda neće biti dovoljno učinkovita metoda uništavanja mikroorganizama (Rastogi, Navin K., 2013).



Slika 1. prikaz uređaja za HPP i osnovni (izostatički) princip rada

2.1.2. Voćni smoothieji – definicija i sastav

Prošlih godina smoothieji na bazi voća su dobili na popularnosti diljem svijeta i trenutno čine velik dio tržišta osvježavajućih napitaka. Razlog tome je prvenstveno podizanje svijesti među ljudima, praktičnost konzumiranja i okus i prirodnost koju pružaju smoothieji. Sa industrijskog stajališta, HPP je korišten u tvrtkama, najčešće u malima i srednjima kako bi se zadržala visoka kvaliteta proizvoda sa dobrim omjerom troškova/dobiti. (Rodrigo et al. 2010). Za kisele proizvode ($pH < 4,5$) kao što su upravo voćni smoothieji, HPP komercijalni uvjeti kreću se od 300 do 600 MPa sa vremenom zadržavanja između 1 i 5 minuta. (Andrés et al. 2016).

Smoothieji sadrže smjesu unutarstaničnih sadržaja različitih dijelova voća i smjesa može izložiti različitim biokemijskim ponašanjima od onih kada su komponente individualno. Iako je mikrobiološka korist HPP tretmana u voćnim proizvodima dobro razumljiva, degradacija nutrijenata i senzorske karakteristike u kompleksnom matriksu uključujući različito voće kao što je u smoothiejima, zahtijeva daljnju evaluaciju.

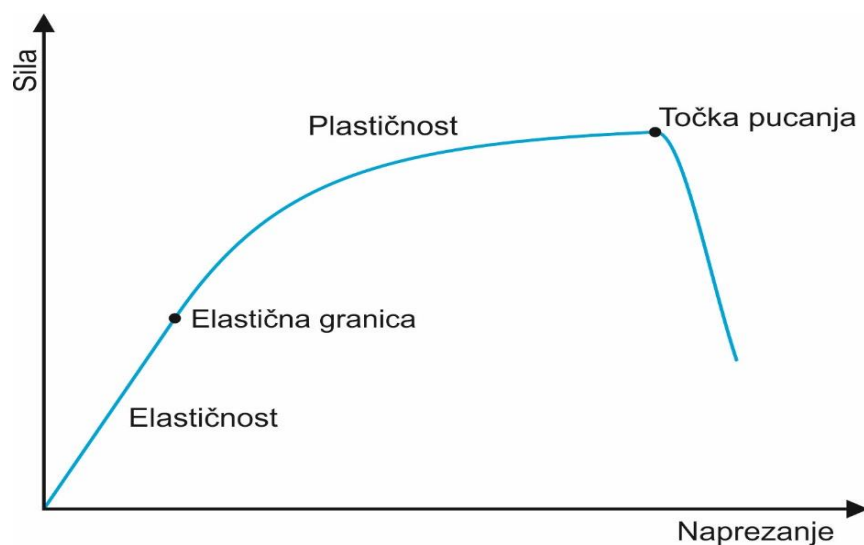
2.1.3. Fizikalna svojstva

Pod fizikalnim svojstvima hrane podrazumijevamo svojstva hrane kao što su npr. viskoznost i teksturna svojstva. Tekstura je jedna o najvažnijih karakteristika u određivanju i definiranju kvalitete hortikulturalnih usjeva. Tekstura je ujedno i najvažniji atribut hrane kada se govori o hrani koja za čovjeka ima prihvatljiv okus. Pitanje teksture hrane je osjetilna kategorija, a definira se kao reakcija na silu ili taktilni osjećaj. Tekstura tj. „*teksturna svojstva*“ uključuju niz parametara, kao što su čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, kohezivnost, adhezivnost itd. Teksturna svojstva se primarno doživljavaju osjetom dodira, u ustima ili nekim drugim dijelom tijela, na primjer rukama. Teksturna svojstva imaju presudnu ulogu na odluku potrošača hoće li kupiti proizvod ili ne. Doživljaj hrane tijekom konzumacije povezan je sa načinom na koji se hrana lomi u ustima. Počinje sa početnom teksturom hrane i teksturom koju je poprimilo tijekom žvakanja (Tijskens, i sur., 2004).

Osnovne varijable koje se koriste kod proučavanja mehaničkih deformacija hrane su sila [N], vrijeme [s] i deformacija [mm; %]. Odnos sile i deformacije ovisi o vremenu. Svaki materijal koji je podvrgnut djelovanju vanjske sile mijenja položaj i oblik, a veličina promjene ovisi o

unutarnjim svojstvima materijala. Postoje dva ekstrema, savršeno elastični materijali i savršeno plastični materijali. Savršeno elastični materijali su oni koji se pod utjecajem vanjske sile deformiraju, a prestankom djelovanja vanjske sile vraćaju se u prvobitan oblik. Iako za mnoge elastične materijale vrijedi linearna funkcija omjera primijenjenih sila i naprezanja materijala. Savršeno plastični materijali su oni koji i nakon prestanka djelovanja vanjske sile zadržavaju deformirani oblik. Plastičnost je u fizici opisana kao deformacija materijala zbog djelovanja određenih sila (vanjskih sila). Vanjske sile djeluju na materijal na takav način da na njegovoj površini izazivaju nepovratne deformacije pa se nakon prestanka djelovanja sile materijal ne vraća u svoj početni oblik. Ovo svojstvo nazivamo plastičnost materijala. Plastične deformacije mogu se primijetiti kod prehrambenih artikala kao što su maslac, margarin, tijesto, pudinzi i sl. (Renfu i sur., 2004; Brnčić i sur., 2006; Karlović i sur., 2010).

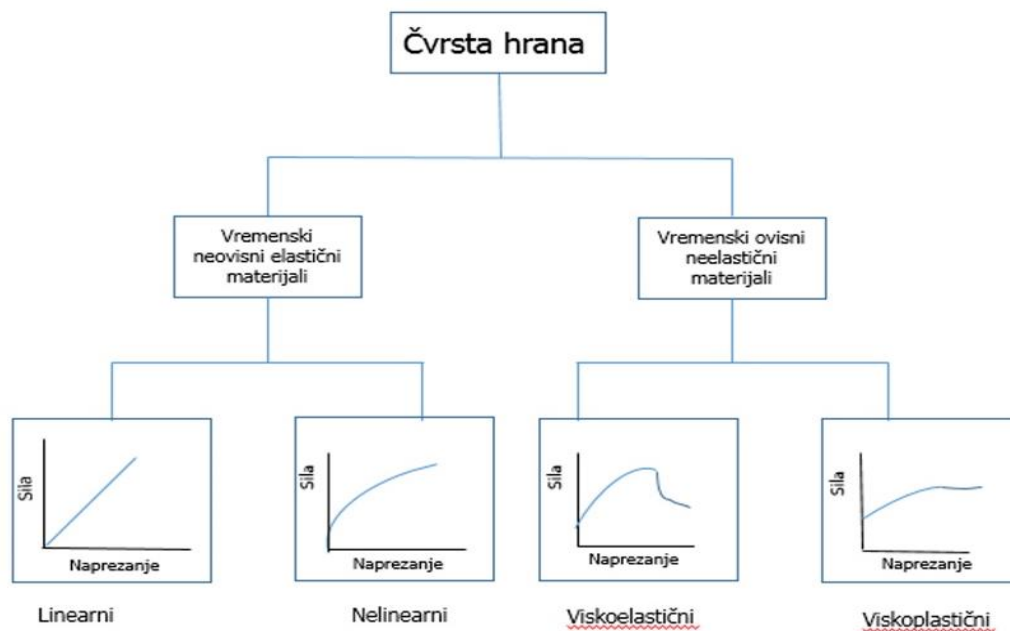
Većina materijala s kojima se susrećemo nalaze se između dva ekstrema (savršeno plastični i savršeno elastični). U prirodi je više viskoelastičnih materijala. Kod viskoelastičnih materijala vrijedi pravilo da se uz primjenu određene količine vanjske sile ponašaju kao elastični, ali ako se dovoljno poveća sila viskoelastični materijali se počinju ponašati kao plastični. Sa pojmom elastična granica opisan je prijelaz materijala iz stanja elastičnosti u stanje plastičnosti. Nakon plastičnosti, ako se vanjska sila koja djeluje na materijal i dalje povećava, dolazi do pucanja materijala.



Slika 2. stanje viskoelastičnog materijala

2.1.3.1. Tekstura

Teksturna svojstva ubrajaju se u fizikalna svojstva koja proizlaze iz strukture hrane. Mehanički utjecaj na promjenu fizikalnih svojstava hrane primjenom odgovarajuće sile tumači znanost pod nazivom reologija. Reologija nam pomaže u razumijevanju osnovnih načela i procesa mjerenja teksturnih svojstava hrane. Hrana (čvrsta) ovisno o mehaničkom odgovoru može biti klasificirana kao vremenski neovisan (elastičan) ili vremenski ovisan (plastičan) materijal. Kod vremenski neovisnih elastičnih materijala, mehanički odgovor je neovisan o vremenu i nakon uklanjanja opterećenja deformirani materijal se vraća u izvorni oblik. Vremenski neovisni elastični materijali mogu se podijeliti na linearne elastične materijale i nelinearne elastične materijale. Vremenski ovisni materijali mogu biti viskoelastični i viskoplastični. Viskoelastični materijali će nakon uklanjanja opterećenja djelomično vratiti svoj izvorni oblik, a viskoplastični materijali će zadržati deformirani oblik. Većina bioloških i prehrambenih materijala su viskoelastični kod malih i srednjih napreznja (Renfu i sur., 2004).



Slika 3. ovisnost utjecaja opterećenja na deformaciju krutih sirovina elastičnih i plastičnih svojstava

2.1.3.2. Viskoznost

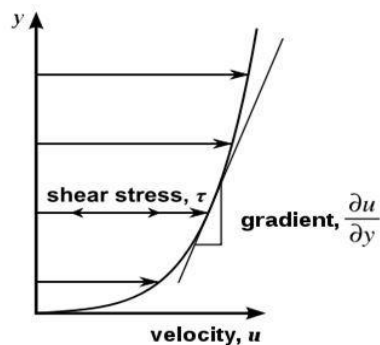
Viskoznost predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja koje djeluje kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju tekućina kada na njih djeluje smično naprezanje. S porastom temperature vrijednost opada.

Postoje različite vrste viskoznosti :

a) Dinamička viskoznost je koeficijent unutrašnjeg trenja čestica ulja te određuje dinamiku nestlačivog newtonovskog fluida. Izražava se u jedinici Pa·s. Ako se fluid sa viskoznosti od 1 Pa·s stavi između dvije ploče, te se jedna ploča gurne tangencijalno od 1 Pa, ploča će preći jednaku debljinu slojeva između ploča u 1s.

b) Kinematička viskoznost je specifični koeficijent unutrašnjeg trenja ulja i predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i specifične gustoće ulja. Izražava se u jedinicama m² /s ili mm² /s.

c) Volumenska viskoznost određuje dinamiku newtonovskog fluida.



$$\text{Viscosity, } \tau = \mu \frac{du}{dy}$$

Where,

μ = Dynamic viscosity |

τ = Shear stress= F/A

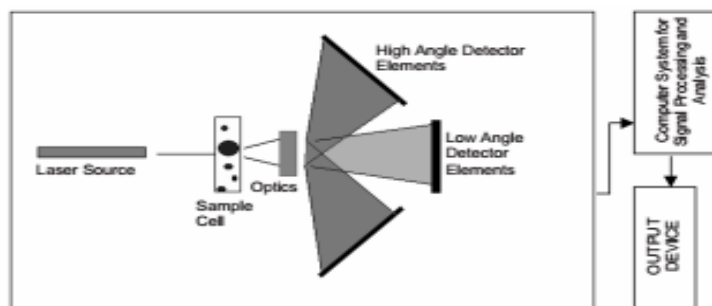
$\frac{du}{dy}$ = Rate of shear deformation

Slika 4. matematičko objašnjenje viskoznosti

Sa aspekta senzorne analize to je sila koja je potrebna da se tekućina iz žlice prelije preko jezika ili da se raširi preko supstrata. Viskozitet koji je karakterističan je za homogene, Njutnovske tekućine. Odnosi se na stupanj tečenja tekućine pod utjecajem neke sile, kao što je gravitacija. Viskozitet je i mjera unutrašnjeg trenja molekula. U procesima prerade viskozitet ima vrlo važnu ulogu kao što je u slučaju kod cijevnog transporta, miješanja, odvage, punjenja, itd. Za povećanje viskoziteta u prehrambenoj tehnologiji koriste se pektini, polisaharidne gume, sredstva za želiranje i ugušćivači. Viskozitet se mjeri gustoćom čestica po jedinici volumena, odnosno viskozimetrom.

2.1.3.3. Raspodjela veličine čestica

Metode određivanja veličine čestica sastavni su dio klasifikacije tvari i pomažu pri određivanju svojstava tvari i u konačnici njihove namjene. Budući da je tehnologija u zadnjih par desetljeća poprilično napredovala danas postoje različite metode određivanja veličine čestica. Neke od njih su sedimentacija, lasersko raspršenje, akustične metode, dinamičko raspršenje svjetla i električno očitavanje. Svaka metoda ima određene prednosti i mane u svojoj primjeni pa je prema tome i tekao put njihova daljnjeg razvijanja (Stojanović Z. i sur.). *Laserska difrakcija ili lasersko raspršenje* jedna je od najraširenijih metoda za određivanje veličine čestica. Instrumentacija potrebna za analizu uzorka jednostavna je za korištenje i poprilično atraktivna zbog mogućnosti analize širokog spektra veličina čestica i disperzijskih sredstava. Analiza veličine čestica laserskom difrakcijom oslanja se na činjenicu da će čestice prolazeći kroz lasersku zraku raspršiti svjetlo pod kutem koji je direktno proporcionalan njihovoj veličini. Smanjenjem veličine čestica logaritamski se povećava promatrani kut raspršenja svjetlosti. Intenzitet raspršenja također ovisi o veličini čestica, smanjuje se s volumenom čestice. Veće čestice zato raspršuju svjetlost pod ostrim kutevima s višim intenzitetom, dok manje čestice raspršuju svjetlost pod širim kutem, ali s niskim intenzitetom. Tipična aparatura za lasersku difrakciju sastoji se od lasera (izvora koherentne intenzivne svjetlosti određene valne duljine), fokusirajuće leće, ćelije s uzorkom, serije detektora za mjerenje uzorka svjetlosti na širokom rasponu kuteva (BS ili detektor pozadinskog raspršenja, LA ili light absorption-detektor apsorpcije svjetlosti) i neke vrste sistema za prezentaciju uzorka koji osigurava prolazak uzorka kroz lasersku zraku u vidu homogene struje čestica u poznatom stanju disperzije. Prednosti laserske difrakcije su fleksibilnost, mogućnost neprestane reprodukcije, jednostavnost, širok raspon mjerenja, primjena na suhe i vlažne uzorke i brzina dobivanja rezultata. Metoda nije destruktivna, nije invazivna te nema potrebe za vanjskom kalibracijom uređaja. (Rawle A.,).



slika 5. shematski prikaz komponenti u tipičnom laserskom difrakcijskom instrumentu

3. Materijali i Metode

3.1. Materijali – Priprema uzorka

Postupak pripreme je uključivao pripremu i analizu jedne vrste smoothieja koji je napravljen pomoću blendera u kojem smo usitnili 2x140 grama ananasa (oguljenog), 2x1 srednju jabuku (neoguljenu), 2x1 srednju bananu (oguljenu) i tome dodali 2x250 mL svježeg kravljeg mlijeka te dobivenu smjesu prenijeli u 8 plastičnih bočica od po 100 mL i dobro ih začepili te na taj način pripremili uzorke za tretman visokim hidrostatskim tlakom (Stansted Fluid Power, UK, 2L). Uzorke smo podvrgnuli visokom tlaku različite jačine i različitog vremena trajanja tretmana. Četiri uzorka su bila podvrgnuta tlaku od 200 MPa, od čega su dva bila pod njegovim djelovanjem 3 minute, a druga dva 6 minuta. Iduća četiri uzorka su bila podvrgnuta tlaku od 400 MPa, od čega dva 3 minute, a druga dva 6 minuta. Dupli broj uzoraka izloženih jednakom tlaku i vremenu trajanja tretmana je služio za to da imamo jedan cijeli uzorak (bočicu) za postupak određivanja teksture. Također smo dio smjese ostavili i kao netretirani uzorak, odnosno na njega nismo primijenili visoki tlak kako bismo mogli uspoređivati svojstva netretiranog uzorka i tretiranih uzoraka pomoću niza postupaka.

3.2. Metode i postupci istraživanja

3.2.1. Mjerenje viskoznosti i pH

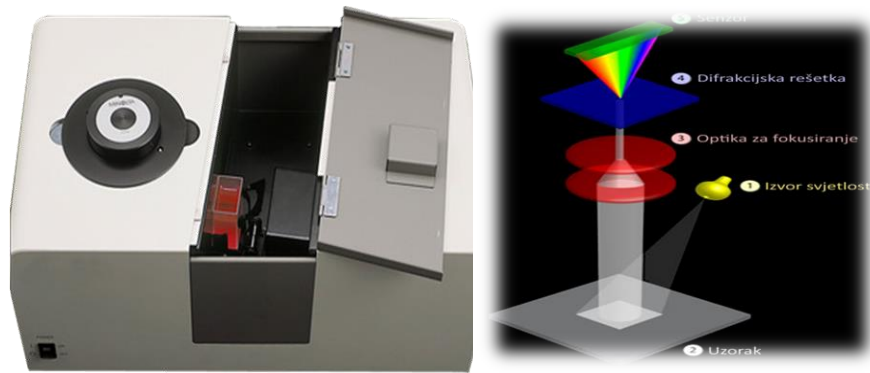
Svakome uzorku voćnog smoothieja odredila se viskoznost pomoću digitalnog viskozimetra (Mesu Lab, ME-NDJ-5S, nastavak L3) uranjenjem nastavka u staklenu času s uzorkom, a pH-vrijednost pomoću digitalnog pH-metra uranjenjem sonde u svaku od bočica.



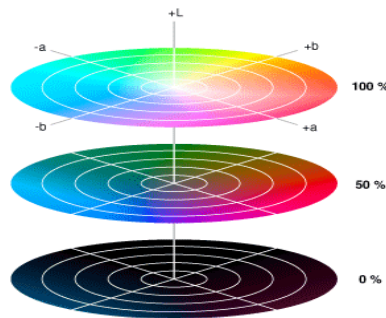
Slika 6. digitalni viskozimetar i digitalni pH-metar

3.2.2. Kolorimetrija

Boja uzoraka voćnih smoothieja određena je pomoću uređaja CM – 3500d (kolorimetar – Konica – Minolta, Japan). Uređaj se kalibrira za izabranu masku otvora 8 mm. Postavljanjem geometrije na $d/8$, uzorak se namjesti na površinu otvora i mjere se reflektancije u vidljivom području: L^* , a^* , b^* vrijednost. Sva mjerenja provedena su u (Specular Component Excluded) modu. Pomoću računalnih programa „Spectra Magic™ NX Ver. 1.7” i „Color Data Software CM - S 100 W” očitane su dobivene vrijednosti.



Slika 7. Kolorimetar CM-3500d i princip rada (Konica-Minolta, Japan)



slika 8. Koordinatni sustav CIE - L^* , a^* , b^*

gdje su:

L^* koordinata svjetline s vrijednostima u rasponu od 0 do 100

a^* koordinata obojenja s pozitivnim i negativnim smjerom, tj. vektorom crvene boje, $+a^*$ i vektorom komplementarne zelene boje, $-a^*$

b^* koordinata obojenja s pozitivnim i negativnim smjerom, tj. vektorom žute boje, $+b^*$ i vektorom komplementarne plave boje, $-b^*$ sistema boje

3.2.3. Mikroskopiranje

Uzorci su mikroskopirani korištenjem optičkog mikroskopa s povećanjem od 100x, 200x, 400x. Mikroskop je preko digitalnog fotoaparata (Olympus E, Japan) bio spojen na računalo.

3.2.4. Određivanje teksture

U ovom istraživanju, mehaničko određivanje čvrstoće pektinskih biofilmova provedeno je pomoću analizatora teksture *TA.HDPlus* (Stable Micro Systems, Velika Britanija).



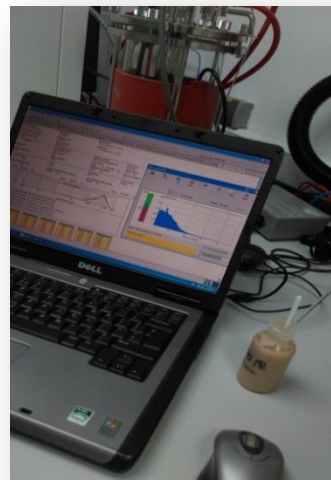
Slika 9. analizator teksture TA.HDPlus (Stable Mycro System, Engleska)

Analizu je moguće obaviti primjenom takozvanog „utega“ koji definira maksimalnu silu otpora materijala u ovisnosti o njegovim fizikalnim karakteristikama. Na analizator se postavlja uteg koji definira maksimalno moguće opterećenje od 750 kg s pripadajućim čeljustima. Na temelju dobivenih rezultata iz grafa ovisnosti sile primijenjene za prodiranje u uzorak i prijednog puta sonde, tvrdoća je izračunata kao maksimalna sila postignuta prilikom prodiranja sonde u uzorak. Iako se kod analize teksture prehrambenih proizvoda češće izražava u kg, što je posljedica povezanosti s organoleptičkom analizom, jedinica za tvrdoću koja se koristila u istraživanju je N. Elastičnost se računa kao udaljenost koju je sonda prešla od početka prodiranja do lomljenja uzorka, te se izražava u mm. Za dobivanje vrijednosti adhezivnosti uzoraka mjerila se površina iznad krivulje ovisnosti sile o putu, nastale tijekom izvlačenja sonde iz samog uzorka.

3.2.5. Određivanje raspodjele veličine čestica

Za određivanje (raspodjele) veličine čestice korišten je bio uređaj sa slike 10. koji radi na principu difrakcije laserske svjetlosti. Prilikom mjerenja uzorka možemo razlikovati tri koraka:

- 1) Pripremljen i dispergirani uzorak u odgovarajućoj unosimo u mjernu zonu instrumenta i za tu namjenu služe disperzijske jedinice. Ukoliko je uzorak nereprezentativan ili loše dispergirani osnovna mjerenja neće biti točna, tako da svaka daljnja analiza neće dati točan rezultat.
- 2) Funkcija optičkog instrumenta je snimanje spektra raspršene svjetlosti s pripremljenog uzorka tj. mjerenje. Kao što je spomenuto, dio instrumenta je niz pojedinačnih detektora. Svaki prikuplja raspršenu svjetlost određenog dijela ugla. Jedan snimak prikupljen ovim detektorima prikazuje spektar svjetlosti raspršene tokom prolaska čestica kroz laserski snop tijekom određenog vremena. Jedan snimak ne bi bio dovoljan za prikazivanje reprezentativnog očitavanja spektra. Da bi se riješio ovaj problem, tokom svakog mjerenja instrument bilježi oko 2000 snimaka, jedan snimak svaku milisekundu, koje oblikuje onda u konačni rezultat.
- 3) Kada je mjerenje gotovo, neobrađeni podaci se softverski mogu analizirati koristeći definirane optičke parametre.



Slika 10. Uređaj za LD analizu Mastersizer 2000, Malvern Instruments, UK: optički instrument i mjerne ćelije Scirocco, HydroS i Hydro μ P

4. Rezultati i Rasprava

4.1. Mjerenje viskoznosti i pH

Tablica 1. rezultati mjerenja viskoznosti i pH uzoraka smoothieja

uzorak	viskoznost [mPas]	pH
200 MPa/3 min	618	4,78
200 MPa/6 min	381	4,77
400 MPa/3 min	427	4,89
400 MPa/6 min	523	4,86
svježi smoothie	602	4,78

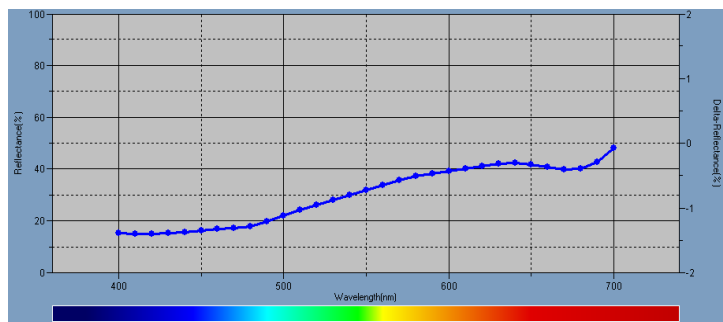
Iz dobivenih rezultata vidimo da kod uzoraka smoothieja podvrgnutim različitim tretmanima HPP nema velikih razlika u izmjerenim vrijednostima viskoznosti i pH-vrijednosti. Primjećuje se jedino malo smanjenje viskoznosti kod duljeg tretmana HPP-om (6 min), isto kao i minorno smanjenje pH u usporedbi s onima u trajanju od 3 min (za istu jačinu od 200, odnosno 400 MPa), no te promjene ne smatramo značajnima za proizvod.

4.2. Kolorimetrija i mikroskopiranje

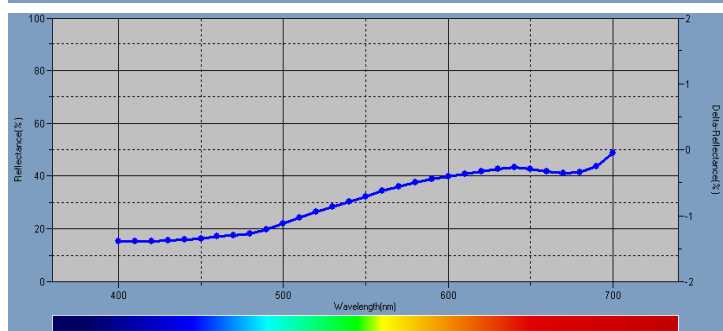
Tablica 2. vrijednosti dobivene kolorimetrijskom analizom

uzorak	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	C*(D65)	h(D65)
200MPa/ 3min	69,5	4,31	25,53	25,89	80,41
200MPa /6min	67,64	5,29	24,70	25,26	77,91
400MPa/3min	64,74	5,56	24,32	24,95	77,12
400MPa/ 6min	63,11	7,35	25,94	26,96	74,18
svježi smoothie	62,75	7,15	25,74	26,71	74,47

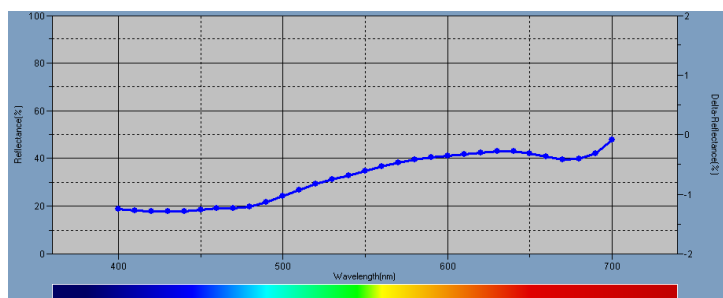
REZULTATI KOLORIMETRIJSKE ANALIZE (BOJA POJEDINOG UZORKA):



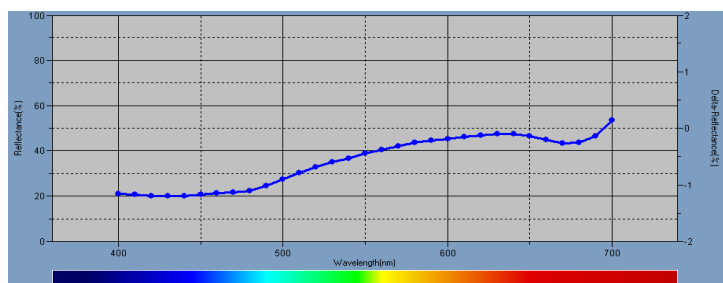
netretirani uzorak



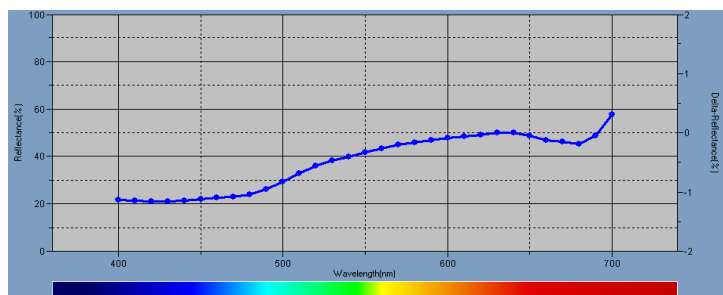
200 MPa/3 min



200 MPa/6 min



400 MPa/3 min



400 MPa/6 min

Slika 11. kolorimetrijska analiza neobrađenog uzorka i uzorka obrađenih tlakovima od 200 i 400 MPa u trajanju od 3 i 6 min

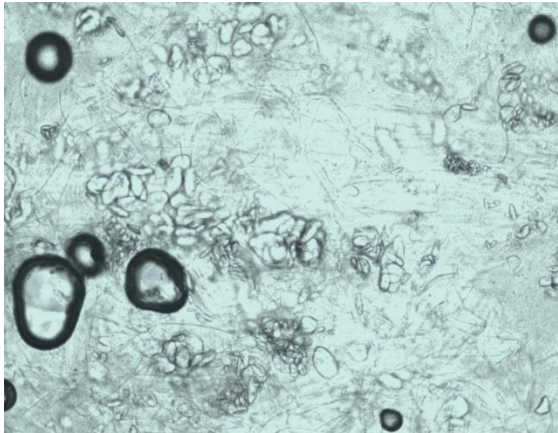
KOLORIMETRIJA:

Na temelju dobivenih vrijednosti L , a i b , možemo uočiti da nema značajnih promjena u boji uzoraka smoothieja, s obzirom da se su L i b vrijednosti skoro jednake za svaki pojedini uzorak, dok nekih manjih razlika ima kod a vrijednosti, što može ovisiti o tome da li je u uzorku uzetom za analizu bio veći ili manji udio (crveno-zelene kore) kore jabuke pošto je a^* koordinata obojenja s pozitivnim i negativnim smjerom, tj. vektorom crvene boje, $+a^*$ i vektorom komplementarne zelene boje, $-a^*$.

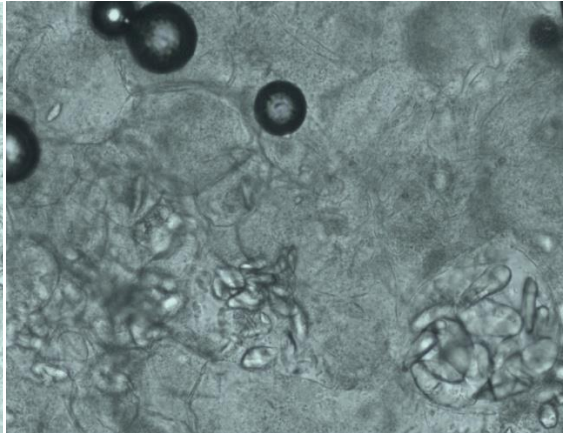
Da se uzorci ne razlikuju u boji nakon HPP tretmana potvrđuju i grafovi dobiveni kolorimetrijskom analizom kod kojih je krivulja reflektancije (prikazuje ovisnost reflektancije o valnoj duljini) približno jednaka za svaki uzorak. Mogu se vidjeti blaži rast/pad kod valnih duljina za crvenu i zelenu boju povećanjem jačine tretmana i vremena tretiranja koji nisu značajni, odnosno razlika se golim okom ne uočava.

MIKROSKOPIRANJE:

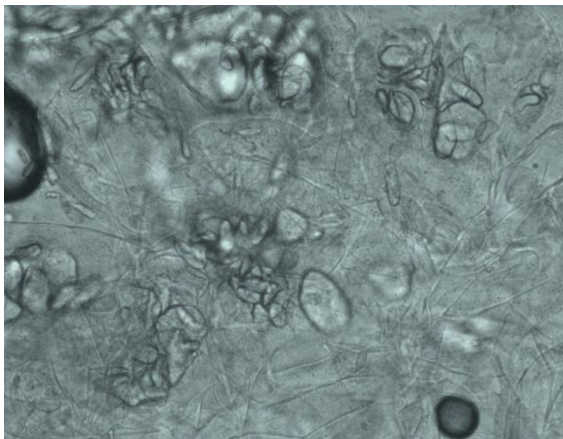
Mikroskopiranjem uočavamo da hidrostatski tlak nije značajno narušio staničnu strukturu komponenata voćnih smoothieja jer na svakom se povećanju i uzorku uočavaju stanične stijenke i vlaknasta struktura i nije došlo do pucanja tih membrana/stijenki. (Prisutni mjehurići na mikroskopskim slikama potječu od zraka koji je ušao ispod stakalca.) Manji utjecaj na mikrostrukturu se zapaža kod uzorka koji je bio izložen najjačem tretmanu (400 MPa) i najduže vrijeme (6 min) gdje ona nije toliko razgranata, no to se također ne uočava golim okom.



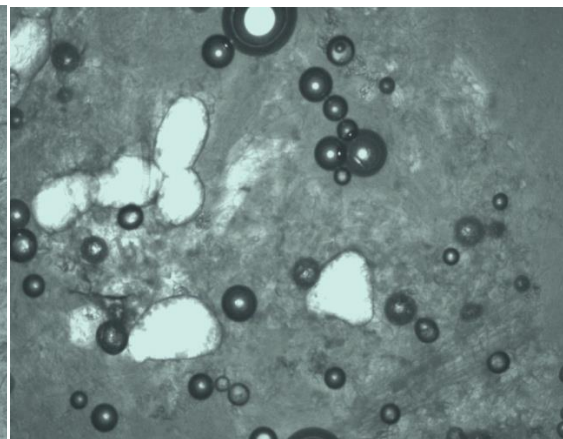
Slika 12. mikr.slika (100x) uzorka smoothieja (neobrađenog)



Slika 13. mikr. slika (200x) uzorka smoothieja (400 MPa/3 min)



Slika 14. mikr. slika (200x) uzorka smoothieja (200 MPa/6 min)



Slika 15. mikr. slika (200x) smoothieja (400 MPa/3 min)

4.3. Tekstura

Tablica 3. izrač. vrijed. dobivene na temelju izmjerene maks. sile i vremena potrebnog za pucanje uzorka

MPa	t	sila(F_{max})/N	rad (W) /mJ	adhezivnost /mJ
200	3	0,290	738,889	19,736
200	6	0,364	816,637	34,678
400	3	0,324	722,635	21,748
400	6	0,359	767,538	27,502
netretirani		0,371	891,769	62,095

Prilikom određivanja mehaničke čvrstoće biofilmova sa analizatorom teksture dobiveni su dijagrami ovisnosti maksimalne upotrebljene sile (tvrdoća uzorka) F_{max} [N] o vremenu potrebnom za prekid uzorka t [s].

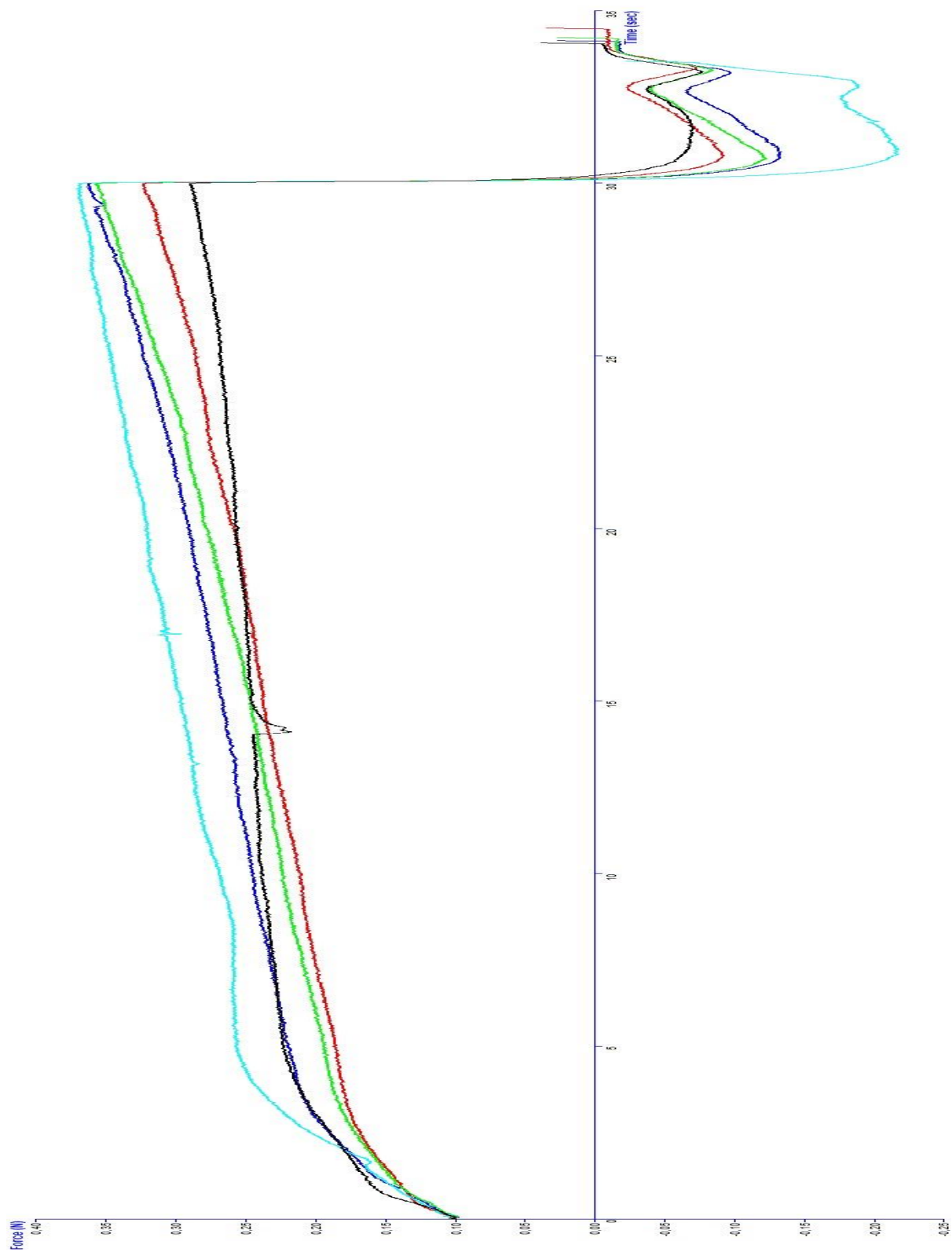
Iz tih vrijednosti izračunate su slijedeće vrijednosti:

Adhezivnost [mJ] koja se definira kao mehaničko svojstvo teksture koje se odnosi na silu koja je potrebna da se ukloni materijal koji prijanga za usta ili supstrat.

Rad potreban za pucanje, W [J; Nm⁻¹]:

Rad potreban za pucanje uzorka definiran je matematički ukupnom površinom ispod teksturne krivulje izražen u [J]. Po definiciji rad je jednak umnošku sile potrebne za pucanje uzorka i prijednog puta čeljusti do pucanja.

Prilikom interpretacije dobivenih rezultata važno je objasniti odnos maksimalne primijenjene sile zbog koje dolazi do pucanja uzorka i odnosa utrošenog rada.



Slika 16. teksturni profili uzoraka smoothieja

Na teksturnim profilima uzoraka smoothieja i uz pomoć tablice 3., uočavamo da tirkizna krivulja, koja odgovara netretiranom smoothieju, ima najveću površinu ispod sebe, odnosno najveći rad je ostvaren kod tog uzorka. On ima također i najveću adhezivnost i najveću postignutu maksimalnu silu, odnosno tvrdoću. Slijedi tamnoplava krivulja sa nešto nižim ostvarenim radom, a ona odgovara uzorku koji je tretiran 6 minuta na 200 MPa. Nakon njega je po količini rada zelena krivulja koja odgovara uzorku također tretiranom 6 minuta, no na 400 MPa, stoga možemo zaključiti da dulji tretman visokim tlakom blago utječe na rad odnosno umnožak sile potrebne za pucanje uzorka i prijeđenog puta čeljusti do pucanja. Najmanju površinu ispod krivulje ima uzorak tretiran sa 400 MPa u kraćem vremenu trajanja (3 minute). Točka pucanja je za sve uzorke ista, odnosno nakon istog vremena (oko 30 sekundi) dolazi do pucanja kod svih uzoraka bez obzira na tretman visokim tlakom.

Dok je za pucanje uzorka mjerodavan utrošeni rad, za čvrstoću je mjerodavna maksimalna sila. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su netretirani uzorak i uzorci tretirani dulje vrijeme (6 minuta) čvršći od onih tretiranih 3 minute.

Temeljem rezultata vidimo da ne postoje neke značajne razlike između vrijednosti teksturnih parametara obrađenih i neobrađenog smoothieja što znači da visoki hidrostatski tlak ne mijenja svojstva tih proizvoda.

4.4. Raspodjela veličina čestica

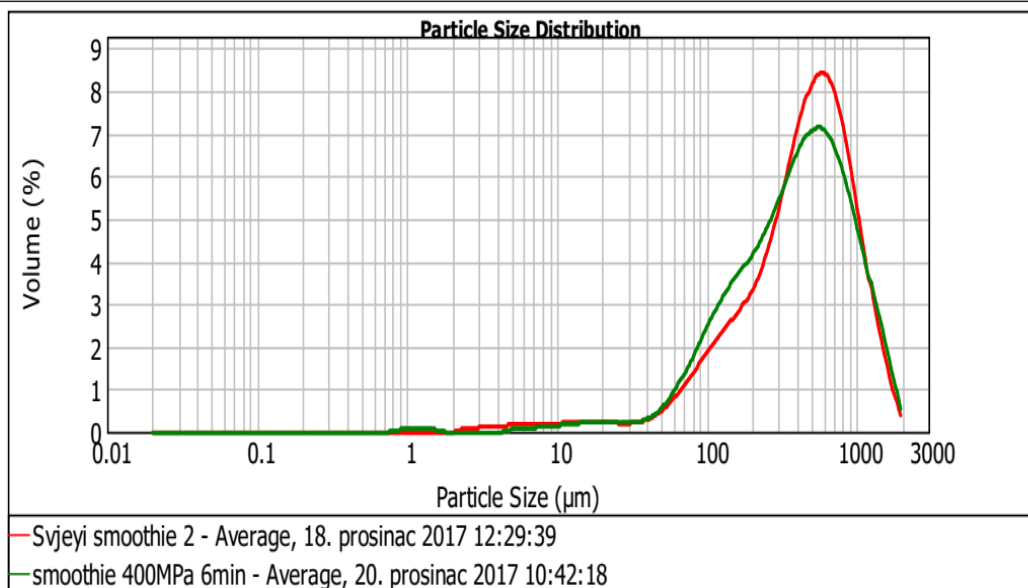
Tablica 4. vrijednosti dobivene mjerenjem raspodjele veličina čestica za uzorke smoothieja

uzorak	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
200MPa/ 3min	105,270	421,059	1009,377
200MPa /6min	103,996	401,236	999,927
400MPa/3min	102,717	400,122	968,534
400MPa/ 6min	101,674	410,555	1065,032
svježi smoothie	104,564	478,015	1104,734

d(0.1): 101.674 um

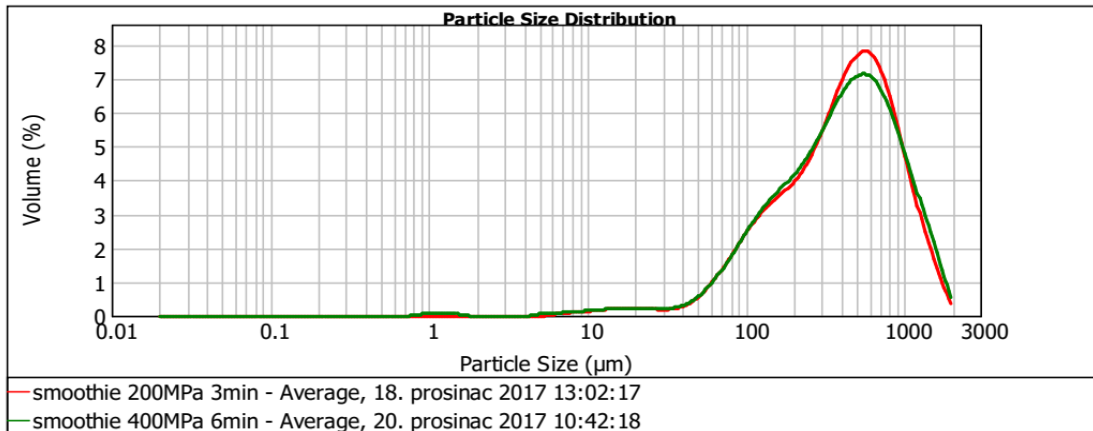
d(0.5): 410.555 um

d(0.9): 1065.032 um



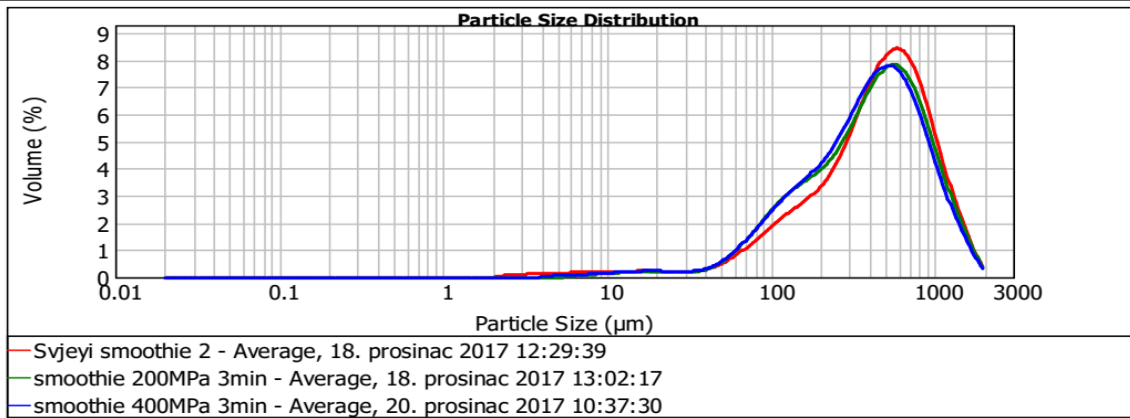
Slika 17. rezultati raspodjele veličina čestica – svježi smoothie i smoothie 400 MPa/6 min

d(0.1): 101.674 um d(0.5): 410.555 um d(0.9): 1065.032 um



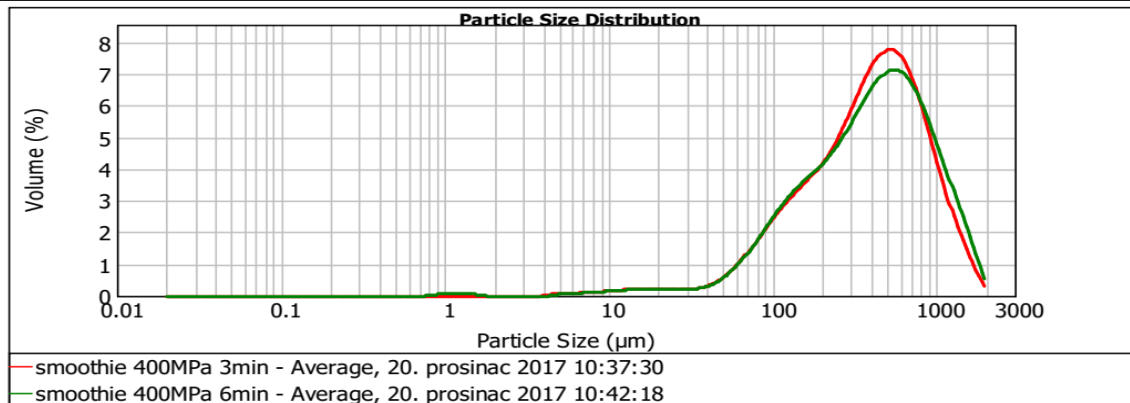
Slika 18. rezultati raspodjele veličina čestica – smoothie 200 MPa/3 min i 400 MPa/6 min

d(0.1): 102.717 um d(0.5): 400.122 um d(0.9): 968.534 um



Slika 19. rezultati raspodjele veličina čestica - svježi, 200 MPa/3 min i 200 MPa/3 min

d(0.1): 101.674 um d(0.5): 410.555 um d(0.9): 1065.032 um



Slika 20. rezultati raspodjele vel. čestica – smoothie 400 MPa/3 min i smoothie 400 MPa/6 min

Kako raspodjela veličina čestica može osigurati važne informacije što se tiče procesa i same kvalitete proizvoda, često je potrebna usporedba jedne raspodjele sa drugom ili sa modeliranim raspodjelama. Pošto su samo srednja vrijednost i medijan one vrijednosti koje su često korištene za tu svrhu, važni podaci često mogu nedostajati. Kao takve, od metoda se zahtijeva da uzmu u obzir cijelu raspodjelu i ne zahtijevaju modeliranje raspodjele.

Dobiveno je nekoliko grafova kao rezultati raspodjele veličina čestica (RVČ).

Na slici 17. je dana usporedba krivulje RVČ za svježi (netretirani) voćni smoothie i za onaj tretiran najduže vrijeme (6 minuta) najvećim tlakom (400 MPa). Kod ovih sasvim suprotnih slučajeva se uočava razlika u krivuljama RVČ. Za svježi smoothie se iz tablice 4. vidi da je 90% čestica veličine 1104,734 μm , dok za tretirani smoothie iznosi 1065,032 μm , što znači da svježi smoothie sadržava više većih čestica od onog izloženog djelovanju visokom hidrostatskom tlaku.

Razlike u krivuljama RVČ se uočavaju i na grafičkim prikazima na slikama 17., 18. i 19.

Ukoliko uspoređujemo smoothie 200 MPa/3 min i smoothie 400 MPa/6 min (slika 18.), možemo očitati da je najveći dio čestica veličine za prvi 1009,377 μm , a za drugi ta vrijednost veća, 1065,032 μm .

Uspoređujući dva smoothieja (slika 20.) izložena 400 MPa, onaj izloženom tom tlaku dulje vrijeme (6 minuta) sadržava veće čestice (1065,032 μm) od onog koji je tom tlaku izložen bio 3 minute (968,534 μm).

Možemo usporediti i 3 smoothieja što prikazuje slika 19. iz koje možemo vidjeti da se krivulje RVČ za 2 smoothieja izložena visokom tlaku isto vrijeme (3 minute) skoro preklapaju, dok se ona za svježi smoothie razlikuje i kod njega prevladava veća veličina čestica.

Na kraju možemo zaključiti da utjecaj visokog hidrostatskog tlaka na raspodjelu veličina čestica za pojedini uzorak smoothieja je malen, odnosno nema značajnih razlika u veličini čestica tretiranih i netretiranog smoothieja.

5. Zaključak

Obrada prehrambenih proizvoda VHT-om je moderna, netermička metoda kojom se osigurava dobra mikrobiološka kvaliteta bez narušavanja senzorskih i nutritivnih karakteristika proizvoda.

Mehanizam djelovanja visokog hidrostatskog tlaka primjenom visokih vrijednosti tlaka (200 i 400 MPa) kao maksimalno vrijeme obrade (6 minuta) ne dovodi do izraženijih fizikalno – kemijskih promjena na obrađeni uzorak. Nakon postizanja radnog tlaka u cilindru tijekom obrade temperatura ne prelazi 25°C pri čemu ne dolazi do promjene na sastojcima smoothieja kao što ugljikohidrati iz voća, a ni na proteinima i laktozi (iz mlijeka) kao niti do denaturacije proteina, a izraženije promjene nisu primijećene niti što se tiče senzorskih ili organoleptičkih svojstava (boja, konzistencija, okus...). Niski pH smoothieja poboljšava učinak HPP protiv mikroorganizama, kao i njihov visok aktivitet vode.

prednosti: troši malo energije, siguran je za korištenje, ne stvara nove kemijske komponente, bolja je senzorska kvaliteta takvih proizvoda, veća mikrobiološka sigurnost, svježiji okus, produljen rok trajanja i prihvaćen je od strane konzumenata.

nedostatci: veći troškovi, mala podrška za širu upotrebu ove tehnologije u svijetu u industriji, teže dostupna oprema

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti:

- 1. Viskoznost i pH uzoraka voćnih smoothieja tretiranih i onog netretiranog visokim tlakom se značajno ne razlikuju.*
- 2. Boja (transmitancija) uzoraka voćnih smoothieja tretiranih i onog netretiranog visokim tlakom se značajno ne razlikuju.*
- 3. HPP nema značajan utjecaj na teksturalna svojstva tretiranih i netretiranog smoothieja.*
- 4. Raspodjela veličine čestica je uglavnom slična kod tretiranih i netretiranog smoothieja.*

HPP-om se bolje očuvala boja i okus voćnih smoothieja i sveukupno gledano, HPP bi moglo biti dobra alternativa za termičku obradu kod proizvodnje visokokvalitetnih voćnih smoothieja, iako treba uzeti u obzir da enzimi koji još uvijek zaostanu u njima, odnosno njihova aktivnost bi mogla ograničavati rok trajanja tih proizvoda.

6. Popis literature

- 1) Andres V., Villanueva M. J., Tenorio M. D., (2016), The effect of high-pressure processing on colour, bioactive compounds, and antioxidant activity in smoothies during refrigerated storage, *Food Chemistry* 192, 328 – 335
- 2) Blum, P. (1997). *Physical Properties Handbook - Reflectance, Spectrophotometry and colorimetry*. Texas A&M University.
- 3) Bosiljkov, T., Tripalo, B., Ježek, D., Brnčić, M., Karlović, S. (2010) Princip rada i primjena visokih tlakova u prehrambenoj industriji, *Kemija u industriji* 59 (11): 539 - 545.
- 4) Culver, Catherine A., Wrolstad, Ronald E., Color Quality of Fresh and Processed Foods, American Chemical Society, Washington DC
- 5) Jillavenkatesa A., Kelly James F., Dapkunas S. J., Particle Size Characterization, *Materials Science and Engineering Laboratory*, 11.-119.
- 6) Jongen W., Fruit and vegetable processing, Published by *Woodhead Publishing* Limited, Abington Hall, Abington Cambridge, England
- 7) Koutchma T. (2014) Adapting High Hydrostatic Pressure (HPP) for Food Processing Operations, Guelph Food Research Center, ON, Canada, Academic Press. Str. 19-21, 67-69., 126.-154.
- 8) Lu, R., & Abbott, J. (2004). Force/Deformation Techniques for measuring texture. U D. Kilcast, *Texture in Food - Volume 2: Solid Foods*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 89.-135.
- 9) Ludikhuyze L., Hendrickx M. (2001) Effects of High Pressure on Chemical Reactions Related to Food Quality. U: *Ultra High Pressure Treatments of Foods*, Hendrickx M. E. G., Knorr D., ur., Springer Science+Business Media, New York. Str: 185-6.

- 10) MacDougall, Douglas B., *Colour in food, Improving quality*, Published by *Woodhead Publishing Limited* Abington Hall, Abington, Cambridge England
- 11) Picouet Pierre A., Hurtado A., Jofré A., Bañon S., Ros J.M. Guàrdia M. Dolors (2016.), *Effects of Thermal and High-pressure Treatments on the Microbiological, Nutritional and Sensory Quality of a Multi-fruit Smoothie*, *Food Bioprocess Technology*, New York
- 12) Rao M. Anandha, *Rheology of Fluid and Semisolid Foods - Principles and Applications*, Second Edition, *Department of Food Science and Technology Cornell University*, NY, USA
- 13) Rastogi, Navin K. (2013.), *Recent Developments in High Pressure Processing of Foods*, Springer US, 23.-44.
- 14) Rawle A., *Basic Principles Of Particle Size Analysis*, Malvern Instruments Limited, Enigma Business Park, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire, UK
- 15) Rosenthal, Andrew J., *Food Texture Measurement and Perception*, *A Chapman & Hall Food Science Book*, Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland, 1999.
- 16) Stojanović Z., Marković S., Uskoković D., *Mjerenje raspodjele veličina čestica metodom difrakcije laserske svjetlosti*, Pregledni rad, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd
- 17) Tao Y., Sun D. W., Hogan E., Kelly A. L. (2014.) *High Pressure Processing of Foods: An Overview*. *Technologies for Food Processing*, Sun D. W., London, Elsevier Science, 4.-5.
- 18) Tijskens L. M. M. & Luyten H. (2004) *Modelling food texture*. Wageningen University and Research Centre, The Netherlands, *Woodhead Publishing Limited* and CRC Press LLC.
- 19) *Texture in food Volume 1: Semi-solid foods*, 2003, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge CB1 6AH, England (The authors have asserted their moral rights.)*
- 20) Syvitski,, James P. M., *Principles, Methods and Applications of Particle Size Analysis*, Cambridge University Press 2007., 17.-41.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Lora Štefić

ime i prezime studenta