

Ovisnost fizikalno-kemijskih svojstava praha ekstrakta cvijeta trnine o uvjetima sušenja raspršivanjem

Cegledi, Ena

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:159:871837>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

Ena Cegledi 767/PI

**OVISNOST FIZIKALNO-
KEMIJSKIH SVOJSTAVA PRAHA
EKSTRAKTA CVIJETA TRNINE O
UVJETIMA SUŠENJA
RASPRŠIVANJEM**

Ovaj rad izrađen je u okviru projekta „Primjena inovativnih tehnologija u proizvodnji biljnih ekstrakata kao sastojaka funkcionalne hrane (IT-PE-FF)“ financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost

Rad je izrađen u Laboratoriju za procese sušenja i praćenje stabilnosti biološki aktivnih spojeva u Centru za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju u Zadru te Laboratoriju za procese konzerviranja i preradu voća i povrća Zavoda za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Verice Dragović-Uzelac, te uz pomoć dr.sc. Ivone Elez Garofulić i doc.dr.sc. Zorana Zorića.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za procese konzerviranja i preradu voća i povrća

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

OVISNOST FIZIKALNO-KEMIJSKIH SVOJSTAVA PRAHA EKSTRAKTA CVIJETA TRNINE O UVJETIMA SUŠENJA RASPRŠIVANJEM

Ena Cegledi, 767/PI

Sažetak: *Trnina (Prunus spinosa L.) je divlja biljka čiji gotovo svi dijelovi pokazuju ljekovita svojstva te su bogat izvor antioksidativnih fenolnih spojeva. Cvijet trnine je još uvijek nedovoljno istražen, a ima velik potencijal za proizvodnju biljnih ekstrakata, prahova i sl.. Stoga je cilj ovog rada bio je ispitati kako odabrani uvjeti sušenja raspršivanjem (temperatura od 120-200 °C, omjer nosača i suhe tvari ekstrakta od 0,70-2,00 i udio nosača arapske gume u iznosu od 0,20-0,80) utječu na fizikalno-kemijska svojstva (iskorištenje, topljivost, sadržaj vlage, nasipnu gustoću, veličinu čestica) praha ekstrakta cvijeta trnine te odrediti optimalne uvjete za proizvodnju praha najboljih svojstava. Općenito, povećanjem temperature i udjela nosača u procesu sušenja raspršivanjem, iskorištenje se povećava, sadržaj vlage smanjuje, topljivost, nasipna gustoća i veličina čestica rastu. Omjer nosača i suhe tvari ekstrakta u iznosu 2,44, bez dodatka arapske gume i pri temperaturi sušenja 164,13 °C su optimalni uvjeti za proizvodnju praha najboljih osobina, kod kojih iskorištenje procesa iznosi 62,67 %, sadržaj vlage u prahu je 2,35 %, a topljivost praha je 76,84 %.*

Ključne riječi: trnina, sušenje raspršivanjem, fizikalno-kemijska svojstva, biljni ekstrakt

Rad sadrži: 56 stranica, 8 slika, 5 tablica, 73 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: prof.dr.sc. Verica Dragović-Uzelac

Pomoć pri izradi: dr.sc. Ivona Elez Garofulić
doc.dr.sc. Zoran Zorić

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof.dr.sc. Branka Levaj (predsjednik)
2. prof.dr.sc. Verica Dragović-Uzelac (mentor)
3. izv.prof.dr.sc. Sandra Albino
4. doc.dr.sc. Danijela Bursać Kovačević (zamjena)

Datum obrane: 25. rujna, 2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Technology of Fruits and Vegetables Preservation and Processing

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

EFFECT OF SPRAY DRYING CONDITIONS ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF BLACKTHORN FLOWER EXTRACT POWDER

Ena Cegledi, 767/PI

Abstract: *Blackthorn (Prunus spinosa L.) is a wild plant in which almost all parts have healing properties and are a rich source of antioxidant phenolic compounds. The flower is still insufficiently explored and has great potential for the production of herbal extracts, powders etc.. Therefore, the aim of this study was to examine how the selected conditions of spray drying (temperature of 120 to 200 ° C, ratio of carrier agent and dry extract substance ranging from 0.70 to 2.00 and the proportion of gum Arabic in the amount from 0.20 to 0.80) influence the physicochemical properties (yield, solubility, moisture content, bulk density, particle size) of the blackthorn aqueous extract powder and also to determine optimal conditions for the production of the best quality powders. Generally, by increasing the temperature and the proportion of the carrier agent in the spray drying process, the yield increases, the moisture content decreases, while solubility, bulk density and particle size increase. The ratio of carrier agent and dry extract substance in the amount of 2.44, without the proportion of gum Arabic and at the drying temperature of 164.13 ° C are the optimal conditions for the production of the best powders, where the yield of the process is 62.67%, the moisture content of the powder is 2, 35% and the solubility of the powder is 76.84%.*

Key words: blackthorn, spray drying, physicochemical properties, herbal extract

Thesis contains: 56 pages, 8 figures, 5 tables, 73 references

Original in: Croatian

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

Mentor: PhD. Verica Dragović-Uzelac, Full Professor

Technical support and assistance: PhD. Ivona Elez Garofulić
PhD. Zoran Zorić

Reviewers:

PhD. Branka Levaj, Full Professor (president)

PhD. Verica Dragović-Uzelac, Full Professor (mentor)

PhD. Sandra Albino, Associate Professor

PhD. Danijela Bursać Kovačević, Assistant Professor (substitute)

Thesis defended: September 25, 2017

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. Trnina	5
2.1.1. Fenolni spojevi trnine	6
2.2. Biljni ekstrakti	7
2.2.1. Ubrzana ekstrakcija otapalima	8
2.3. Proizvodnja prahova iz biljnih ekstrakata	10
2.3.1. Sušenje raspršivanjem	11
2.3.2. Utjecaj nosača.....	12
2.3.3. Utjecaj temperature	14
2.3.4. Fizikalno-kemijska svojstva prahova	16
2.3.5. Primjena prahova u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1. Materijal	22
3.1.1. Uzorak cvijeta trnine	22
3.1.2. Kemikalije	22
3.1.3. Aparatura i pribor	22
3.2. Metode.....	23
3.2.1. Ubrzana ekstrakcija otapalom (Accelerated Solvent Extraction, ASE).....	23
3.2.2. Proizvodnja prahova ekstrakta cvijeta trnine sušenjem raspršivanjem	24
3.2.3. Fizikalno-kemijske metode analize prahova ekstrakta cvijeta trnine	27
3.2.3.1. Iskorištenje postupka sušenja	27
3.2.3.2. Sadržaj vlage	27
3.2.3.3. Topljivost.....	28
3.2.3.4. Nasipna gustoća.....	28
3.2.3.5. Veličina čestica.....	29
3.2.4. Eksperimentalni dizajn i statistička obrada podataka	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
5. ZAKLJUČCI	46
6. LITERATURA.....	48

1. UVOD

Poznato je da u prirodi postoji veliki broj biljnih vrsta neiskorištenog biološkog potencijala, a koje se mogu prerađivati u različite vrste proizvoda među kojima biljni ekstrakti svakako zauzimaju značajno mjesto. Osim u tekućem obliku zbog standardizacije i stabilnosti tekući biljni ekstrakti često se prerađuju u prahove koji se mogu koristiti kao poluproizvod ili gotov proizvod. Dodatni razlog popularizaciji i sve većem rastu u segmentu proizvodnje biljnih ekstrakata predstavlja i sve više prisutna svijest potrošača o kvaliteti hrane koju konzumiraju, zastupljenosti bioaktivnih komponenti te njihovim potencijalnim pozitivnim učincima na zdravlje.

Jedna od ljekovitih biljnih vrsta koja po svom kemijskom sastavu i udjelu bioaktivnih komponenti predstavlja izvrsnu bazu za dobivanje proizvoda visokog biološkog potencijala je i trnina. Trnina (*Prunus spinosa* L) samonikla je biljna vrsta čiji gotovo svi dijelovi su odličan izvor antioksidacijskih fenolnih spojeva, vitamina i minerala. Gotovo svi dijelovi trnine pokazuju ljekovita svojstva, iako su cvijet i plod najvrjedniji izvori, a ljekoviti pripravci se najčešće proizvode u obliku ekstrakta tekuće, polutekuće ili krute forme. Bioaktivne komponente cvijeta trnine među kojima značajno mjesto zauzimaju fenolni spojevi djeluju kao hvatači slobodnih radikala te imaju važnu ulogu u prevenciji karcinoma, neurodegenerativnih i kardiovaskularnih bolesti, a to je ujedno jedan od razloga potencijalne primjene cvijeta trnine u proizvodnji biljnih ekstrakata, prahova biljnih ekstrakata i sl.

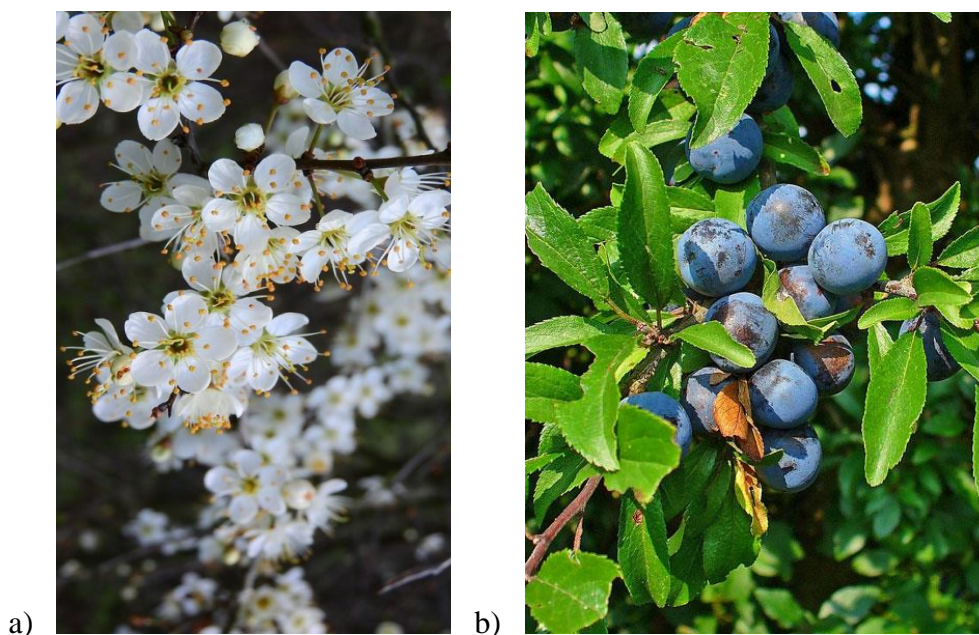
Stavljanje naglasaka na korištenje biljnih proizvoda bogatih bioaktivnim sastojcima koji imaju pozitivno djelovanje na ljudsko zdravlje, istovremeno povećava potrebu za korištenjem tehnika koje bi rezultirale stvaranjem proizvoda visoke stabilnosti i produženog roka trajanja. Iz tih se razloga, dobiveni tekući biljni ekstrakti nerijetko pretvaraju u formu praha. Jedan od načina postizanja navedene forme je tehnika sušenja raspršivanjem gdje se sušenjem tekućih ili polutekućih namirnica u struji vrućeg zraka kao finalni proizvod dobiva prah. Cilj ovog postupka je brzo i efikasno uklanjanje vode iz namirnice te dobivanje praha poželjnih fizikalno-kemijskih svojstava. Sušenje raspršivanjem predstavlja alternativu za poboljšanje očuvanja finalnog proizvoda, rezultira stvaranjem proizvoda manjeg volumena i mase, veće stabilnosti te dužeg roka trajanja, što olakšava skladištenje, rukovanje i transport proizvoda. Na proizvodnju praha poželjnih fizikalno-kemijskih osobina veliki utjecaj imaju karakteristike otopine koja se suši te karakteristike i parametri uređaja za sušenje raspršivanjem. Tehnika sušenja raspršivanjem se najviše koristi u prehrambenoj industriji za dobivanje mlijeka u prahu, voćnih sokova u prahu, instant napitaka i hrane za dojenčad te u farmaceutskoj industriji za enkapsulaciju aktivnih tvari u lijekovima.

U ovom će se istraživanju stoga po prvi put ispitati kako odabrani uvjeti sušenja raspršivanjem (temperatura od 120-180 °C, omjer nosača i suhe tvari ekstrakta od 0,70-2,00 i maseni udio arapske gume u nosaču 0,20-0,80) utječu na fizikalno-kemijska svojstva (iskorištenje, topljivost, sadržaj vlage, nasipnu gustoću, veličinu čestica) praha ekstrakta cvijeta trnine te odrediti optimalni uvjeti za proizvodnju praha najboljih svojstava.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Trnina

Trnina (*Prunus spinosa L.*) je višegodišnja biljka koja pripada rodu *Prunus*, obitelji Rosaceae. Naziva se još i crni trn, trnavka, divlja šljiva ili grmulja. Usko je povezana sa šljivama i trešnjama koje također spadaju u spomenuti rod (Sikora i sur., 2010). Trnina je divlja biljka koja raste na obroncima neobrađenih područja, kao što su šume, livade i pašnjaci u cijeloj Europi, zapadnoj Aziji i sjeverno-zapadnoj Africi. Za rast joj pogoduje umjerena klima s mnogo sunca te umjereno vlažna i suha tla (Rejniak i Zielinski, 2014; Ruiz-Rodriguez i sur., 2014).



Slika 1. Trnina (*Prunus spinosa*) a) cvijet (Maky Orel, 2017) b) plod (Zell, 2009)

Biljka raste u obliku listopadnog grma ili kao manje drvo od 1 do 3 metra visine s tamnom korom te gustim, tvrdim i trnovitim granama. Trnina cvate tijekom ožujka i travnja, cvjetovi su promjera 1,5 cm te sadrže pet kremasto-bijelih latica, koji se pojavljuju neposredno prije listanja (Slika 1 a). Listovi su ovalni, s nazubljenim rubovima. Plod je koštunica promjera 10-15 mm, ljubičasto-plave do crne boje (Slika 1 b). Plodovi su u početku zeleni te izrazito kiseli, a tek u ranu jesen počinju dobivati plavkastu boju. I u toj su fazi bez obzira na sočan i privlačan izgled izrazito trpkog i kiselog okusa, što nije naročito primamljivo za ljudsku konzumaciju. Berba se tradicionalno provodi u listopadu i studenom nakon prvih mrazeva, kada plodovi trnine postaju prezreli i puno ukusniji uslijed smanjenja ukupnih kiselina i porasta udjela šećera (Rejniak i Zielinski, 2014; Yuksel, 2015).

Ljekovitost trnine poznata je u narodnoj medicini, a u ljekovite se svrhe prvenstveno koriste plod i cvijet. Osim njih, ljekovita svojstva pokazuju korijen, list, kora te mlade grančice odnosno gotovo svi drugi dijelovi biljke koji sadrže različite skupine bioaktivnih spojeva što potvrđuju i provedena znanstvena istraživanja (Olszewska i Wolbis, 2001).

2.1.1. Fenolni spojevi trnine

Fenolni spojevi su sekundarni biljni metaboliti koji posjeduju jedan ili više aromatskih prstenova s jednom ili više hidroksilnih skupina. S obzirom na njihovu strukturu i funkciju, poznato je nešto više od 8 000 različitih fenolnih spojeva zbog čega se dijele u dvije velike grupe: flavonoide (flavoni, izoflavoni, flavonoli, flavanoni, flavanoli te antocijani) i neflavonoide (hidroksibenzojeve i hidroksicimetne kiseline te stilbeni) (Rodriguez i sur., 2006). Široko su rasprostranjeni u biljnom kraljevstvu gdje prirodno štite biljke od UV-zračenja, napada patogena te pridonose boji, aromi i okusu biljaka (Dai i Mumper, 2010). Osim toga, fenolni spojevi pokazuju antioksidacijsko, protuupalno, antimikrobno, antikancerogeno i druga pozitivna djelovanja na zdravlje čovjeka (Gonzalez-Paramas i sur., 2004).

Iako je navedeno kako su fenolni spojevi prisutni u gotovo svim dijelovima biljke, kemijski sastav i sastav bioaktivnih spojeva ipak se značajno razlikuje u ovisnosti o dijelu biljke. Prema istraživanju Olszewske i Wolbis (2001), koji su u cvijetu trnine dokazali prisutstvo 8 flavonoida, kemijski sastav cvijeta trnine pokazuje da je cvijet odličan izvor fenolnih spojeva, posebice flavonoida i to ponajviše kampferola, kvercetina i njihovih derivata. Osim flavonoida prisutni su i proantocijanidini A-tipa te fenolne kiseline (Kolodziej i sur., 1991; Olszewska i Wolbis, 2001). Wolbis i sur. (2001) dokazali su da cvijet trnine također sadrži različite sterole i triterpene kao aktivne komponente izuzev flavonoida. Cvijet se najčešće suši te se spravlja u pripravci u obliku čaja, a ekstrakt cvijeta, zbog prisutnosti flavonoida, ima diuretično, laksativno i spazmolitičko djelovanje, može ukloniti višak natrijevih iona iz tijela te štetne produkte metabolizma, smanjiti propusnost krvnih žila i smanjiti upalu mokraćnog mjehura (Sikora i sur., 2013).

Nešto veći broj istraživanja proveden je na plodu trnine, budući da je cvijet još uvijek prema literaturi nedovoljno istražen. Pokazalo se kako kod ploda u sadržaju šećera dominiraju primarno glukoza i fruktoza, od organskih kiselina najzastupljenije su jabučna i limunska

kiselina, nadalje, prisutni su karotenoidi, vitamin C, minerali te mnogobrojni fenoli (Mikulic-Petkovsek, 2016). Prema istraživanju koje su proveli Barros i sur. (2010) udio ukupnih fenola u plodu trnine iznosi 83,4 mg GAE g⁻¹, od čega flavonoida ima 8,68 mg CE g⁻¹. Nešto niži udio zabilježen je u istraživanju koje su proveli Veličković i sur. (2014) u rasponu od 15,33-20,94 mg GAE g⁻¹ koristeći 5 različitih otapala te Ruiz-Rodriguez i sur. (2014) gdje udio ukupnih fenola iznosi 1851-3825 mg 100 g⁻¹ karakteriziran visokim sadržajem antocijanina i fenolnih kiselina, a mjerenje je provedeno na plodovima s dva različita područja tijekom 3 sezone. Najniži udjeli fenolnih spojeva zabilježeni su u istraživanju Sikora i sur. (2013) gdje udio ukupnih fenola iznosi 599 mg GAE 100 g⁻¹, a nakon skladištenja na -18°C tijekom 3 mjeseca udio se nije značajnije smanjio.

Različito u fenolnom sastavu ploda trnine se osim različitog podrijetla, javlja i zbog različitih metoda ekstrakcije te korištenja različitih otapala. Plodovi zahvaljujući svom fenolnom sastavu imaju antibakterijsko i protuupalno djelovanje (Sikora i sur., 2013), ali se zbog svog trpkog i kiselog okusa češće koriste u proizvodnji džemova, vina, likera, soka ili kao začini u mesnim jelima (Sikora i sur., 2013).

2.2. Biljni ekstrakti

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji biljna medicina uključuje ljekovite biljne pripravke sastavljene od biljaka, biljnog materijala i gotovih biljnih proizvoda koji sadrže mnogobrojne bioaktivne spojeve koji se mogu izolirati različitim metodama te kao biljni ekstrakti potom koristiti u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji (Robinson i Zhang, 2011). Izvor su vrijednih fenolnih spojeva koji djeluju kao hvatači slobodnih radikala te imaju važnu ulogu u prevenciji karcinoma, neurodegenerativnih i kardiovaskularnih bolesti (Mikulic-Petkovsek, 2016). Upravo su biljni ekstrakti kompleksne smjese, najčešće dobivene u procesu ekstrakcije uz korištenje prikladnih vrsta otapala kojima se pospješuje izdvajanje aktivnih komponenata iz biljnog materijala te nastoji očuvati ili poboljšati njihovo snažno terapijsko djelovanje. Biljni materijal označava biljku ili bilo koji dio biljke koji može biti cijeli, usitnjen ili mljeven te neprerađen svježi ili osušen (Europska Farmakopeja 2008; TGA, 2011). Nakon provedene ekstrakcije, pripravci se nalaze u tekućoj, polukrutoj ili krutoj formi. Vrste biljnih ekstrakata su tekući ekstrakti, tinkture, dekoti, infuze, polukruti ekstrakti (pilule) i praškasti ekstrakti, a klase ekstrakata su standardizirani ekstrakti s jasno

identificiranim i kvantificiranim djelatnim komponentama (Europska Farmakopeja 2008; Handa, 2008). Tako dobiveni ekstrakti mogu se upotrebljavati kao gotovi proizvodi za oralnu ili vanjsku upotrebu ili kao međuproizvod koji prolazi daljnje procese kako bi iskorištenje bioaktivnih spojeva bilo što veće.

Ekstrakcija je proces izdvajanja bioaktivnih tvari iz homogenih smjesa biljnih tkiva na temelju različite topljivosti u različitim otapalima, pri čemu se topljivi biljni materijal koristi za daljnje analize, a neotopljeni materijal čine balastne tvari koje se uklanjaju (Handa, 2008). Biljni ekstrakti dobivaju se postupkom ekstrakcije uz primjenu vode, vodenih otopina, alkohola, organskih otapala i sl. Učinkovitost postupka ekstrakcije ovisi o vrsti i polarnosti otapala, vremenu i temperaturi ekstrakcije, omjeru količine uzorka i otapala te o kemijskim i fizikalnim svojstvima uzorka (Dai i Mumper, 2010). Ne postoji niti jedna standardna metoda ekstrakcije za izolaciju bioaktivnih spojeva iz prirodnih izvora, a najčešće se zbog visoke učinkovitosti i jednostavnosti koristi klasična ekstrakcija otapalima. S druge strane, takve konvencionalne metode ekstrakcije se sve rjeđe upotrebljavaju jer zahtijevaju puno vremena za provedbu ekstrakcije, imaju nisku učinkovitost, a tijekom ekstrakcije se troše relativno velike količine otapala koje imaju štetan utjecaj na okoliš (Dai i Mumper, 2010; Tandon i Rane, 2008). Stoga se u posljednje vrijeme sve više ispituju mogućnosti primjene novijih metoda koje uključuju ekstrakciju superkritičnim tekućinama, ekstrakciju potpomognutu mikrovalovima, ekstrakciju potpomognutu ultrazvukom, ekstrakciju potpomognutu visokim hidrostatskim tlakom, ubranu ekstrakciju otapalima te ekstrakciju pomoću hladne plazme. Navedene metode se koriste kao alternativa uobičajenim postupcima s brojnim prednostima kao što su kraće vrijeme ekstrakcije, smanjena potrošnja organskih otapala te smanjeno onečišćenje okoliša (Wang i Weller, 2006).

2.2.1. Ubrzana ekstrakcija otapalima

Ubrzana ekstrakcija otapalima (eng. Accelerated Solvent Extraction, ASE) je potpuno automatizirana tehnika brze ekstrakcije, uvedena od strane američke tvrtke Dionex 1995. godine, pomoću koje se dobivaju ekstrakti iz krutih i polukrutih uzoraka u relativno kratkom vremenu (manje od 20 min) te uz malu količinu otapala (manje od 50 mL) (Gan i sur., 1999). Za ovu vrstu ekstrakcije se najčešće koriste netoksična, organska otapala različitog polariteta (od n-heksana do metanola). Ovom metodom, upotreba otapala smanjuje se čak do 90%, čime se posljedično povećava ekonomičnost postupka te s druge strane smanjuje negativan utjecaj

para otapala na ljudsko zdravlje i okoliš (Wang i Weller, 2006). ASE je relativno nova metoda, gdje se ekstrakcija vrši na povišenim temperaturama (50-200 °C) i tlaku (10-15 MPa) kako bi se povećala učinkovitost samog procesa (Mottaleb i Sarker, 2012; Tandon i Rane, 2008). Povišena temperatura ubrzava kinetiku ekstrakcije, dok povišeni tlak zadržava otapalo ispod točke ključanja, što omogućava brzu, sigurnu i učinkovitu ekstrakciju ciljanih analita (Mottaleb i Sarker, 2012). Porastom temperature povećava se topljivost uzorka, brzina difuzije i transfer mase, a viskoznost i površinska napetost otapala su manji nego na sobnoj temperaturi. Također, smanjuju se međumolekulske interakcije između otopljenog analita i matriksa. Visoki tlak omogućava da otapalo ostane u tekućem stanju pri visokim radnim temperaturama, da se ćelija u kojoj se vrši ekstrakcija brže napuni otapalom te da otapalo prodiere u pore materijala koji se ekstrahira (Conte i sur., 1997; Tandon i Rane, 2008).

Proces započinje tako da se u ćelije od nehrđajućeg čelika, koje podnose visoke radne temperature, dodaju redom filter, adsorbens i uzorak. Kao adsorbens se najčešće koristi dijatomejska zemlja, koja apsorbira vlagu i sprječava začepljenje ćelije, jer se proces provodi pod povišenim tlakom. Uzorak bi trebao biti što sitniji (manji od 1 mm), jer što je veća površina čestica, ekstrakcija je brža. Tako napunjene ćelije se postavljaju na rotirajuće utore, a daljnji proces je automatiziran. U ćelije se pumpa otapalo za ekstrakciju te se uzorak zagrijava u pećnici i vrši se ekstrakcija pod zadanom temperaturom i tlakom. Kada je ekstrakcija završena komprimirani dušik ispire i suši ćelije, a ekstrakt se filtrira i skuplja u bočice, nakon čega je spreman za analizu. Uzorak je nakon provedene ekstrakcije osušen te je moguće vršiti ponovnu ekstrakciju s otapalom (Mottaleb i Sarker, 2012).

U pokusu koji su proveli Hossain i sur. (2011) na biljkama ružmarinu, origanu i mažuranu, uspoređivani su antioksidacijska aktivnost i udio ukupnih fenola u ekstrakciji čvrsto-tekuće i ubrzanoj ekstrakciji otapalima. Istraživani su optimalni uvjeti ubrzane ekstrakcije otapalima u cilju ostvarivanja što većeg prinosa ukupnih fenola i što veće antioksidacijske aktivnosti. Varirani parametri su bili temperatura (66-129 °C) i koncentracija otapala metanola (32-88 %). Za ekstrakciju fenola iz sve tri biljke optimalna temperatura je iznosila 129° C, dok je optimalna koncentracija metanola za ružmarin i mažuran 56 % i 57 %, a za origano nešto manja 33 %. Oba istraživana parametra, antioksidacijska aktivnost i udio ukupnih fenola, pokazala su značajnije više vrijednosti provedbom ubrzane ekstrakcije otapalima naspram ekstrakcije čvrsto-tekuće.

Abdel-Aal i sur. (2014) proveli su istraživanje na crnoj riži, plavoj pšenici i ljubičastom kukuružu. U istraživanju su uspoređivali utjecaj ubrzane ekstrakcije otapalima i

ekstrakcije potpomognute mikrovalima na sastav antocijana i učinkovitost ekstrakcije u usporedbi s klasičnom ekstrakcijom. Rezultati su pokazali da je ubrzana ekstrakcija otapalima učinkovitija metoda, daje veće prinose i ne utječe značajnije na strukturu antocijana u usporedbi s ostale dvije metode.

Metodom ubrzane ekstrakcije otapalima dobivaju se biljni ekstrakti većeg prinosa i bolje kvalitete, javlja se mogućnost izolacije šireg spektra bioaktivnih spojeva, smanjuje vrijeme i troškovi analize. Uz navedeno, ubrzana ekstrakcija otapalima ima mogućnost provođenja višestepenske ekstrakcije, čime se povećava učinkovitost izolacije ciljanih komponenata.

2.3. Proizvodnja prahova iz biljnih ekstrakata

Danas su biljni preparati najviše dostupni na tržištu u obliku tekućih (čaj, tinktura) i praškastih pripravaka (sušeno i usitnjeno bilje ili pripravci dobiveni iz suhih i tekućih biljnih ekstrakata). Prehrambena, farmaceutska i kozmetička industrija sve više stavlja naglasak na korištenju biljnih proizvoda koji u svom sastavu sadrže prirodne bioaktivne sastojke koji pozitivno djeluju na ljudsko zdravlje, a da je pri tome trajnost proizvoda što duža. Zato se sve više tekući biljni ekstrakti pretvaraju u formu praha prilikom čega nastaje proizvod visoke stabilnosti koji se jednostavno obrađuje, proizvodi, transportira, skladišti te se njime jednostavno rukuje (Vidović i sur., 2014). Jedna od tehnika produljenja trajnosti takvih proizvoda je sušenje.

Sušenje je proces uklanjanja vode i vlage iz namirnica s ciljem očuvanja prirodnih i nutritivno vrijednih sastojaka hrane, sprječavanja mikrobioloških i kemijskih promjena, povećanja produktivnosti procesa te bolje kontrole procesa kako bi se postigla bolja kvaliteta proizvoda (Phisut, 2012; Elez Garofulić i sur., 2016). Tehnike sušenja se mogu podijeliti na prirodno sušenje na suncu prilikom kojeg se namirnica suši prirodnim strujanjem zraka te na tehnike sušenja pod kontroliranim uvjetima gdje spadaju sušenje raspršivanjem, sušenje zamrzavanjem, sušenje u fluidiziranom sloju, vakuum sušenje te sušenje osmozom (Lovrić, 2003; Jafari i sur., 2017; Phisut, 2012). Koja će se metoda sušenja upotrijebiti, ovisi o vrsti i svojstvima materijala koji se upotrebljava.

2.3.1. Sušenje raspršivanjem

Sušenje raspršivanjem je tehnika sušenja tekućih ili polutekućih namirnica u struji vrućeg zraka prilikom čega kao finalni proizvod dobivamo prah. Cilj sušenja raspršivanjem je brzo i efikasno uklanjanje vode iz namirnice te dobivanje praha poželjnih fizikalno-kemijskih svojstava (Tonon i sur., 2008). Kratko vrijeme procesa te relativno niska temperatura proizvoda u odnosu na relativno visoku temperaturu ulaznog zraka, prilikom čega namirnica koja se dehidratira ne dolazi u kontakt sa zagrijanom metalnom površinom, čine sušenje raspršivanjem pogodnim za proizvode osjetljive na toplinu, zadržavajući okus, boju i hranjive tvari (Ferrari, 2012; Lovrić, 2003). Još jedna prednost ovog postupka je ekonomičnost i veliki kapaciteti proizvodnje zbog brzine stvaranja praha u jednom koraku (Goula i sur., 2004; Phisut, 2012). Glavni nedostaci ovog procesa su visoka cijena opreme što sami proces čini skupljim, visoka temperatura ulaznog zraka koja može dovesti do degradacije osjetljivih sastojaka hrane, gubici sitnih čestica praha koje odlaze zajedno sa izlaznim zrakom ili zaostanu na stjenkama opreme te velika potrošnja električne energije (Fang i Bhandari, 2011; Kolanowski i sur., 2006).

Postupak se može podijeliti u četiri faze: raspršivanje namirnice (atomizacija), ostvarivanje kontakta raspršene namirnice sa zrakom kojim se vrši sušenje, isparavanje vode iz raspršenih kapljica i odvajanje osušenog praha od izlazećeg zraka (Lovrić, 2003). Raspršivanje namirnice je prvi korak u postupku o kojem u velikoj mjeri ovisi uspješnost procesa jer pravilan izbor raspršivača utječe na stvaranje kapljica zadovoljavajuće veličine što rezultira i u stvaranju čestica praha određene veličine (Lovrić, 2003). U ovoj fazi tekuća namirnica se pretvara u oblik spreja ili maglice sastavljenog od velikog broja kapljica. Tekućina ulazi u raspršivač te se propušta kroz mlaznice i raspršuje na što veći broj manjih kapljica kako bi se stvorila što veća površina između suhog zraka i tekućine, čime se povećava prijenos topline i mase te stupanj isparavanja vode (Phisut, 2012). U drugom koraku raspršene kapljice dolaze u kontakt sa vrućim zrakom unutar komore za sušenje te tako započinje sami proces sušenja. Zrak se zagrijava na određenu temperaturu pomoću izmjenjivača topline te se uvodi u komoru. Općenito, vrijeme kontakta vrućeg zraka i kapljica je samo nekoliko sekundi. Kontakt između vrućeg zraka i formiranih kapljica može biti istosmjernan, protusmjernan ili kombiniran. Istosmjerno sušenje sprječava toplinsku razgradnju praha jer je prah nakon izloženosti relativno visokim temperaturama vrućeg zraka (150-220 °C) podvrgnut umjerenim temperaturama (50-80 °C). Protusmjerno sušenje nije prigodno za toplinski osjetljive namirnice zbog primjene visoke temperature, ali je proces ekonomičniji u

smislu potrošnje energije (Phisut, 2012). Treći korak predstavlja proces sušenja u kojem dolazi do isparavanja vode iz kapljica. Prijenos topline se vrši iz zraka prema proizvodu i time dolazi do stvaranja razlike u temperaturi, dok se prijenos vode događa u suprotnom smjeru zbog razlike tlaka para. Faza sušenja se može podijeliti u dva koraka: faza konstantne brzine sušenja i faza padajuće brzine sušenja. U fazi konstantne brzine sušenja slobodna voda isparava s površine kapljice, prilikom čega se i voda iz unutrašnjosti kapilarno kreće prema površini te na taj način uklanja. Kada sadržaj vode u kapljici dosegne kritičnu vrijednost, dolazi do formiranja zaštitnog sloja (kore) na površini te nastupa faza padajuće brzine sušenja u kojoj se oslobađa vezana voda. Sušenje je završeno kada temperatura čestice praha postane jednaka temperaturi zraka (Goula i sur., 2004; Lovrić, 2003). Zadnji korak u procesu sušenja raspršivanjem je odvajanje osušenog praha od izlazećeg zraka. Odvajanje se obavlja ili na dnu komore za sušenje gdje se odvajaju veće čestice, a one sitnije se odvajaju u ciklonima čime se smanjuje gubitak produkta, iako dio čestica odlazi zajedno sa izlazećim zrakom van postrojenja (Maury i sur., 2005; Phisut, 2012).

Sušenje raspršivanjem predstavlja alternativu za poboljšanje očuvanja finalnog proizvoda, rezultira stvaranjem praha manjeg volumena i mase, veće stabilnosti te dužeg roka trajanja, što olakšava skladištenje, rukovanje i transport proizvoda (Ferrari, 2012). Metoda se najviše koristi u prehrambenoj industriji za dobivanje mlijeka u prahu, voćnih sokova u prahu, instant napitaka i hrane za dojenčad te u farmaceutskoj industriji za enkapsulaciju aktivnih tvari u lijekovima (Kolanowski i sur., 2006; Phisut, 2012; Vardin i Yasar, 2012; Wilson i sur., 2014).

2.3.2. Utjecaj nosača

Izbor nosača je vrlo važan korak pri enkapsuliranju sastojaka hrane zbog učinkovitosti samog procesa i dobivanja stabilnog finalnog proizvoda (Yang i sur., 2012). Enkapsuliranje je proces u kojem jednu tvar (jezgra materijala ili aktivna tvar) oblažemo drugom tvari (plašt, matriks, nosač) pri čemu se formiraju čestice promjera od nekoliko μm do nekoliko mm . Tehnika uključuje inkorporiranje sastojaka hrane, enzima, stanica ili drugih materijala u mikrokapsule (Desai i Park, 2005). Postoje razne tehnike za enkapsulaciju sastojaka hrane, a sušenje raspršivanjem je najčešće korištena tehnika u prehrambenoj industriji. Prikladna je za enkapsulaciju termolabilnih komponenata kao što su polifenoli. Proces je kontinuiran, ekonomičan te se dobivaju čestice dobre kvalitete (Gibbs i sur., 1999; Sansone i sur., 2011).

Najčešće korišteni nosači kod enkapsulacije sušenjem raspršivanjem su polisaharidi (hidrolizati škroba, gume, ciklodekstrini), proteini i drugi polimeri. Prilikom odabira nosača potrebno je obratiti pažnju na svojstva jezgre koja se enkapsulira. Općenito, dodatak nosača u materijal koji se suši povećava udio suhe tvari u materijalu što rezultira proizvodnjom praha koji u konačnici sadrži manju količinu vode i ima manju higroskopnost te s druge strane veću topljivost i prinos proizvoda. Ova tehnika služi za zaštitu reaktivnih i osjetljivih komponenata materijala od nepovoljnih utjecaj njihove okoline (oksidacija, vlaga, temperatura), koristi se za prikrivanje neugodnih okusa i mirisa specifičnih sastojaka hrane, modifikaciju fizikalnih svojstava lijekova te sigurno i lako rukovanje materijalima koji su inače toksični ili štetni. Nadalje, to je način na koji se postiže kontrolirano otpuštanje ili produljeno oslobađanje sastojaka nakon aplikacije (Desai i Park, 2005; Dubey i sur., 2009). Također, na taj način se produžuje rok trajanja finalnom proizvodu te poboljšavaju organoleptička svojstva (Sansone i sur., 2011).

U prehrambenoj industriji, nosači koji se najviše koriste su prvenstveno maltodekstrin te arapska guma. Koriste se u procesu sušenja raspršivanjem zbog niske cijene, široke komercijalne dostupnosti, visoke topljivosti, niske viskoznosti te sposobnosti stabilizacije proizvoda (Jafari i sur., 2017; Kha i sur., 2010). Oba nosača u svom sastavu imaju mnogo hidroksilnih skupina, što otapanje u polarnim otapalima čini lakšim (do Valle Calomeni i sur., 2017; Phisut, 2012). Maltodekstrin je dugolančani hidrolizat škroba, velike molekulske mase sastavljen od glukočnih jedinica međusobno povezanih α (1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama (Guajardo-Flores, 2015; Phisut, 2012). Opisan je svojim dekstroznim ekvivalentom (DE) koji je u inverznom odnosu s njegovom prosječnom molekulskom masom, a označuje stupanj razgradnje škroba. Arapska guma je prirodna biljna izlučevina iz stabla akacije koja se sastoji od oko 2 % glikoproteina i od polisaharida poput L-ramnoze, D-galaktoze, L-arabinoze i D-glukuronske kiseline s vrlo razgranatom strukturom (de Barros Fernandes i sur., 2014). To je jedina guma koja se koristi u prehrambenim proizvodima koja pokazuje visoku topljivost i nisku viskoznost u vodenim otopinama te ima dobra emulgirajuća svojstva što proces sušenja raspršivanjem čini lakšim (Gabas i sur., 2007; Kurozawa i sur., 2009; Phisut, 2012). Kombinacija arapske gume i maltodekstrina najčešće se koristi prilikom sušenja raspršivanjem jer se njihova mješavina pokazala učinkovitijom od korištenja svakog nosača zasebno (Fazaeli i sur., 2012). Dodatak veće količine mješavine maltodekstrina i arapske gume uzrokuje povećanje prinosa proizvoda, zadržavanje hranjivih tvari, boje i okusa tijekom sušenja i skladištenja (Gabas i sur., 2007; Vardin i Yasar, 2011).

Yousefi i sur. (2010) u svom su istraživanju proučavali utjecaj količine nosača (maltodekstrina, arapske gume i škroba) u udjelu 8 i 12 % na fizikalno-kemijska svojstva praha soka nara dobivenog sušenjem raspršivanjem. Najviši udjeli nosača su poboljšali prinos procesa, pri čemu se arapska guma pokazala kao najučinkovitija (80 %). Također, povećanjem udjela arapske gume kao nosača smanjila se nasipna gustoća praha ($0,25 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) te se topljivost povećala na oko 80 % (osim u slučaju kada se kao nosač koristi škrob zbog njegove niske topljivosti pri nižim temperaturama (oko 40 %). Također, arapska guma se pokazala kao bolji nosač i što se tiče strukture samih čestica praha, prilikom čega su čestice pravilnijeg oblika i glađe površine od onih dobivenih škrobom i maltodekstrinom. Zaključno, arapska guma daje prah najboljih fizikalno-kemijskih svojstava te osim što se može koristiti kao samostalan nosač, dobra svojstva praha daje i u kombinaciji s drugim nosačima.

Slično istraživanje su proveli Fazaeli i sur. (2012) ispitivajući utjecaj uvjeta sušenja raspršivanjem i nosača na fizikalna svojstva praha soka crnog duda. Kao nosači korišteni su maltodekstrin dekstroznog ekvivalenta 6, 9 i 20 te arapska guma u različitim udjelima, korišteni zasebno ili kao mješavina. Najbolji rezultat je dobiven povećanjem udjela nosača ili smanjenjem DE maltodekstrina pri čemu dolazi do povećanja iskorištenja i topljivosti praha te do smanjenja nasipne gustoće, sadržaja vlage i aktiviteta vode. Kao najbolji nosači u provedenom istraživanju pokazali su se arapska guma i maltodekstrin DE 6.

De Barros Fernandes i sur. (2014) proveli su istraživanje u kojem su uspoređivali utjecaj maltodekstrina, škroba i inulina kao zamjene za arapsku gumu na proces enkapsuliranja eteričnog ulja ružmarina. Najmanji udio vlage (1,55 %) zabilježen je kada je kao nosač korišten modificirani škrob, najbolja topljivost (46,57 %) prilikom korištenja arapske gume dok se nasipna gustoća praha nije značajnije razlikovala s obzirom na korišteni nosač. Najbolju enkapsulacijsku efikasnost (60,22%) pokazao je prah dobiven mješavinom modificiranog škroba i maltodekstrina. U cjelosti, kao najbolja zamjena za arapsku gumu pokazala se mješavina modificiranog škroba i maltodekstrina.

2.3.3. Utjecaj temperature

Kontrola ulazne i izlazne temperature zraka u komori za sušenje od velike je važnosti za proizvodnju praha poželjnih osobina. Stupanj i brzina sušenja su veći, što je veća razlika u temperaturi ulaznog i izlaznog zraka. Ulazna temperatura ima utjecaj na modifikaciju sadržaja vlage, veličinu čestica, higroskopnost i morfologiju praha (Phisut, 2012). Temperature

ulaznog zraka koje se koriste u procesu sušenja raspršivanjem kreću se u rasponu između 120-200 °C (Fang i Bhandari, 2011; Ferrari, 2012; Kha i sur., 2010). Više temperature ulaznog zraka smanjuju sadržaj vlage zbog bržeg prijenosa topline između materijala koji se suši i zraka te nasipnu gustoću prahova stvarajući brzo suhi, zaštitni sloj na površini kapljice formirajući mjehurić pare u unutrašnjosti te posljedično dolazi do njezine ekspanzije (Elez Garofulić i sur., 2016; Phisut, 2012; Vardin i Yasar, 2011). Nadalje, takve su čestice više higroskopne zbog vlage u prahu (Tonon i sur., 2008). Proučavajući morfologiju praha, povećanje temperature rezultira stvaranjem većeg broja čestica glatke površine i veće dimenzije zbog većeg stupnja sušenja, što rezultira većim prinosom procesa (Tonon i sur., 2008). Također, sušenje na temperaturama većim od 165 °C ima direktan utjecaj na stvaranje proizvoda lošije kvalitete jer dolazi do degradacije boje, gubitka hranjivih tvari i stvaranja smeđih pigmenta na tretiranom materijalu (Quek i sur., 2007; Zorić i sur., 2017).

Temperatura izlaznog zraka koji napušta komoru za sušenje nadzire preostalu vlagu u prahu pri čemu se manja vlažnost dobiva višom temperaturom na izlazu i dužim vremenom ekspozicije (Goula i sur., 2004). Sama ljepljivost praha se može izbjeći održavanjem temperature izlaznog zraka ispod 50 °C ili čak na sobnoj temperaturi, no u tim slučajevima dobiveni prah ima visoki zaostali sadržaj vlage i aktivitet vode koji negativno utječu na stabilnost tijekom daljnjeg skladištenja (Jafari i sur., 2017).

U istraživanju koje su proveli Mishra i sur. (2013) proučavan je utjecaj temperature (125, 150, 175, 200 °C) i udjela maltodekstrina (3, 5, 7, 9 %) na fizikalno-kemijska svojstva, udio ukupnih fenola i antioksidacijsku aktivnost praha biljke indijskog ogrozda (amla) dobivenog sušenjem raspršivanjem. Pokazalo se kako povećanje temperature i udjela nosača rezultira smanjenjem sadržaja vlage i higroskopnosti praha. S druge strane, povećanje udjela nosača nije značajno utjecalo na nasipnu gustoću praha, dok je povećanjem temperature došlo do njenog smanjenja. Antioksidacijska aktivnost se također smanjuje povećanjem temperature, vjerojatno uslijed sinteze fenola s drugim spojevima na visokim temperaturama ili njihove degradacije. Udio ukupnih fenola se značajno smanjio povećanjem temperature od 125-175 °C, dok se iznad 175 °C opet povećao, što se vjerojatno događa zbog odvijanja reakcija polimerizacije i transformacije fenola uslijed posmeđivanja. Zaključno, pokazalo se kako prah s udjelom maltodekstrina 7 % dobiven pri 175 °C ima najbolje fizikalno-kemijske osobine.

Quek i sur. (2007) su proveli istraživanje u kojem su proučavali fizikalno-kemijska svojstva praha dobivenog sušenjem raspršivanjem iz soka lubenice. Varirani parametri su bili udio maltodekstrina DE 8-12 (3 i 5 %) i temperatura ulaznog zraka (145, 155, 165, 175 °C). U

prahu je potom analiziran sadržaj vlage, topljivost, aktivitet vode i boja. Rezultati su pokazali da se povećanjem temperature smanjuju topljivost i sadržaj vlage. Također, povećanje udjela maltodekstrina rezultira boljim iskorištenjem procesa, a dobivene čestice su manje ljepljive i imaju manji sadržaj vlage. Idealnom se pokazala temperatura od 155 °C pri kojoj prah ima najbolja svojstva: boju, najmanji udio vlagu i aktivitet vode te vrlo dobru topljivost. Povećanjem temperature iznad 165 °C dolazi do narušavanja boje i gubitka nutrijenata.

2.3.4. Fizikalno-kemijska svojstva prahova

Poznavanje fizikalno-kemijskih svojstva prahova vrlo je važno kako bi se osigurala visoka kvaliteta proizvodnje. Fizikalno-kemijska svojstva prahova dobivenih sušenjem raspršivanjem ovise o karakteristikama otopine koja se suši (viskoznost, brzina protoka, veličina čestica), o karakteristikama zraka koji se upotrebljava za sušenje (temperatura, tlak, protok zraka), kontaktu između vrućeg zraka i kapljica u komori za sušenje (istog ili suprotnog toka) te tipu raspršivača koji se koristi (Tonon i sur., 2008). Iz navedenog je vidljivo kako je u cilju dobivanja proizvoda sa što boljim senzorskim i nutritivnim karakteristikama te većim prinosom, važno prvotno optimizirati sam proces sušenja.

Sadržaj vlage je glavni čimbenik koji utječe na stabilnost praha. Određuje se kao ostatak od ukupne suhe tvari prahova koja je određena sušenjem u sušioniku do konstantne mase. Sadržaj vlage utječe i na druga svojstva praha, ponajviše na nasipnu gustoću i topljivost. Što je veći sadržaj vlage, čestice praha su više ljepljive. Povećanjem temperature ulaznog zraka sadržaj vlage se smanjuje, zbog bržeg prijenosa topline između materijala koji se suši i zraka. Kod viših temperatura ulaznog zraka postoji veći temperaturni gradijent između atomiziranih čestica i zraka za sušenje i to rezultira većim pokretačkim silama za isparavanje vode (Phisut, 2012; Quek i sur., 2007). Veća brzina protoka ulaznog zraka podrazumijeva kraće vrijeme kontakta između materijala koji se suši i ulaznog zraka, čime je prijenos topline manje učinkovit i uzrokuje manji pad vlage u prahu (Tonon i sur., 2008). Temperatura na izlazu kontrolira zaostalu vlagu u dobivenom prahu. Manji udio vlage se dobiva izlaganjem praha većim temperaturama izlaznog zraka te dužim vremenom ekspozicije (Goula i sur., 2004; Vardin i Yasar, 2011). Dodatak nosača povećava sadržaj suhe tvari u materijalu i tako smanjuje udio vode raspoloživ za isparavanje (Ferrari i sur., 2012; Kha i sur., 2010; Quek i sur., 2007).

Nasipna gustoća i veličina čestica su dvije međusobno povezane veličine. Veličina čestica praha se mjeri različitim metodama, a u novije vrijeme se sve više koristi mjerenje pomoću laserskog uređaja. Veličina čestica praha dobivenih sušenjem raspršivanjem se kreće od nekoliko μm do nekoliko mm (Guajardo-Flores i sur., 2015) te su one najčešće sfernog oblika (Tonon i sur., 2008). Nasipna gustoća se računa kao omjer mase praha i volumena koji prah zauzima u graduiranom cilindru. Nasipna gustoća određuje hoće li se propisana masa materijala ugraditi u određeni spremnik ili ne. Budući da male čestice ispunjavaju šupljine između velikih čestica, nasipna gustoća se odlikuje veličinom i rasponom veličina čestica (Lv i sur. 2014; Vardin i Yasar, 2012). Manje čestice imaju veću kontaktnu površinu s okolinom i veći homogeni oblik, što dovodi do smanjenja pora između čestica i povećanja nasipne gustoće. Dakle, veći udio manjih čestica, povećava nasipnu gustoću. Također, plosnatiji oblici čestica su obično gušće raspoređeni nego okrugli i nepravilni oblici zbog manje praznina među njima (Vardin i Yasar, 2012). Povećanjem temperature ulaznog zraka smanjuje se nasipna gustoća praha zbog povećanja veličine čestica i veće sklonosti čestica da budu šuplje, te su čestice glađe površine (Goula i sur., 2004; Vardin i Yasar, 2012). Veći sadržaj vlage u prahu dovodi do povećane ljepljivosti praha. Uslijed lijepljena čestice jedna za drugu dolazi do stvaranja više slobodnog prostora među česticama što rezultira većim nasipnim volumenom (Phisut, 2012). Povećanjem udjela nosača, nasipna gustoća se smanjuje, a veličina čestica raste što može biti posljedica manjeg udjela vlage u materijalu ili veće količine zraka zarobljene u čestici (Fazaeli i sur., 2012). Također, protok zraka ima utjecaj na nasipnu gustoću i veličinu čestica. Što je protok veći, čestice su manje a nasipna gustoća veća, jer dolazi do bržeg isparavanja vlage te stvaranja tvrde kore koja ne dopušta skupljanje čestica tijekom sušenja (Ferrari i sur., 2012).

Topljivost se izražava kao postotak dobiven iz omjera mase praha dobivene sušenjem supernatanta do konstantne mase i mase praha uzetog za analizu (Kha i sur., 2010). Parametri kao što su početni sastav materijala koji se suši raspršivanjem, temperatura zraka za sušenje, nosači i brzina protoka zraka i tekućine mogu utjecati na topljivost (Kha i sur., 2010). Ako materijal koji se suši u svom sastavu ima visoki sadržaj tvari topivih u mastima, javlja se ograničenje topljivosti u vodi (Wilson i sur., 2014). Općenito, sadržaj vlage i topljivost su u inverznom odnosu, te se smanjenjem vlage u proizvodu topljivost povećava (Goula i sur., 2004). Porast brzine protoka zraka dovodi do povećanja vlage u prahu i smanjenja topljivosti. Vrijeme potrebno za otapanje praha se povećava s većom brzinom protoka zraka, budući da veličina čestica utječe na brzinu topljivosti. Veće čestice brzo potonu i brže se otope, dok su male više prašnjave i plutaju na vodi te se neravnomjerno počinju otapati (Fazaeli i sur., 2012;

Goula i sur., 2005; Phisut, 2003). Povećanjem temperature ulaznog zraka, povećava se i topljivost jer se smanjuje udio vlage u materijalu i dolazi do povećanja čestica te se tako smanjuje i vrijeme potrebno da se prah otopi (Vardin i Yasar, 2011; Wilson i sur., 2014). Vrsta i udio nosača na topljivost utječe na taj način da što je nosač bolje topiv u vodi, topljivost je veća. Tako primjerice škrob nije pogodan materijal za povećanje topljivosti jer se teško otapa u vodi, za razliku od maltodekstrina i arapske gume koji pokazuju dobru topljivost u vodi (Fazaeli i sur., 2012; Phisut, 2012).

Iskorištenje procesa sušenja raspršivanjem je postotak dobiven kao omjer između ukupne suhe tvari u dobivenom prahu i ukupne suhe tvari u početnoj smjesi (Guajardo-Flores i sur., 2015). Faktori koji utječu na prinos procesa su temperatura ulaznog zraka, brzina protoka tekućine koja se suši i udio nosača. Porastom temperature ulaznog zraka dobiva se veće iskorištenje samog procesa zbog veće učinkovitosti u transferu topline i mase (Phisut, 2003; Tonon i sur., 2008). S druge strane, prevelike temperature mogu utjecati na smanjeno iskorištenje procesa, ukoliko se radi o materijalu koji pokazuje svojstva ljepljivosti te se pri većim temperaturama lijepi na stijenke komore ili ciklona (Ferrari, 2012; Phisut, 2012; Vardin i Yasar, 2011). Problem se rješava dodatkom nosača koji smanjuje ljepljivost i time povećava iskorištenje procesa. Porastom brzine protoka tekućine, iskorištenje procesa je manje, a razlog tomu je sporiji transfer topline i mase. Osim toga, pri većim brzinama protoka, može doći do kapanja dijela tekućine unutar komore te ona nije atomizirana i time se gubi na iskorištenju procesa (Phisut, 2012; Tonon i sur., 2008). S tehničke strane gledano, dizajn ciklona u kojem se skupljaju čestice praha također može utjecati na prinos. Cikloni su obično tako izrađeni da ne hvataju čestice manje od 2 μm te takve čestice izlaze van uređaja zajedno sa izlaznim zrakom (Maury i sur., 2005).

2.3.5. Primjena prahova u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji

Potreba za produljenjem roka trajnosti hrane, očuvanjem nutritivne vrijednosti te istovremeni porast interesa potrošača za raznolikošću prehrambenih proizvoda potaknuli su tehnološki razvoj prehrambene industrije i sve češću proizvodnju hrane u obliku prahova (Fitzpatrick i Ahrne, 2005). Primjena tehnike enkapsulacije prilikom proizvodnje prahova sve je češća u prehrambenoj industriji jer se kapsulirani materijal može zaštititi od vlage, topline ili drugih ekstremnih uvjeta, čime se povećava njihova stabilnost i održivost. Također se koristi za maskiranje mirisa i okusa. Enkapsulirani se mogu gotovi svi sastojci hrane: ulja,

aminokiseline, vitamini, minerali, bojila, konzervansi, enzimi, mikroorganizmi, kiseline, lužine, zaslađivači i dr. (Gibbs i sur., 1999). Dakle, praškasti materijal održava stabilnost funkcionalnih sastojaka od proizvodnje do njegove upotrebe, koja se obično vrši miješanjem s vodom ili nekom drugom tekućinom (Fitzpatrick i Ahrne, 2005). Neki od najpoznatijih praškastih prehrambenih proizvoda su mlijeko u prahu, jaja u prahu, juhe, napitci, dječja hrana i dr.

Jedan od najvažnijih problema prehrambene industrije je kvaliteta i sigurnost proizvoda tj. zaštita od kontaminacije mikroorganizmima, virusima i nepoželjnim kemijskim komponentama te je zato cijeli proces proizvodnje potrebno dobro kontrolirati i vršiti u adekvatnim uvjetima. Prilikom proučavanja postupaka od proizvodnje do krajnje primjene praha, procesi poput sušenja, miješanja, separacije, aglomeracije i enkapsulacije imaju dominantan utjecaj na stvaranje svojstava praha, dok procesi poput pakiranja, skladištenja i transporta mogu utjecati na degradaciju sastojaka ukoliko se ne vrše pri zadanim uvjetima. Budući da se praškasti materijali većinom konzumiraju pomiješani s vodom, a vrlo malo u izvornom praškastom obliku, važno je istražiti tehnologiju i procese uključene u dobivanje takve tekuće forme. Zbog biološkog podrijetla prehrambenih praškastih materijala, postoji mogućnost da sadržavaju biološki aktivne sastojke poput enzima koji mogu biti štetni i mogu uzrokovati alergijske reakcije. Također prilikom proizvodnje prahova, može doći do njihovog lijepljenja na zidove komore čime se smanjuje prinos praha te se komora mora stalno čistiti, ali takav problem se prevladava dodavanjem nosača u tekućinu koja se raspršuje (Fitzpatrick i Ahrne, 2005).

S druge strane, u farmaceutskoj industriji praškasti materijal se najviše ugrađuje u lijekove poput tableta i kapsula. Problem je u tome što su farmaceutski proizvodi uglavnom složeni sustavi koji se sastoje ne samo od aktivnih tvari nego i pomoćnih supstanci kako bi se osigurala poželjna svojstva proizvoda. Tako primjerice tableta treba imati prikladnu veličinu, da se lako guta, da ima odgovarajuću tvrdoću, fizikalnu, kemijsku i mikrobilošku stabilnost koja dovodi do odgovarajućeg roka trajanja, da sadrži točno odgovarajuću količinu ljekovite tvari koja će se ispustiti u točno određeno vrijeme na određeno mjesto kako bi djelovanje bilo učinkovito i sigurno. Tablete su najpoželjnije vrste lijekova i predstavljaju većinu na tržištu (Leuenberger i Lanz, 2005). Važno je prilikom proizvodnje takvih lijekova dozirati pravilnu dozu jer što je lijek jači, to je toksičniji. Sukladno navedenim, potrebno je provesti ispitivanja kako bi se odredilo terapijsko djelovanje lijeka, optimalna doza i učestalost nuspojava. Jednom kad je lijek sa željenim specifikacijama razvijen, proizvodi se po određenoj metodi

neograničeno vrijeme. Osim tableta, farmaceutska industrija u praškastom obliku proizvodi aerosole, injektibilne preparate, suspenzije i kreme (Muzzio i sur., 2002).

Štoviše, potreba za djelotvornom tehnologijom prahova u industriji postat će izraženija u budućnosti. Kako molekule lijekova postaju snažnije i posebno ciljane, sve će se više koristiti nanotehnologija za proizvodnju lijekova koji sadrže vrlo male količine vrlo moćnih komponenata. Taj napredak zahtjeva razvoj strategije koja se oslanja na preciznom razumijevanju i kontroli fizikalnih i kemijskih svojstava lijekova i njihove interakcije s biološkim okolišem. Budući da farmaceutski proizvodi postaju sve složeniji, potrebno je poznavati fizikalna i kemijska svojstva komponenata koje se ugrađuju u lijek te zahtjeve za što boljom izvedbom procesa i boljim razumijevanjem i kontrolom proizvoda. Potrebno je da tvrtke uvedu kontrolu i optimizaciju u svakom koraku proizvodnog procesa prilikom proizvodnje prahova, inače će suočiti sa poteškoćama u proizvodnji te se neće razvijati novi proizvodi što će dovesti do smanjenja prihoda i tržišnog udjela (Muzzio i sur., 2002).

Enkapsuliranje čestica se primarno koristi za proizvodnju lijekova sa zaštitnim filmom u farmaceutskoj industriji, a sve se češće koristi i u prehrambenoj industriji radi zadržavanja funkcionalnih svojstava proizvoda. Dok je za farmaceutsku industriju prihvatljivo da su proizvodi i proces proizvodnje skuplji, prehrambena industrija nastoji smanjiti troškove proizvodnje stvarajući prahove prihvatljive za krajnjeg kupca (Leuenberger i Lanz, 2005). Idealna proizvodnja praškastog materijala bi bila kada bi iskorištenje procesa bilo veliko, kada bi proizvodni troškovi bili niski te vrijeme proizvodnje što kraće, što u praksi nije slučaj. Sukladno tome, potrebno je vršiti daljnja istraživanja u obe grane industrije kako bi se navedeni kriteriji poboljšali.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijal

3.1.1. Uzorak cvijeta trnine

U ovom istraživanju korišten je osušeni uzorak cvijeta trnine *Pruni spinosi flos* (Suban d.o.o., Serija 63453 rok trajanja 30.06.2018., Hrvatska). Cvijet trnine je samljeven u električnom mlincu za mljevenje (Grundig CM3260) te skladišten u posudi do provedbe ekstrakcije (Slika 2).



Slika 2. Samljeveni uzorak cvijeta trnine (vlastita fotografija)

3.1.2. Kemikalije

- maltodekstrin DE 13-17, Sigma-Aldrich, SAD
- arapska guma, Acros organics, Belgija
- kvarcni pijesak (sitno zrnat), Gram-mol, Zagreb

3.1.3. Aparatura i pribor

Aparatura:

- uređaj za ubrzanu ekstrakciju otapalom Dionex ASE 350, ThermoFisher Scientific, Waltham, SAD
- uređaj za sušenje raspršivanjem SD 06, LabPlant, Velika Britanija
- uređaj za mjerenje veličine čestica Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Worcestershire, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Magnetska miješalica HSC Ceramic Hot Top-Plate Stirrer, Velp, Italija
- Laboratorijski sušionik Instrumentaria ST – 01/02, Zagreb

- Analitička vaga Ohaus, SAD
- Vortex MS2 Minishaker, IKA, SAD
- Centrifuga, ROTOFIX 32, Hettich Zentrifugen, Njemačka
- Vodena kupelj Büchi Heating Bath B-490, Švicarska
- Eksikator
- Električni mlinac, Gruding CM3260

Pribor:

- aluminijski lončići
- stakleni štapići
- pipeta od 10 mL
- staklene čaše
- falkonice volumena 50 mL
- staklene epruvete
- graduirani cilindar

3.2. Metode

3.2.1. Ubrzana ekstrakcija otapalom (Accelerated Solvent Extraction, ASE)

Na analitičkoj vagi u plastičnu ladu izvaže se 6 g uzorka te 1,5 g dijatomejske zemlje te se sve skupa dobro izmiješa. U ćeliju od nehrđajućeg čelika prvo se postavi filter, nakon čega se dodaju izmiješani uzorak i dijatomejska zemlja, te se ćelija fizički dobro zatvori. Tako pripremljene ćelije s uzorkom postavljaju se na uređaj za ubrzanu ekstrakciju otapalom Dionex ASE 350. Podese se željeni parametri te slijedi automatizirani proces ekstrakcije, koji po uzorku traje 5 min, na 100 °C te pri tlaku od 10 MPa. Kao otapalo koristi se odzračena destilirana voda. Po završetku ekstrakcije, ekstrakt se sakuplja u bočice te se zamrzava do provedbe analize. Uređaj se očisti ispiranjem s destiliranom vodom te je spreman za novi ciklus ekstrakcije.

3.2.2. Proizvodnja prahova ekstrakta cvijeta trnine sušenjem raspršivanjem

Prahovi ekstrakta trnine proizvedeni su u Laboratoriju za procese sušenja i praćenje stabilnosti biološki aktivnih spojeva u Zadru, pomoću uređaja za sušenje raspršivanjem SD06 (LabPlant, Velika Britanija) (Slika 3). Specifikacije uređaja prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. Specifikacije sušionika s raspršivanjem SD 06

Raspršivač	Promjer mlaznice 1 mm, istosmjerni
Kapacitet sušenja	1000-1500 ml h ⁻¹
Temperaturni raspon	50-250 °C
Protok zraka	15-30 m ³ h ⁻¹
Kompresor	2 m ³ h ⁻¹ pri 2 bara – 1.7 m ³ h ⁻¹ pri 4 bar
Grijač	3kW
Pumpa	Peristaltička, podesive brzine
Igla za deblokiranje mlaznica	Automatska, 3 brzine
Dimenzije	1110 x 825 x 600mm
Težina	80 kg

Konstantni parametri prilikom provedbe pokusa su: protok zraka od 3,5 m s⁻¹, srednja brzina deblokiranja mlaznice te protok ulaznog materijala od 485 mL h⁻¹. Temperatura izlaznog zraka kretala se u rasponu od 60-80 °C.



Slika 3. Uređaj za sušenje raspršivanjem (vlastita fotografija)

Plan i eksperimentalni dizajn pokusa naveden je u Tablici 2. Proizvedeno je 16 prahova prema centralnom-kompozitnom dizajnu na različitim temperatura (120-180 °C) te sa različitim omjerom nosača i suhe tvari ekstrakta (0,70-2,00) gdje su varirani udjeli arapske gume u nosaču (0,20-0,80). Cilj pokusa je da se odrede fizikalno-kemijska svojstva dobivenih prahova (iskorištenje, sadržaj vlage, topljivost, nasipna gustoća, veličina čestica) te optimalni uvjeti pri kojima će se dobiti najbolje iskorištenje i topljivost te najmanji sadržaj vlage.

Tablica 2. Plan i eksperimentalni dizajn pokusa sušenja raspršivanjem primjenom različitog omjera nosača i suhe tvari ekstrakta te različite temperature uz različit maseni udio arapske gume u nosaču

Pokus br.	Omjer nosača i suhe tvari ekstrakta	Maseni udio arapske gume u nosaču	Temperatura (°C)
1	2,00	0,20	120
2	2,00	0,80	180
3	0,70	0,20	180
4	0,26	0,50	150
5	1,35	1,00	150
6	2,00	0,20	180
7	1,35	0,50	150
8	1,35	0,00	150
9	0,70	0,20	120
10	2,00	0,80	120
11	1,35	0,50	150
12	0,70	0,80	180
13	0,70	0,80	120
14	1,35	0,50	200
15	1,35	0,50	100
16	2,44	0,50	150

Prije same provedbe procesa sušenja raspršivanjem, u tekuće ekstrakte cvijeta trnine dodani su različiti omjeri nosača. Kao nosač koristila se smjesa maltodekstrina DE 13-17 te arapske gume u različitim omjerima prema planu pokusa. Količina nosača dodana u ekstrakt, određivala se u odnosu na suhu tvar ekstrakta u iznosu 5,53 %. Nakon dodatka nosača, uzorak je homogeniziran na magnetnoj mješalici na oko 50 °C sve dok se nosači nisu otopili i ravnomjerno rasporedili u uzorku. Zatim je proveden proces sušenja raspršivanjem prema planu pokusa, a dobiveni prahovi su skladišteni u hermetički zatvorenim falkonicama do provedbe daljnjih analiza.

3.2.3. Fizikalno-kemijske metode analize prahova ekstrakta cvijeta trnine

3.2.3.1. Iskorištenje postupka sušenja

Iskorištenje postupka sušenja raspršivanjem izračunato je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\text{Iskorištenje (\%)} = \frac{P}{S+N} * 100 \quad [1]$$

gdje je:

P- masa praha proizvedenog postupkom sušenja raspršivanjem u gramima,

S- suha tvar ekstrakta u gramima u volumenu korištenom za sušenje,

N- masa nosača dodanog ekstraktu prije postupka sušenja raspršivanjem u gramima

3.2.3.2. Sadržaj vlage

Sadržaj vlage (%) u prahovima ekstrakta cvijeta trnine određen je kao ostatak od ukupne suhe tvari prahova koja je određena sušenjem u sušioniku na 105 °C do konstantne mase (AOAC, 1984).

U osušenu i izvaganu aluminijsku posudicu s poklopcem stavi se oko 1 g kvarcnog pijeska i stakleni štapić, te se suši u sušioniku pri 105 °C oko dva sata sa skinutim poklopcem. Nakon sušenja posudica se zatvori poklopcem te hladi u eksikatoru, a zatim se izvaže s točnošću ±0,0002 g. U ohlađenu i izvaganu posudicu s pijeskom stavi se oko 1 g pripremljenog uzorka i dobro izmiješa pomoću staklenog štapića. Sve zajedno se važe s točnošću od ±0,0002 g. Aluminijska posudica s pijeskom i ispitivanom količinom uzorka stavi se u laboratorijski sušionik, prethodno zagrijan na 105 °C ± 0,5 °C, te se zagrijava jedan sat sa otklopljenim poklopcem. Nakon hlađenja i vaganja sušenje se nastavlja toliko dugo dok razlika između dva uzastopna sušenja, u razmaku od pola sata, ne bude manja od 0,001 g. Važe se ponovno s točnošću ± 0,0002g.

Sadržaj vlage izračuna se prema sljedećoj formuli:

$$\text{Sadržaj vlage (\%)} = \left(1 - \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}\right) * 100 \quad [2]$$

gdje je:

m_0 – masa posudice i pomoćnog materijala (pijesak, stakleni štapić, poklopac) (g),

m_1 – masa posudice s ispitivanim uzorkom prije sušenja (g),

m_2 – masa posudice s ostatkom nakon sušenja (g).

3.2.3.3. Topljivost

Topljivost prahova određena je prema metodi koju su opisali Anderson i sur. (1969) s nekim modifikacijama. 1 gram praha otopi se u epruveti u 10 mL destilirane vode miješanjem na vortex mješalici kroz 1 minutu, termostatira u vodenoj kupelji na 37 °C 30 minuta te potom centrifugira 20 minuta na 5500 o/min. Dobiveni supernatant se sakupi i suši u sušioniku na 105 °C do konstantne mase.

Topljivost (%) se izračuna prema slijedećoj jednačini:

$$\text{Topljivost (\%)} = \frac{m_s}{m_p} * 100 \quad [3]$$

gdje je:

m_s - masa praha u gramima dobivenog sušenjem supernatanta do konstantne mase,

m_p - masa praha u gramima uzetog za analizu.

3.2.3.4. Nasipna gustoća

Nasipna gustoća prahova određena je prema metodi Bernstaina i sur. (2001). Odvažuje se 2 grama praha ekstrakta trnine u građuirani cilindar postavljen na vortex mješalicu kroz 1 min da bi se čestice praha ravnomjerno rasporedile. Potom se cilindar postavi na čvrstu i ravnu podlogu te se očita volumen praha.

Nasipna gustoća izračuna se prema slijedećoj jednačini:

$$\delta n \left(\frac{g}{mL} \right) = \frac{m}{V} \quad [4]$$

Gdje je:

m - masa odvagane praha (g),

V-očitani volumen praha u graduiranom cilindru (mL).

3.2.3.5. Veličina čestica

Za određivanje veličine čestica korišten je uređaj Mastersizer 2000. Prije samog mjerenja postave se parametri analize kao što su ime uzorka, njegovi optički parametri, osjetljivost instrumenta, broj mjerenja, pauza između dva mjerenja te modeli prema kojima će se analizirati podaci. Praškasti materijal stavlja se u kadice. Zbog vibracija, uzorak iz kadice putuje prema otvoru kroz koji prolazi i upada na sito opremljeno kuglicama radi razbijanja aglomerata. Nakon prolaska kroz sito strujanje čestica se ubrzava pomoću stlačenog zraka te čestice kroz zračnu ćeliju ulaze u optičku jedinicu u kojoj se provodi mjerenje. Uređaj će prvo izmjeriti pozadinsku sliku, nakon čega započinje mjerenje veličine čestica samog uzorka. Višak uzorka iz optičke jedinice izvlači se pomoću vakuuma, a višak uzorka iz kadice se očisti te se kadica pripremi za novu analizu. Podaci o veličini čestica dobivaju se u digitalnom obliku na ekranu računala, a za prikaz rezultata uzima se srednji promjer čestica $d(0,5)$, s obzirom da je više od 90 % čestica tog promjera.

3.2.4. Eksperimentalni dizajn i statistička obrada podataka

Za eksperimentalni dizajn pokusa i statističku obradu podataka korišten je programski sustav Statistica 11.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, SAD).

Da bi se utvrdio utjecaj omjera dodanog nosača prema suhoj tvari ekstrakta, udjela arapske gume u dodanom nosaču te temperature ulaznog zraka pri sušenju raspršivanjem na fizikalno-kemijska svojstva praha ekstrakta cvijeta trnina s ciljem optimiranja procesa sušenja raspršivanjem, korišten je centralni kompozitni dizajn na tri razine.

Centralno-kompozitni dizajn (CCD) se sastoji od tri dijela: puni 2^k faktorijalni dizajn (dizajn prvog reda), osni dio sastavljen od $2k$ broja točaka smještenih tako da su dvije točke položene na osima kontrolnih varijabli na istoj udaljenosti α od centra te od centralne točke i replikacije u istoj (Khuri i Mukhopadhyay, 2010).

Utvrđene su gornje i donje granice ispitivanih parametara kako slijedi: omjer nosača i suhe tvari ekstrakta od 0,7-2, udio arapske gume od 0,2-0,8 te temperatura od 120-180 °C. Svaki od tri ispitivana parametra promatran je na tri razine, nižoj (-1), središnjoj (0) i višoj (1) što je ukupno 16 pokusa uključujući faktorske, aksijalne i centralnu točku sa dva ponavljanja

(Tablica 2). Kao ovisne varijable promatrani su slijedeći parametri: iskorištenje procesa sušenja, nasipna gustoća, sadržaj vlage, veličina čestica i topljivost prahova.

Za analizu i statističku obradu dobivenih podataka korištena je metodologija odzivnih površina – RSM (Response Surface Methodology). Regresijski model za svaku promatranu ovisnu varijablu izračunat je prema slijedećoj formuli :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=j}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad [5]$$

Gdje je:

Y- predviđeni rezultat odnosno vrijednost ovisne varijable,

β_0 - fiksni koeficijent a β_i , β_{ii} i β_{ij} linearni, kvadratni i koeficijent interakcije,

$X_i...X_j$ - vrijednost neovisne, kontrolirane varijable.

Da bi se utvrdila signifikantnost utjecaja pojedinih varijabli te postojanje razlike među provedenim uvjetima sušenja korištena je analiza varijance (ANOVA). Valjanost cijelog kvadratnog empirijskog modela za predviđanje pojedine ovisne varijable ispitana je metodom analize varijance na 95%-tnoj razini vjerojatnosti.

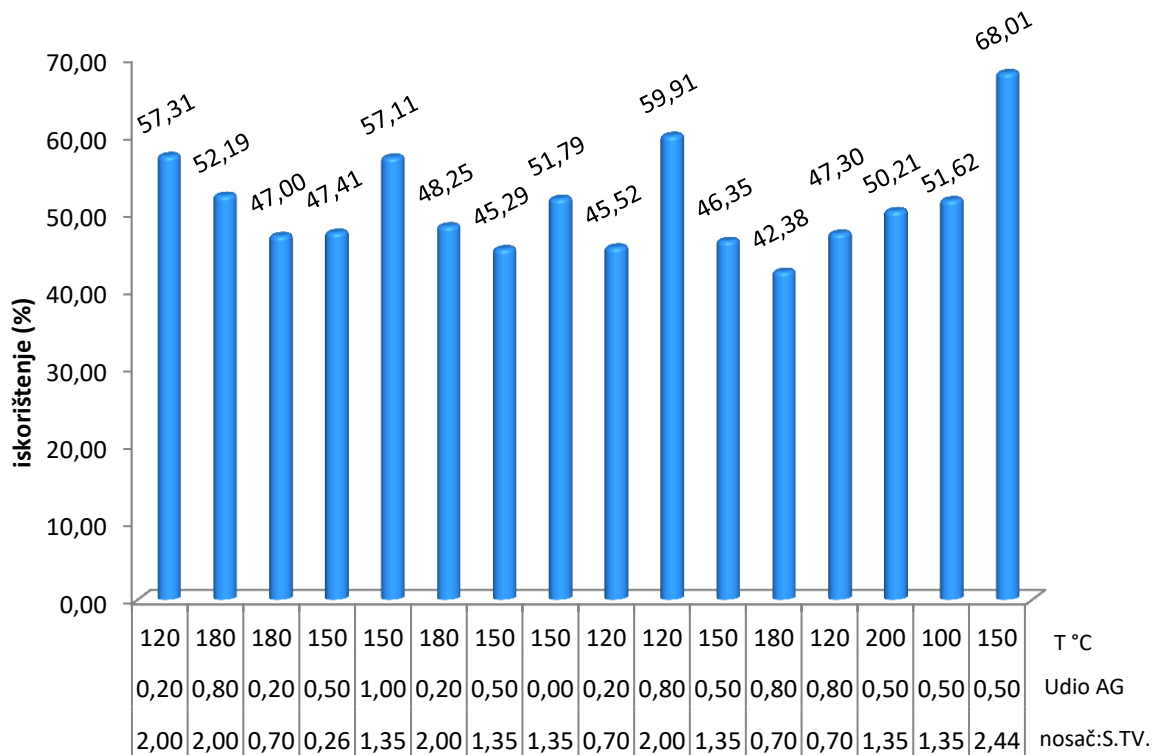
Prilikom optimizacije parametara sušenja raspršivanjem postavljene su preferencije za tri ovisne varijable koje su procijenjene najznačajnijim za kvalitetu gotovog praha: iskorištenje, sadržaj vlage i topljivost. Tako je za iskorištenje postupka sušenja i topljivost postavljena visoka preferencija (1,0), a za sadržaj vlage niska (0,0). Svaki od ulaznih parametara je promatran u maksimalnom broju od 100 koraka radi preciznije optimizacije.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Provedbom procesa sušenja raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine, proizvedeno je 16 prahova. Suha tvar ekstrakta prije sušenja iznosila je 5,53 %. Fizikalno-kemijski parametri (iskorištenje procesa, sadržaj vlage, topljivost, nasipna gustoća i veličina čestica) prahova dobiveni sušenjem raspršivanjem prikazani su na Slikama 4-8. Eksperimentalni uvjeti sušenja raspršivanjem, odnosno omjer nosača i suhe tvari ekstrakta, udio arapske gume i temperatura, navedeni su u legendi (na apscisi) na svakoj slici.

Za analizu i statističku obradu dobivenih podataka korištena je metodologija odzivnih površina – RSM (Response Surface Methodology). Da bi se utvrdila signifikantnost utjecaja pojedinih varijabli te postojanje razlike među provedenim uvjetima sušenja korištena je analiza varijance (ANOVA) prikazana u Tablici 3. Jednadžbe regresijskih modela i koeficijenti determinacije za promatrane fizikalno-kemijske parametre prikazani su u Tablici 4.

Kao konačni cilj, dobiveni su optimalni uvjeti omjera nosača i suhe tvari ekstrakta, udjela arapske gume i temperature sušenja za proizvodnju prahova ekstrakta trnine s najvećim iskorištenjem, najnižim sadržajem vlage te s najvećom topljivosti - kao i njihove predviđene vrijednosti, prikazane u Tablici 5.



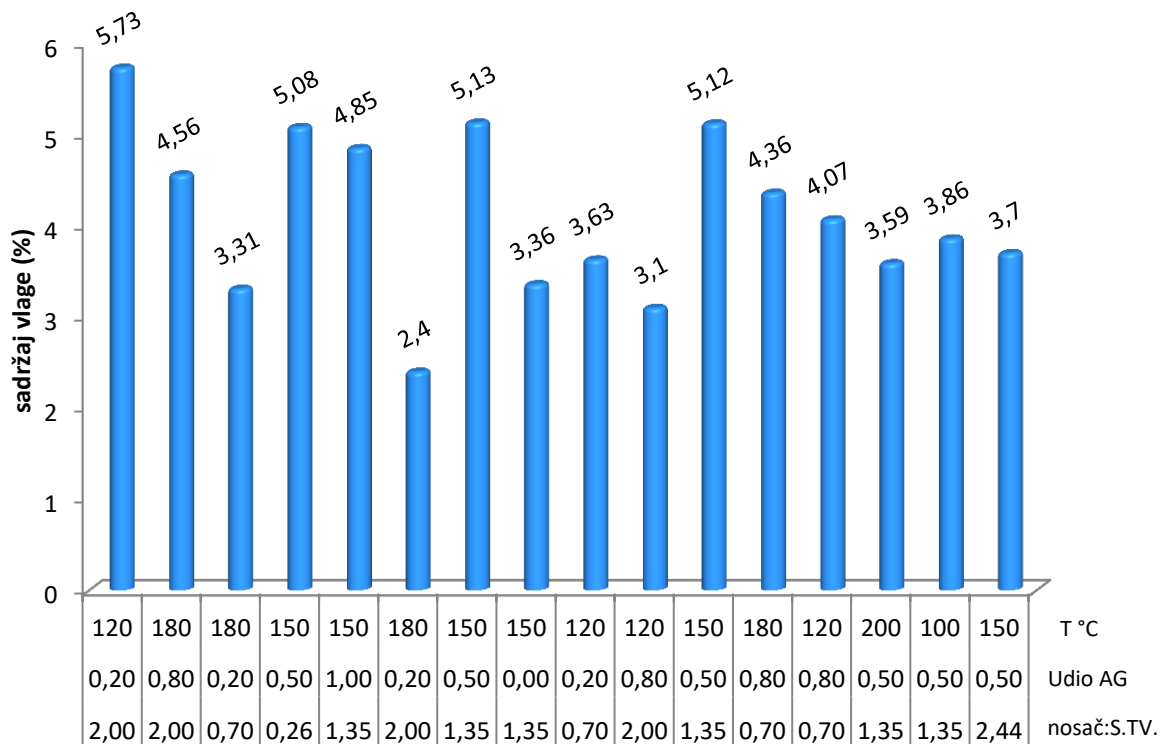
Slika 4. Iskorištenje procesa sušenja raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine u dobivenim prahovima (AG, arapska guma; S.TV., suha tvar)

Na slici 4. prikazani su rezultati iskorištenja procesa prema kojima je najbolje iskorištenje procesa sušenja raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine u iznosu od 68,01 % ostvareno pri temperaturi sušenja 150 °C, udjelu arapske gume 0,50 te omjeru nosača i suhe tvari 2,44. Najmanje iskorištenje iznosi 42,38 % pri uvjetima sušenja od 180 °C, udjelu arapske gume 0,80 i omjeru nosača i suhe tvari 0,70. Prema istraživanju Bhandari i sur. (1997) proces sušenja raspršivanjem je uspješan kada je iskorištenje procesa iznad 50 %, što je u ovom istraživanju slučaj na polovici uzoraka. Sami gubici sitnih čestica praha koji posljedično dovode do manjeg iskorištenja, nastaju jer čestice praha odlaze zajedno s izlaznim zrakom van postrojenja ili zaostaju na stjenkama opreme (Kolanowski i sur., 2006; Fang i Bhandari, 2011).

Rezultati upućuju na to da je što je veći udio nosača i suhe tvari iskorištenje procesa je veće, što je sukladno rezultatima istraživanja Rajabi i sur. (2015) koji su koristeći mješavinu maltodekstrina, arapske gume i želatine promatrali utjecaj nosača na zadržavanje enkapsuliranih bioaktivnih komponenata i fizikalno-kemijska svojstva praha šafrana dobivenog sušenjem raspršivanjem. Iskorištenje procesa variralo je između 60,48-87,03 %,

pri čemu je prosječno najveće iskorištenje dobiveno kada udio suhe tvari ekstrakta iznosi 40 %. Do sličnog zaključka su došli i Vidović i sur. (2014) koji su u svom pokusu koristili maltodekstrin (DE16) u udjelima od 10, 30 i 50 % pri sušenju raspršivanjem ekstrakta biljke primorski vrisak. Najveći prinos dobiven je pri udjelu maltodekstrina od 50%, u iznosu od 68,32 %. U istraživanju koje su proveli Daza i sur. (2016) na prahu dobivenom sušenjem raspršivanjem ekstrakta pulpe brazilske biljke Cagaita ispitivan je utjecaj nosača inulina i arapske gume te temperature sušenja (120, 140 i 160 °C) na fizikalna svojstva praha. Najveće iskorištenje procesa dobiveno je za oba nosača pri temperaturi sušenja 160 °C i udjelu nosača 30 %, prilikom čega je iskorištenje procesa kada se koristila arapska guma (81,20 %) bilo značajno veće nego kada je kao nosač korišten inulin (75,64 %). Prema rezultatima navedenih autora vidljivo je da se povećanjem udjela nosača i temperature iskorištenje procesa povećava, što je vjerojatno zbog bolje transfera mase i topline unutar komore za sušenje te dodatak nosača služi kao zaštita te smanjuje ljepljivost praha što posljedično dovodi do većeg prinosa. Navedena tvrdnja se u provedenom pokusu može primijeniti za povećanje udjela nosača, dok za temperaturu to nije slučaj u svim dobivenim prahovima.

Uzimajući u obzir sva tri promatrana parametra (temperaturu, udio arapske gume i omjer nosača i suhe tvari) može se zaključiti da omjer nosača i suhe tvari ekstrakta ima najveći utjecaj na iskorištenje procesa provedenog pokusa, dok temperatura i udio arapske gume samostalno imaju nešto manji utjecaj.



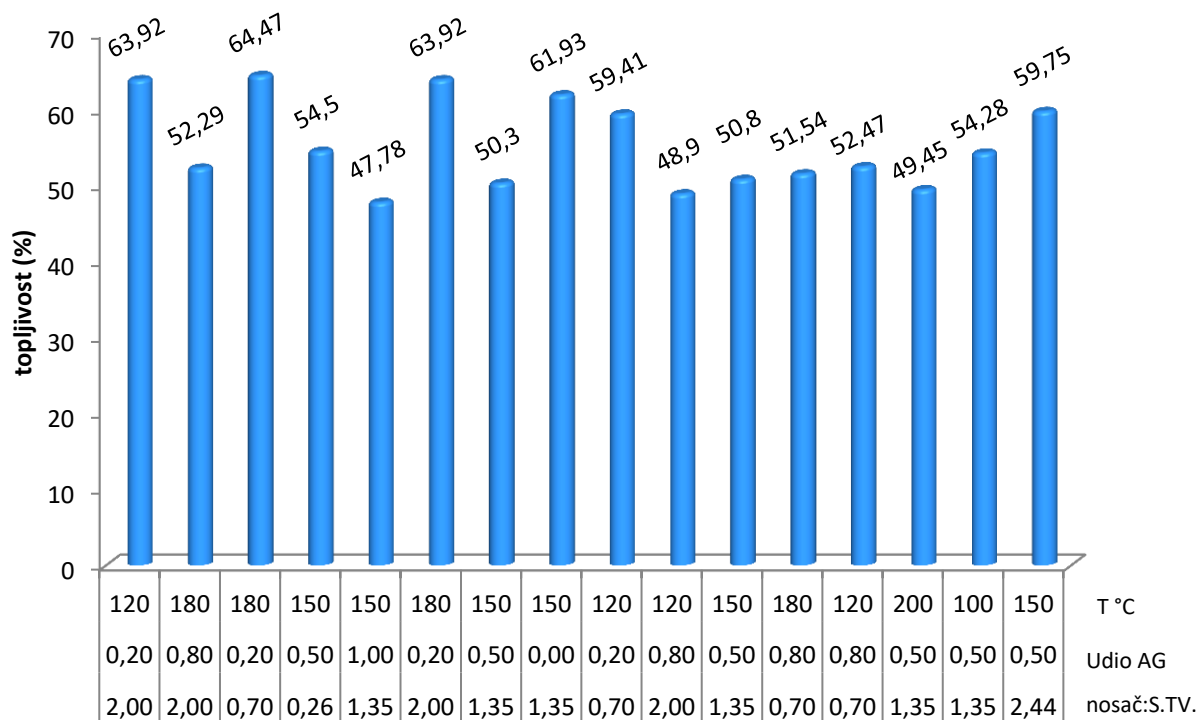
Slika 5. Sadržaj vlage u prahovima dobivenim sušenjem raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine (AG, arapska guma; S.TV., suha tvar)

Sadržaj vlage u prahovima ekstrakta cvijeta trnine dobivenih sušenjem raspršivanjem iznosi od 2,4-5,73 %. Najveći sadržaj vlage određen je pri temperaturi sušenja od 120 °C, udjelu arapske gume 0,20 i omjeru nosača i suhe tvari 2,00, dok najmanji sadržaj vlage sadrži prah dobiven pri uvjetima sušenja od 180 °C, udjelu arapske gume 0,20 i omjeru nosača i suhe tvari 2,00.

Povećanjem temperature sušenja sadržaj vlage se smanjuje, što je vidljivo i u dobivenim rezultatima za najmanji i najveći sadržaj vlage. Kod viših temperatura ulaznog zraka postoji veći temperaturni gradijent između atomiziranih čestica i zraka za sušenje, što rezultira većim pokretačkim silama za isparavanje vode (Phisut, 2012; Quek i sur., 2007). Daza i sur. (2016) također su došli do zaključka da povećanje temperature utječe na smanjenje vlage u prahovima ekstrakta pulpe brazilske biljke Cagaita dobivene sušenjem raspršivanjem, gdje je pri najvećoj temperaturi sušenja od 160 °C sadržaj vlage bio najmanji, kada se kao nosač koristila arapska guma u udjelu 10 % iznosio je 2,55 %, a prilikom korištenja inulina u istom udjelu 1,93 %. Istraživanje na prahu đumbira dobivenog sušenjem raspršivanjem od

strane Simon-Brown i sur. (2016) ukazuje na to da je sadržaj vlage u dobivenog prahu u iznosu 3,1-8,2 g/ 100 g praha, koristeći maltodekstrin i arapsku gumu kao nosače. Najmanji udio od 3,1 g/100 g praha dobiven je kada je kao nosač korištena mješavina maltodekstrina i arapske gume u omjeru 4:1, a najveći udio vlage od 8,2 g/100 g praha dobiven je kada je kao nosač korištena mješavina maltodekstrina i arapske gume u omjeru 1:4. Caliskan i Dimir (2013) su proveli istraživanje na prahu dobivenom sušenjem raspršivanjem iz ekstrakta bobica biljke sumak. Ispitivani su utjecaji različitih parametara sušenja i nosača maltodekstrina (DE 10-12) na fizikalno-kemijska svojstva praha. Najmanji udio vlage zabilježen je kod praha proizvedenog pri temperaturi sušenja 200 °C gdje ukupna topljiva suha tvar iznosi 20 % uz dodatak maltodekstrina kao nosača.

Prema navedenim istraživanjima vidljivo je da i udio nosača utječe na sadržaj vlage u prahu. Dodatak nosača povećava sadržaj suhe tvari u materijalu i tako smanjuje udio vode raspoloživ za isparavanje (Kha i sur., 2010; Quek i sur., 2007; Ferrari i sur., 2012). Uspoređujući maltodekstrin i arapsku gumu kao nosače, može se zaključiti da se upotrebom većeg udjela maltodekstrina kao nosača dobivaju prahovi manjeg sadržaja vlage, što je vidljivo i iz rezultata provedenog pokusa gdje je manji sadržaj vlage dobiven kada kao nosač nije upotrebljena arapska guma (3,36 %) nego kada je ona korištena kao samostalni nosač (4,85 %).

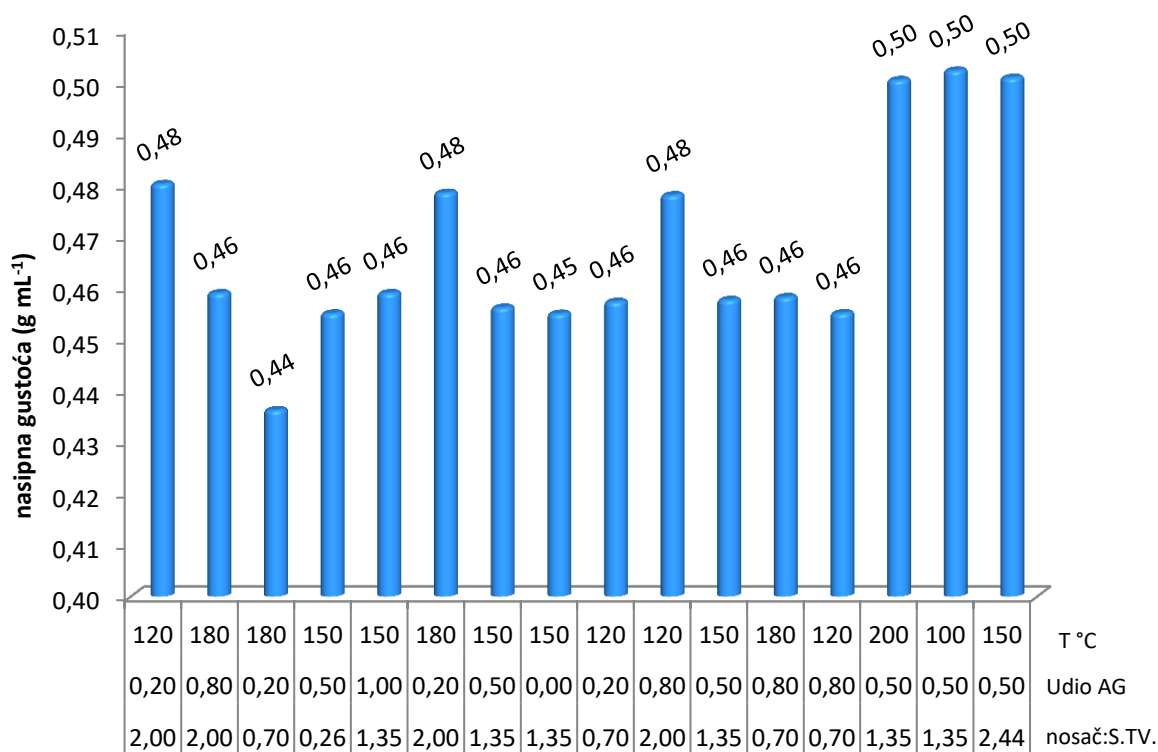


Slika 6. Topljivost prahova dobivenih sušenjem raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine (AG, arapska guma; S.TV., suha tvar)

Rezultati istraživanja prikazani na slici 6 prikazuju topljivost praha ekstrakta cvijeta trnine dobivenog sušenjem raspršivanjem u iznosu od 47,78-64,47%. Najmanja topljivost praha je pri uvjetima sušenja od 150 °C, udjelu arapske gume 1,00 i omjeru nosača i suhe tvari 1,35, dok je prah najbolje topljivosti dobiven pri uvjetima sušenja od 180 °C, udjelu arapske gume 0,20 i omjeru nosača i suhe tvari ekstrakta 0,70. Općenito, povećanjem udjela nosača koji se lakše otapa u analiziranom otapalu, dolazi do bolje topljivosti praha (Fazaeli i sur., 2012). Prema rezultatima provedenog pokusa, vidljivo je kako maltodekstrin ima bolji utjecaj na proces topljivosti naspram arapske gume. Kada je kao nosač korišten sami maltodekstrin topljivost praha iznosi 61,93 %, dok je ona značajno manja (47,78 %) kada se kao nosač koristila sama arapska guma.

U istraživanju do Valle Calomeni i sur. (2017) na prahu dobivenom sušenjem raspršivanjem ekstrakta pokožice kikirikija, ispitivani su optimalni uvjeti nosača maltodekstrina u udjelima 10, 20 i 30 % te temperature sušenja od 130, 150 i 170 °C na dobivanje praha najboljih fizikalno-kemijskih svojstava. Dobiveni prahovi pokazuju jako visoku topljivost (85,60-91,91 %) naspram rezultata topljivosti provedenog istraživanja, pri

čemu najbolje svojstvo topljivosti pokazuje prah proizveden pri 170 °C koristeći maltodekstrin u udjelu 20 %. Povećanje topljivosti upotrebom većih udjela maltodekstrina se javlja vjerojatno zbog same kemijske strukture nosača. Maltodekstrin sadrži brojne hidroksilne skupine, što proces otapanja čini lakšim. U istraživanju Rigon i Noreña (2015) na prahu proizvedenom sušenjem raspršivanjem iz zakiseljenog ekstrakta kupine proučavan je utjecaj nosača i temperature na fizikalno-kemijska svojstva praha. Korišteni su nosači arapska guma i polidekstroza u udjelima 10 i 15 %, a ispitivane temperature bile su 140 i 160 °C. Najveća topljivost u iznosu 97,40 % dobivena je kada je kao nosač korištena arapska guma u udjelu 15 % pri temperaturi 160 °C. Sharifi i sur. (2015) proveli su istraživanje na prahu dobivenom sušenjem raspršivanjem ekstrakta biljke žutikovine. Analiziran je utjecaj temperature od 160 i 180 °C te mješavine nosača maltodektrina i arapske gume na fizikalno-kemijska svojstva praha. Proizvedeno je 10 prahova pri čemu je najbolju topljivost (97,40 %) pokazao prah proizveden pri 160 °C s omjerom maltodekstrina i arapske gume 75:25, dok je prah najmanje topljivosti (87,20 %) proizveden na 180 °C te se samo maltodekstrin koristio kao nosač. Iz navedenih istraživanja vidljivo je da osim nosača i temperatura ima utjecaj na topljivost prahova. Kako se temperatura povećava, topljivost praha je bolja. Razlog tomu je smanjeni sadržaj vlage u česticama praha što dovodi do stvaranja većih čestica sa čvršćim površinskim slojem što pogoduje otapanju (Wilson i sur., 2014; Vardin i Yasar, 2011). Navedena teza se može primijeniti na većinu prahova proizvedenih u ovom istraživanju.

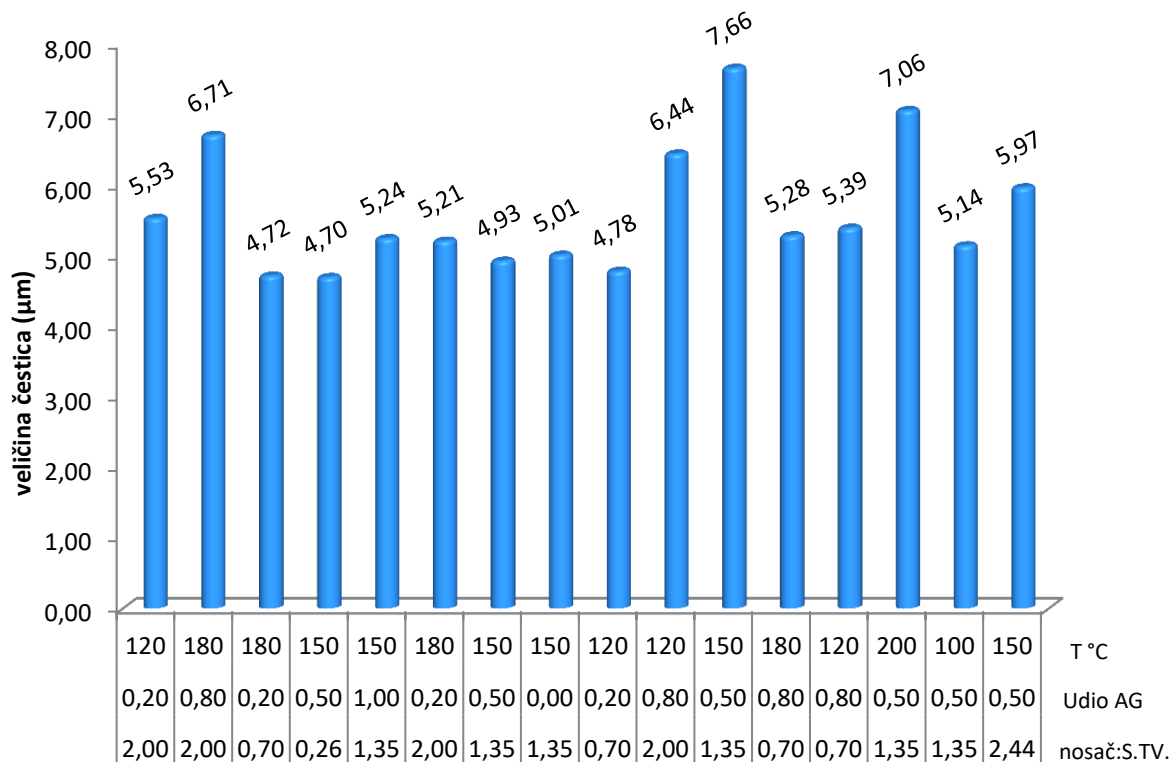


Slika 7. Nasipna gustoća prahova dobivenih sušenjem raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine (AG, arapska guma; S.TV., suha tvar)

Nasipna gustoća prahova dobivenih sušenjem raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine prikazana je na slici 7. Najmanju nasipnu gustoću pokazuje prah dobiven pri temperaturi sušenja od 180 °C, udjelu arapske gume 0,20 i omjeru nosača i suhe tvari ekstrakta 0,70, u iznosu 0,44 g mL⁻¹. Najveću nasipnu gustoću 0,50 g mL⁻¹ imaju prahovi proizvedeni na temperaturama 100, 150 i 200 °C, s udjelom arapske gume 0,50 i omjerom nosača i suhe tvari ekstrakta 1,35 i 2,44. Nasipna gustoća najviše ovisi o veličini čestice i obliku te praznom prostoru među njima. Manje i plosnatije čestice imaju veću kontaktnu površinu s okolinom i veći homogeni oblik, što dovodi do smanjenja pora između čestica i povećanja nasipne gustoće. (Lv i sur. 2014; Vardin i Yasar, 2012). Smanjenje praznog prostora među česticama sprječava oksidaciju bioaktivnih komponenata i povećava stabilnost praha (Kurozawa i sur., 2009).

Prema rezultatima provedenog istraživanja vidljivo je da povećanjem omjera nosača i suhe tvari ekstrakta nasipna gustoća raste. Bhusari i sur. (2014) su proveli istraživanje gdje su došli do suprotnog zaključka ispitujući utjecaj nosača maltodekstrina, arapske gume i proteina

sirutke na fizikalno-kemijska svojstva praha dobivenog sušenjem raspršivanjem iz ekstrakta pulpe ploda biljke tamarind. Najmanja nasipna gustoća dobivenog praha iznosi $0,39 \text{ g mL}^{-1}$, a najveća $0,69 \text{ g mL}^{-1}$. Najveća nasipna gustoća dobivena je koristeći maltodekstrin u udjelu 40 %, dok je protein sirutke dao prah najmanjeg iznosa nasipne gustoće. Kako se povećava udio nosača, tako se nasipna gustoća smanjuje. Caliskan i Dimir (2013) proučavajući utjecaj parametara sušenja raspršivanjem na fizikalno-kemijska svojstva praha dobivenog iz ekstrakta bobica biljke sumak također su došli do zaključka da kako se povećava temperatura i udio suhe tvari tj. nosača, nasipna se gustoća smanjuje. Navode da je to zbog smanjenog udjela vlage u proizvedenim prahovima zbog bržeg isparavanja vode te nastaju veće čestice poroznije strukture. Vrijednost nasipne gustoće varirala je između $0,59\text{-}0,77 \text{ g mL}^{-1}$. Najmanja vrijednost je zabilježena kada je udio suhe tvari 25 % a temperatura sušenja $200 \text{ }^\circ\text{C}$. U istraživanju Tan i sur. (2015) pratio se utjecaj temperature na fizikalno-kemijska svojstva praha ekstrakta gorke dinje dobivenog sušenjem raspršivanjem prilikom kojeg se kao nosač koristila mješavina maltodekstrina i arapske gume u omjeru 1:1. Vrijednost nasipne gustoće se kretala od $0,48\text{-}0,57 \text{ g mL}^{-1}$. Najmanja nasipna gustoća dobivena je pri temperaturi ulaznog zraka od $150 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je najveća nasipna gustoća dobivena pri temperaturi od $140 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 8. Veličina čestica prahova dobivenih sušenjem raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine (AG, arapska guma; S.TV., suha tvar)

Rezultati istraživanja prikazani na slici 8 prikazuju veličinu čestica praha ekstrakta cvijeta trnine dobivenog sušenjem raspršivanjem. Rezultati su prikazani kao srednji promjer čestica $d(0,5)$ izraženi u μm . Najmanje čestice od $4,70 \mu\text{m}$ dobivene su pri uvjetima sušenja od $150 \text{ }^\circ\text{C}$, udjelu arapske gume $0,50$ te omjeru nosača i suhe tvari ekstrakta $0,26$, dok je s druge strane promjer najvećih čestica od $7,66 \mu\text{m}$ dobiven pri uvjetima sušenja od $150 \text{ }^\circ\text{C}$, udjelu arapske gume $0,50$ i omjeru nosača i suhe tvari ekstrakta $1,35$. Povećanjem temperature ulaznog zraka dolazi do stvaranja većih čestica i veće sklonosti čestica da budu šuplje i glađe (Goula i sur., 2004; Vardin i Yasar, 2012), dok povećanjem udjela nosača veličina čestica raste što može biti posljedica manjeg udjela vlage u materijalu ili veće količine zraka zarobljene u čestici (Fazaeli i sur., 2012). Navedene teze se mogu primjeniti na većinu prahova cvijeta trnine dobivenog ovim pokusom.

Rajabi i sur. (2015) proučavali su kako mješavina nosača maltodekstrina, arapske gume i želatine utječe na fizikalno-kemijska svojstva praha ekstrakta šafrana. Kada je udio suhe tvari u ekstraktu 30% prosječan promjer čestica iznosi $6,69 \mu\text{m}$, a kada je udio suhe tvari 40% on iznosi $7,81 \mu\text{m}$. Kako se povećava udio suhe tvari, veličina čestica raste zbog povećanja viskoznosti tekućine koja se suši. Simon-Brown i sur. (2011) proveli su istraživanje na prahu đumbira dobivenog sušenjem raspršivanjem iz tekućeg ekstrakta koristeći maltodekstrin i arapsku gumu kao nosače. Veličina čestica dobivenog praha varirala je između $8,2-15,3 \mu\text{m}$. Veće čestice su dobivene kada su se kao nosači koristili mješavina maltodekstrina i arapske gume u omjeru $1:4$ te kada je arapska guma korištena kao samostalni nosač, dok su manje čestice dobivene kada je maltodekstrin korišten samostalno te kada je korištena mješavina maltodekstrina i arapske gume u omjeru $4:1$. Prema provedenom istraživanju može se zaključiti da kako se povećava udio arapske gume, čestice su veće. Suprotan zaključak su dobili Sharifi i sur. (2015) proučavajući utjecaj uvjeta sušenja raspršivanjem na fizikalno-kemijska svojstva praha dobivenog iz ekstrakta biljke žutikovine. Prilikom provedbe pokusa varirani parametri su bili udio nosača maltodekstrina i arapske gume te temperatura sušenja. Veličina čestica iznosila je $10-20 \mu\text{m}$ pri čemu su najmanje čestice dobivene pri temperaturi sušenja $160 \text{ }^\circ\text{C}$ kada je sama arapska guma korištena kao nosač, dok su najveće čestice dobivene na $180 \text{ }^\circ\text{C}$ te je kao nosač korišten maltodekstrin.

Prema literaturnim istraživanjima vidljivo je da je veličina čestica veća nego u provedenom istraživanju. Razlog tomu mogu biti različiti uvjeti sušenja, korištenje različitih otapala i kemikalija te karakteristike sirovine koja se obrađuje. Od tri ispitivana parametra, ni jedan nije imao značajan utjecaj na veličinu čestica.

Tablica 3. Analiza varijance utjecaja omjera nosača i suhe tvari ekstrakta (X_1), udjela arapske gume (X_2) i temperature sušenja (X_3) na fizikalno-kemijske parametre prahova ekstrakta cvijeta trnine, na 95%-tnom nivou vjerojatnosti

Izvor varijacije	Iskorištenje		Sadržaj vlage		Topljivost		Nasipna gustoća		Veličina čestica	
	F-omjer	p-vrijednost	F-omjer	p-vrijednost	F-omjer	p-vrijednost	F-omjer	p-vrijednost	F-omjer	p-vrijednost
X_1	19,178	0,005	0,479	0,515	0,717	0,430	9,657	0,021	2,750	0,148
X_1^2	4,634	0,075	1,359	0,288	7,368	0,035	0,517	0,499	1,120	0,331
X_2	0,624	0,459	1,623	0,250	35,471	0,001	0,008	0,932	1,272	0,302
X_2^2	1,803	0,228	2,496	0,165	3,798	0,099	0,709	0,432	1,656	0,246
X_3	1,991	0,208	0,730	0,426	0,003	0,960	0,612	0,464	0,716	0,430
X_3^2	0,215	0,659	4,549	0,077	0,886	0,383	6,057	0,049	0,036	0,857
$X_1 X_2$	0,585	0,473	0,868	0,387	0,562	0,482	1,028	0,350	0,207	0,665
$X_1 X_3$	1,187	0,318	0,757	0,418	0,007	0,937	0,005	0,947	0,002	0,967
$X_2 X_3$	0,171	0,694	6,567	0,043	0,082	0,784	0,028	0,872	0,041	0,847

Kako bi se utvrdila signifikantnost utjecaja pojedinih varijabli te postojanje razlike među provedenim uvjetima sušenja korištena je analiza varijance (ANOVA) prikazana u Tablici 3.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da statistički signifikantan utjecaj na iskorištenje procesa ima omjer nosača i suhe tvari ekstrakta na način da kako se omjer povećava iskorištenje raste, dok udio arapske gume i temperatura sušenja nisu imali značajan utjecaj na iskorištenje. Također, prema analizi varijance, kombinacija udjela arapske gume i temperature sušenja ima signifikantan utjecaj na sadržaj vlage u prahu ekstrakta cvijeta trnine smanjujući vlagu povećanjem temperature i smanjenjem udjela arapske gume, a kod analize topljivosti, statistički značajan utjecaj na povećanje topljivosti ima manji udio arapske gume te veći omjer nosača i suhe tvari ekstrakta. Na nasipnu gustoću statistički signifikantan utjecaj ima omjer nosača i suhe tvari ekstrakta te temperatura sušenja te kako se navedeni parametri povećavaju, povećava se i nasipna gustoća praha, dok na veličinu čestica ni jedan parametar nije značajno utjecao, ali općenito povećanjem i temperature i udjela nosača veličina čestica raste.

Tablica 4. Jednadžbe regresijskih modela i koeficijenti determinacije za fizikalno-kemijske parametre prahova ekstrakta cvijeta trnine

Varijabla	Model	R ²
Iskorištenje	$58,8183 - 1,8488X_1 + 7,2498X_1^2 - 15,6928X_2 + 21,2270X_2^2 - 0,1243X_3 + 0,0007X_3^2 + 6,0048X_1X_2 - 0,0855X_1X_3 - 0,0704X_2X_3$	0,829
Sadržaj vlage	$-7,11883 + 4,00765X_1 - 0,67648X_1^2 - 4,40562X_2 - 4,30335X_2^2 + 0,14688X_3 - 0,00058X_3^2 - 1,26063X_1X_2 - 0,01177X_1X_3 + 0,07512X_2X_3$	0,729
Topljivost	$93,7057 - 14,1983X_1 + 6,7430X_1^2 - 28,6376X_2 + 22,7262X_2^2 - 0,3064X_3 + 0,0011X_3^2 - 4,3143X_1X_2 - 0,0047X_1X_3 - 0,0359X_2X_3$	0,883
Nasipna gustoća	$0,729403 + 0,012889X_1 + 0,008085X_1^2 + 0,067163X_2 - 0,044426X_2^2 - 0,004021X_3 + 0,000013X_3^2 - 0,026570X_1X_2 - 0,000018X_1X_3 + 0,000095X_2X_3$	0,784
Veličina čestica	$1,03731 + 2,27434X_1 - 0,78614X_1^2 - 3,26201X_2 - 4,48797X_2^2 + 0,02222X_3 - 0,00007X_3^2 + 0,78846X_1X_2 + 0,00076X_1X_3 + 0,00756X_2X_3$	0,549

Jednadžbe regresijskih modela i koeficijenti determinacije za promatrane fizikalno-kemijske parametre prikazani su u Tablici 4. Pomoću njih se mogu predvidjeti vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara za svaku vrijednost omjera nosača i suhe tvari, udjela arapske gume i temperature sušenja.

Koeficijent determinacije (R^2) je mjera za preciznost modela, te je model reprezentativniji što je koeficijent bliže jedinici. Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da koeficijenti determinacije iznad 0,800 ukazuju na vrlo dobru točnost modela za iskorištenje procesa sušenja raspršivanjem (0,829) i topljivost dobivenog praha (0,883). Nešto manju točnost modela pokazuju koeficijenti determinacije za sadržaj vlage u prahu (0,729) i nasipnu gustoću (0,784), dok je najmanji koeficijent determinacije dobiven za veličinu čestica (0,549). Općenito, što je veći broj uz varijablu u jednadžbi regresijskog modela to je utjecaj varijable u modelu značajniji. To znači da je kod iskorištenja veći utjecaj X_2 varijable, kod vlage podjednak X_1 i X_2 , kod topljivosti X_2 , dok su brojevi uz varijable kod nasipne gustoće i veličine čestica jako mali pa nemaju značajniji utjecaj.

Tablica 5. Optimalni uvjeti omjera nosača i suhe tvari ekstrakta, udjela arapske gume i temperature sušenja prahova ekstrakta cvijeta trnine za pojedinačne fizikalno-kemijske parametre (iskorištenje, sadržaj vlage, topljivost) te njihove predviđene vrijednosti

Omjer nosača i suhe tvari	Udio arapske gume	Temperatura	Iskorištenje	Vlaga	Topljivost
2,44	0	164,13	62,67	2,35	76,84

Tablica 5 prikazuje optimalne uvjete za proizvodnju praha ekstrakta cvijeta trnine najboljih fizikalno-kemijskih svojstava. Takav prah se proizvodi pri temperaturi od 164,13 °C, gdje je omjer nosača i suhe tvari ekstrakta 2,44, bez udjela arapske gume, prilikom čega iskorištenje procesa iznosi 62,67 %, sadržaj vlage 2,35 % te topljivost 76,84 %. Tako predviđene vrijednosti ukazuju na to da prah najbolji fizikalno-kemijskih svojstava nastaje kada je udio nosača u materijalu što veći, ali bez udjela arapske gume, pri umjerenom temperaturnom režimu sušenja.

Sumirajući dobivene rezultate vidljivo je da je dobiveni prah ekstrakta cvijeta trnine dobrih fizikalno-kemijskih svojstava. Omjer nosača i suhe tvari ekstrakta, temperatura sušenja te udio arapske gume imaju značajan utjecaj na fizikalno-kemijska svojstva praha. Zaključno, osim parametara sušenja, priprema sirovine te karakteristike otopine koja se suši kao i karakteristike samog uređaja za sušenje također imaju utjecaj na fizikalno-kemijska svojstva praha.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog istraživanja, dobivenih rezultata i prezentirane rasprave može se zaključiti sljedeće:

1. Primjena procesa sušenja raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine pokazala se izrazito efikasnom u proizvodnji praha poželjnih fizikalno-kemijskih svojstava.
2. Eksperimentalno najbolje dobiveno iskorištenje procesa sušenja raspršivanjem ekstrakta cvijeta trnine iznosi 68,01 %, najmanji sadržaj vlage 2,4 %, najbolja topljivost 64,47 %, najveća nasipna gustoća 0,50 g/mL dok je najmanja veličina čestica dobivenog praha 4,70 μm .
3. Ispitivanjem utjecaja arapske gume kao nosača u udjelima 0,20-0,80, pokazalo se kako veći udio arapske gume nije pozitivno utjecao na ispitivana fizikalno-kemijska svojstva dobivenih prahova, što dovodi do zaključka da je maltodekstrin bolji nosač zbog bolje topljivosti u vodi te pridonosi stvaranju praha poželjnijih svojstava.
4. Temperature sušenja do 180 °C pokazale su se kao vrlo dobre za dobivanje stabilnog praha poželjnih osobina. Iznad 180 °C dolazi do lijepljenja praha za stijenke komore što posljedično dovodi do gubitaka u prinosu proizvoda te stvaranju praha lošijih osobina.
5. Općenito, povećanjem temperature i udjela nosača u procesu sušenja raspršivanjem, iskorištenje se povećava, a sadržaj vlage smanjuje. Nadalje, iskorištenje raste povećanjem omjera nosača i suhe tvari ekstrakta, a sadržaj vlage opada sa smanjenjem udjela arapske gume. Veći omjer nosača i suhe tvari ekstrakta te manji udio arapske gume utječu na povećanje topljivosti praha, dok povećanje omjera nosača i suhe tvari ekstrakta i temperature sušenja utječu na povećanje nasipne gustoće. Na veličinu čestica ni jedan parametar nije značajno utjecao.
6. Prema jednadžbama regresijskih modela i koeficijentima determinacije za fizikalno-kemijske parametre prahova ekstrakta cvijeta trnine, vidljivo je da je model najprecizniji za predviđanje iskorištenja i topljivosti praha.
7. Omjer nosača i suhe tvari ekstrakta u iznosu 2,44, bez udjela arapske gume i pri temperaturi sušenja 164,13 °C su optimalni uvjeti za proizvodnju praha iz ekstrakta cvijeta trnine najboljih fizikalno-kemijskih osobina, gdje predviđeno iskorištenje procesa iznosi 62,67 %, sadržaj vlage u prahu 2,35 % a topljivost praha 76,84 %

6. LITERATURA

Abdel-Aal, E. S. M., Akhtar, H., Rabalski, I., Bryan, M. (2014). Accelerated, Microwave-Assisted, and Conventional Solvent Extraction Methods Affect Anthocyanin Composition from Colored Grains. *J. Food Sci.* **79**, 138-146.

Anderson, R. A., Conway, H. F., Pfeifer, V. F., Griffin, J. R. (1969) Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. *Cereal Sci. Today* **14**, 4–11.

AOAC (1984) Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14. izd. Washington, DC, Association of Official Analytical Chemists.

Barros, L., Carvalho, A. M., Morais, J. S., Ferreira, I. C. (2010) Strawberry-tree, blackthorn and rose fruits: Detailed characterisation in nutrients and phytochemicals with antioxidant properties. *Food Chem.* **120**, 247-254.

Beristain, C. I., Garcia, H. S., Vernon-Carter, E. J. (2001) Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with Mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *Lebensm-Wiss Technol.* **34**, 398-401.

Bhandari, B. R., Datta, N., Howes, T. (1997) Problem associated with spray drying of sugar - rich foods. *Dry. Technol.* **15**, 671 - 684.

Bhusari, S. N., Muzaffar, K., Kumar, P. (2014) Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. *Powder technol.* **266**, 354-364.

Caliskan, G., Dirim, S. N. (2013) The effects of the different drying conditions and the amounts of maltodextrin addition during spray drying of sumac extract. *Food Bioprod. Process.* **91**, 539-548.

Conte, E., Milani, R., Morali, G., Abballe, F. (1997) Comparison between accelerated solvent extraction and traditional extraction methods for the analysis of the herbicide diflufenican in soil. *J. chromatogr. A.* **765**, 121-125.

Dai, J., Mumper, R. J. (2010) Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules* **15**, 7313-7352.

Daza, L. D., Fujita, A., Fávaro-Trindade, C. S., Rodrigues-Ract, J. N., Granato, D., Genovese, M. I. (2016) Effect of spray drying conditions on the physical properties of Cagaita (*Eugenia dysenterica* DC.) fruit extracts. *Food Bioprod. Process.* **97**, 20-29.

de Barros Fernandes, R. V., Borges, S. V., Botrel, D. A. (2014) Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydr. polym.* **101**, 524-532.

Desai, K. G. H., Park, H. J. (2005) Recent development in microencapsulation of foods ingredients. *Dry. Technol.* **23**, 1361–1394.

do Valle Calomeni, A., de Souza, V. B., Tulini, F. L., Thomazini, M., Ostroschi, L. C., de Alencar, S. M., Massarioli, A. P., de Carvalho Balieiro, J. C., de Carvalho, R. A., Favaro-Trindade, C. S. (2017) Characterization of antioxidant and antimicrobial properties of spray-dried extracts from peanut skins. *Food Bioprod. Process.* **105**, 215-223.

Dubey, R., Shami, T. C., Bhasker Rao, K. U. (2009) Microencapsulation Technology and Applications. *Defence Sci. J.* **59**, 82-95.

Elez Garofulić, I., Zorić, Z., Pedisić, S., Dragović-Uzelac, V. (2016) Optimization of sour cherry juice spray drying as affected by carrier material and temperature. *Food technol. biotech.* **54**, 441-449.

Europska Farmakopeja, Extracts (2008) < <http://www.uspbpep.com/bp2008/data/5800.asp> >. Pristupljeno 4.6.2017.

Fang, Z., Bhandari, B. (2011) Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chem.* **129**, 1139-1147.

Fazaeli, M., Emam-Djomeh, Z., Ashtari, A. K., Omid, M. (2012) Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food Bioprod. Process.* **90**, 667-675.

Ferrari, C. C., Germer, S. P. M., de Aguirre, J. M. (2012) Effects of spray-drying conditions on the physicochemical properties of blackberry powder. *Dry. Technol.* **30**, 154-163.

Fitzpatrick, J. J., Ahrné, L. (2005) Food powder handling and processing: Industry problems, knowledge barriers and research opportunities. *Chem. Eng. Process.* **44**, 209-214.

- Gabas, A. L., Telis, V. R. N., Sobral, P. J. A., Telis-Romero, J. (2007) Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *J. Food Eng.* **82**, 246-252.
- Gan, J., Papiernik, S. K., Koskinen, W. C., Yates, S. R. (1999) Evaluation of accelerated solvent extraction (ASE) for analysis of pesticide residues in soil. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3249-3253.
- Gibbs, F. B., Kermasha, S., Alli, I., Mulligan, C. N. (1999) Encapsulation in the food industry: a review. *Int.J. Food Sci. Nutr.* **50**, 213-224.
- González-Paramás, A. M., Esteban-Ruano, S., Santos-Buelga, C., de Pascual-Teresa, S., Rivas-Gonzalo, J. C. (2004) Flavanol content and antioxidant activity in winery byproducts. *J. Agr. Food Chem.* **52**, 234-238.
- Goula, A. M., Adamopoulos, K. G., Kazakis, N. A. (2004) Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. *Dry. Technol.* **22**, 1129-1151.
- Guajardo-Flores, D., Rempel, C., Gutiérrez-Urbe, J. A., Serna-Saldívar, S. O. (2015) Influence of excipients and spray drying on the physical and chemical properties of nutraceutical capsules containing phytochemicals from black bean extract. *Molecules* **20**, 21626-21635.
- Handa, S.S. (2008) An Overview of Extraction Techniques for Medicinal and Aromatic Plants U: Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants (Handa, S.S., Khanuja, S.P.S., Longo, G., Rakesh, D.D., ured.) International Centre for Science and High Technology, Trst, str. 21-25.
- Hossain, M. B., Barry-Ryan, C., Martin-Diana, A. B., Brunton, N. P. (2011) Optimisation of accelerated solvent extraction of antioxidant compounds from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), marjoram (*Origanum majorana* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) using response surface methodology. *Food Chem.* **126**, 339-346.
- Jafari, S. M., Ghalenoei, M. G., Dehnad, D. (2017) Influence of spray drying on water solubility index, apparent density, and anthocyanin content of pomegranate juice powder. *Powder Technol.* **311**, 59-65.

- Kha, T. C., Nguyen, M. H., Roach, P. D. (2010) Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *J. Food Eng.* **98**, 385–392.
- Khuri, A. I., Mukhopadhyay, S. (2010) Response surface methodology. *Wiley Comput. Stat.* **2**, 128-149.
- Kolanowski, W., Ziolkowski, M., Weißbrodt, J., Kunz, B., Laufenberg, G. (2006) Microencapsulation of fish oil by spray drying--impact on oxidative stability. Part 1. *Eur. Food Res. Technol.* **222**, 336-342.
- Kolodziej, H., Sakar, M. K., Burger, J. F., Engelshowe, R., Ferreira, D. (1991) A-type proanthocyanidins from *Prunus spinosa*. *Phytochemistry* **30**, 2041-2047.
- Kurozawa, L. E., Park, K. J., Hubinger, M. D. (2009) Effect of carrier agents on the physicochemical properties of a spray dried chicken meat protein hydrolysate. *J. Food Eng.* **94**, 326-333.
- Leuenberger, H., Lanz, M. (2005) Pharmaceutical powder technology—from art to science: the challenge of the FDA's Process Analytical Technology initiative. *Adv. Powder Technol.* **16**, 3-25.
- Lovrić, T. (2003) Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva, Hinus, Zagreb, str. 179-204.
- Lv, G., Zhang, Z., Pan, H., Fan, L. (2014) Effect of Physical Modification of Mushroom (*A. chaxingu*) Powders on their Physical and Chemical Properties. *Food Sci. Technol. Res.* **20**, 731-738.
- Maky Orel (2017, 30. travanj) *Prunus spinosa* blackthorn spring flowers. Pixabay < <https://pixabay.com/en/prunus-spinosa-blackthorn-2308289/> > Pristupljeno 17.8.2017.
- Maury, M., Murphy, K., Kumar, S., Shi, L., Lee, G. (2005) Effects of process variables on the powder yield of spray-dried trehalose on a laboratory spray-dryer. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **59**, 565-573.
- Mikulic-Petkovsek, M., Stampar, F., Veberic, R., Sircelj, H. (2016) Wild *Prunus* Fruit Species as a Rich Source of Bioactive Compounds. *J. Food Sci.* **81**, doi:10.1111/1750-3841.13398

- Mishra, P., Mishra, S., Mahanta, C. L. (2014) Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physicochemical and antioxidant properties of amla (*Emblca officinalis*) juice powder. *Food Bioprod. Process.* **92**, 252-258.
- Mottaleb, M. A., Sarker, S. D. (2012) Accelerated solvent extraction for natural products isolation. U: Natural product isolation. 3.izd., (Sarker, S. D., Nahar, L., ured.) Humana Press, New York, str. 75-87.
- Muzzio, F. J., Shinbrot, T., Glasser, B. J. (2002) Powder technology in the pharmaceutical industry: the need to catch up fast. *Powder Technol.* **124**, 1-7.
- Olszewska, M., Wolbis. M. (2001) Flavonoids from the flowers of *Prunus spinosa* L. *Acta pol. pharm.* **58**, 367-372.
- Phisut, N. (2012) Spray drying technique of fruit juice powder: some factors influencing the properties of product. *Int. Food Res. J.* **19**, 1297-1306.
- Quek, S. Y., Chok, N. K., Swedlund, P. (2007) The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chem. Eng. Process.* **46**, 386-392.
- Rajabi, H., Ghorbani, M., Jafari, S. M., Mahoonak, A. S., Rajabzadeh, G. (2015) Retention of saffron bioactive components by spray drying encapsulation using maltodextrin, gum Arabic and gelatin as wall materials. *Food hydrocoll.* **51**, 327-337.
- Rejniak, J.M., Zielinski, R. (2010) Potential antiradical activity of *Prunus spinosa* extracts. U: Commodity Science in Research and Practice – Non-food products' quality and innovations. (Salerno-Kochan, R.) Polish Society of Commodity Science, Cracow, str.139-149. ISBN: 978-83-940189-8-6
- Rigon, R. T., Noreña, C. P. Z. (2016) Microencapsulation by spray-drying of bioactive compounds extracted from blackberry (*rubus fruticosus*). *J. Food Sci. Technol.* **53**, 1515-1524.
- Robinson, M.M., Zhang. X., (2011) The world medicine situation - Traditional medicine: global situation, issues, and challenges, 3. izd., World Health Organization, Geneva.

Rodriguez, M. R., Romero Peces, R., Chacon Vozmediano, J. L., Martinez Gascuena, J., Garcia Romero, E. (2006) Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *J. Food Comp. Anal.* **19**, 687-693.

Ruiz-Rodriguez, B. M., De Ancos, B., Sanchez-Moreno, C., Fernandez-Ruiz, V., Sanchez-Mata, M. de C., Camara, M., Tardio, J. (2014) Wild blackthorn (*Prunus spinosa* L.) and hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) fruits as valuable sources of antioxidants. *Fruits* **69**, 61-73.

Sansone, F., Mencherini, T., Picerno, P., d'Amore, M., Aquino, R. P., Lauro, M. R. (2011) Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts. *J. Food Eng.* **105**, 468-476.

Sharifi, A., Niakousari, M., Maskooki, A., Mortazavi, S. A. (2015) Effect of spray drying conditions on the physicochemical properties of barberry (*Berberis vulgaris*) extract powder. *Int. Food Res. J.* **22**, 2364-2370.

Shofinita, D., Langrish, T. A. G. (2014) Spray drying of orange peel extracts: Yield, total phenolic content, and economic evaluation. *J. Food Eng.* **139**, 31-42.

Sikora, E., Bieniek, M. I., Borczak, B. (2013) Composition and antioxidant properties of fresh and frozen stored blackthorn fruits (*Prunus spinosa* L.). *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* **12**, 365-372.

Simon-Brown, K., Solval, K. M., Chotiko, A., Alfaro, L., Reyes, V., Liu, C., Dzandu, B., Kyereh, E., Barnaby, A. G., Thompson, I., Xu, Z., Sathivel, S. (2016) Microencapsulation of ginger (*Zingiber officinale*) extract by spray drying technology. *LWT-Food Sci. Technol.* **70**, 119-125.

Tan, S. P., Kha, T.C., Parks, S. E., Stathopoulos, C. E., Roach, P. D. (2015) Effects of the spray-drying temperatures on the physicochemical properties of an encapsulated bitter melon aqueous extract powder. *Powder Technol.* **281**, 65-75.

Tandon, S. Rane, S. (2008) Decoction and Hot Continuous Extraction Techniques U: Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants (Handa, S.S., Khanuja, S.P.S., Longo, G., Rakesh, D.D., ured.) International Centre for Science and High Technolog, Trst, str. 93-96.

TGA - Therapeutic Goods Administration, Australian Government Department of Health (2011, 21.veljače) Guidance on equivalence of herbal extracts in complementary medicines < <https://www.tga.gov.au/publication/guidance-equivalence-herbal-extracts-complementary-medicines> > . Pristupljeno 4.6.2017.

Tonon, R. V., Brabet, C., Hubinger, M. D. (2008) Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. *J. Food Eng.* **88**, 411–418.

Vardin, H., Yasar, M. (2012) Optimisation of pomegranate (*Punica Granatum* L.) juice spray-drying as affected by temperature and maltodextrin content *Int. J. Food Sci. Technol.* **47**, 167-176.

Veličković, J. M., Kostić, D. A., Stojanović, G. S., Mitić, S. S., Mitić, M. N., Randelović, S. S., Đorđević, A. S. (2014) Phenolic composition, antioxidant and antimicrobial activity of the extracts from *Prunus spinosa* L. fruit. *Hem. Ind.* **68**, 297-303.

Vidović, S. S., Vladić, J. Z., Vaštag, Ž. G., Zeković, Z. P., Popović, L. M. (2014) Maltodextrin as a carrier of health benefit compounds in *Satureja montana* dry powder extract obtained by spray drying technique. *Powder Technol.* **258**, 209-215.

Wang, L., Weller, C. L. (2006) Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci. Technol.* **17**, 300-312.

Wilson, R. A., Kadam, D. M., Chadha, S., Grewal, M. K., Sharma, M. (2014) Evaluation of physical and chemical properties of foam-mat dried mango (*Mangifera indica*) powder during storage. *J. Food Process. Pres.* **38**, 1866-1874.

Wolbis, M., Olszewska, M., Wesolowski, W. J. (2001) Triterpenes and sterols in the flowers and leaves of *Prunus spinosa* L.(Rosaceae). *Acta pol. pharm.* **58**, 459-462.

Yang, S., Mao, X. Y., Li, F. F., Zhang, D., Leng, X. J., Ren, F. Z., Teng, G. X. (2012) The improving effect of spray-drying encapsulation process on the bitter taste and stability of whey protein hydrolysate. *Eur. Food Res. Technol.* **235**, 91-97.

Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S. M. (2011) Effect of carrier type and spray drying on the physicochemical properties of powdered and reconstituted pomegranate juice (*Punica Granatum L.*). *J. Food Sci. Technol.* **48**, 677-684.

Yuksel, A.K. (2015) The effect of blackthorn (*Prunus spinosa L.*) addition on certain quality characteristics of ice cream. *J. Food Quality* **38**, 413-421.

Zell, H. (2009, 12. kolovoza) *Prunus spinosa*, Wikimedia Commons < https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3APrunus_spinosa_002.jpg > Pristupljeno 29.5.2017.

Zorić, Z., Pelaić, Z., Pedisić, S., Garofulić, I. E., Bursać Kovačević, D., Dragović-Uzelac, V. (2017) Effect of storage conditions on phenolic content and antioxidant capacity of spray dried sour cherry powder. *LWT-Food Sci. Technol.* **79**, 251-259.