

Utjecaj visokog hidrostatskog tlaka na fizikalna svojstva višekomponentnih sustava

Pavlović, Mandica

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:159:189921>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Mandica Pavlović

7699/BT

**UTJECAJ VISOKOG HIDROSTATSKOG TLAKA NA
FIZIKALNA SVOJSTVA VIŠEKOMPONENTNIH SUSTAVA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet/Naziv znanstveno-istraživačkog ili stručnog projekta: Fenomeni prijelaza / Rad je izrađen u sklopu projekta HRZZ (Hrvatska zaklada za znanost) pod nazivom „Primjena visokog hidrostatskog tlaka u proizvodnji funkcionalnih sokova na bazi voća i povrća“ (IP 2016 – 06 – 4006) čiji je voditelj Prof.dr.sc. Damir Ježek)

Mentor: Izv.prof.dr.sc. Tomislav Bosiljkov

Zagreb, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno – biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija**

**Zavod za Procesno inženjerstvo
Laboratorij za Tehnološke operacije**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija**

Utjecaj visokog hidrostatskog tlaka na fizikalna svojstva višekomponentnih sustava

Mandica Pavlović, 0058213644

Sažetak:

Cilj ovog završnog rada bio je istražiti utjecaj visokog hidrostatskog tlaka na promjenu fizikalnih svojstava (apsorbancija, gustoća, prividna viskoznost, stabilnost i raspodjela veličine čestica) smoothieja s dodatkom različitog volumena ulja konoplje (0,5; 1 ml) i različitim vremenom (stupnjem) usitnjavanja badema (15 i 45 s) pri tlakovima od 300 i 450 MPa i vremenu obrade od 9 i 15 minuta. Smoothie sa 1 ml ulja konoplje pokazuje veću stabilnost (ISS) od maksimalnih 507 sati. Stabilnost karakterizira raspodjela veličine čestica od 9 – 100 μm pri manjem stupnju usitnjavanja (15 s). Vrijednost medijana pokazuje trend promjene srednje veličine uzoraka sa 1 ml dodanog ulja i manjeg stupnja usitnjavanja. Selektivna statistička značajnost (ANOVA) utjecaja procesnih parametara prisutna je kod svih promatranih fizikalnih veličina osim kod gustoće.

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

Rad sadrži: 27 stranica, 15 slika, 2 tablice 31 literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno – biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Izv.prof.dr.sc. Tomislav Bosiljkov

Datum obrane: 15. rujna 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

**University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology**

**Department of Process Engineering
Laboratory for Unit Operations**

**Scientific area: Biotechnological sciences
Scientific field: Biotechnology**

Influence of high hydrostatic pressure on physical properties of multicomponent systems

Mandica Pavlović, 0058213644

Abstract:

The main goal of this research was to investigate the influence of high hydrostatic pressure on changes of physical properties (absorbance, density, dynamic viscosity, stability, and particle size distribution) of smoothies with the addition of a different volume of hemp oil (0,5 and 1 ml) and different grinding time of cashews (15 and 45 s) at pressures of 300 and 450 MPa and processing times of 9 and 15 minutes. Smoothie obtained with 1 ml shows higher stability (ISS) with a maximum value of 507 hours. Stability is characterized by a particle size distribution from 9 – 100 μm at a lower degree of attrition. Selective statistical significance (ANOVA) of the influence of process parameters is present in all observed physical properties except density. Statistical significance of the median is presented at lower degree of attrition with 1 ml added oil.

Key words: high hydrostatic pressure, physical properties, smoothy, stability

Thesis contains: 27 pages, 15 figures, 2 tables 31 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD Tomislav Bosiljkov, Associate professor

Defence date: September 15th, 2020.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. SMOOTHIE.....	2
2.1.1. SOJINO MLIJEKO.....	2
2.1.2. SOK OD JABUKE.....	2
2.1.3. BADEM.....	3
2.1.4. ULJE OD KONOPLJE.....	3
2.2. VISOKI HIDROSTATSKI TLAK.....	4
2.2.1. DEFINICIJA.....	4
2.2.3. PRINCIP RADA.....	5
2.2.4. PROCESNI PARAMETRI.....	6
2.2.5. PRIMJENA.....	6
2.2.6. TEHNOLOGIJE „PREPREKAMA“.....	7
2.3. EMULZIJE.....	7
2.3.1. STABILNOST EMULZIJA.....	10
2.4. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. MATERIJALI.....	13
3.2. METODE RADA.....	13
3.2.1. PRIPREMA SMOOTHIEJA.....	13
3.2.2. PREDTRETMAN ULTRAZVUKOM.....	13
3.2.3. OBRADA VISOKIM HIDROSTATSKIM TLAKOM.....	14
3.2.4. ODREĐIVANJE APSORBANCIJE I INDEKSA STABILNOSTI SMOOTHIJEJA (ISS)	14
3.2.5. ODREĐIVANJE PRIVIDNE VISKOZNOSTI.....	15
3.2.6. MJERENJE GUSTOĆE.....	15
3.2.7. ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA.....	15
3.2.8. MIKROSKOPIRANJE.....	15
3.2.9. STATISTIČKA OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	16
5. ZAKLJUČCI.....	24
6. LITERATURA.....	25

1. UVOD

Ljudima je zdravlje oduvijek bilo na prvome mjestu. Cilj svakoga od nas je omogućiti si što kvalitetniji život, a svjesni smo, da je za to prva polazna točka, prehrana. Danas, kada većina živi užurbanim načinom života, sve je teže izdvojiti vrijeme za kuhanje i pripremu zdravih obroka. Stoga, posežemo za alternativom - smoothieji su proizvodi čiji sastojci obećavaju jačanje metabolizma i imuniteta u ljudi, stoga njihova popularnost svakodnevno raste. Mogu sadržavati razno voće, povrće, mlijeko, orašaste plodove i sl.

Potrošači zahtijevaju ukusnu, sigurnu i visokokvalitetnu hranu, bez aditiva. U želji za plasmanom proizvoda po preferencijama tržišta, proizvođači rješenje pronalaze u netermalnim metodama obrade namirnica. U toj kategoriji, u posljednjem desetljeću, kao tehnika za proizvodnju hrane sa odličnim rezultatima pokazao se visoki hidrostatski tlak. Visoki hidrostatski tlak podrazumijeva tlakove do 1200 MPa (najčešće se koriste tlakovi do 600 MPa). Mogućnost prerade na sobnoj temperaturi i homogena propusnost zraka kroz proizvod, moćan su alat za obrađivanje vrlo različitih namirnica metodom visokog hidrostatskog tlaka. Prednosti obrade visokog hidrostatskog tlaka su brojne: minimalna promjena senzorskih, teksturnih i nutritivnih karakteristika, kratko vrijeme obrade (nekoliko sekundi do 30 minuta), eliminacija neželjenih mikroorganizama (zamjena za pasterizaciju), produljenje roka trajnosti i mnoge druge.

Ova metoda je relativno nova, stoga svi njeni potencijali još nisu otkriveni. Budući da su znanstvena istraživanja okrenuta ka detaljnijoj analizi iste, u skoroj budućnosti možemo očekivati nova saznanja. U skladu s novim trendovima, cilj ovoga rada je ispitati utjecaj visokog hidrostatskog tlaka na fizikalna svojstva višekomponentnog sustava tj. u ovom slučaju, smoothieja. Budući da su prethodna istraživanja pokazala pozitivan utjecaj dodanih komponenata na stabilnost dvostruke emulzije, utjecaj dodanih komponenata od velike je važnosti i interesa. Tipovi ulja (ulje konoplje, ulje lana, ulje crnog kima, bademovo ulje) pokazali su i različite utjecaje na stabilnost faza. Ovaj rad će pokazati kako razlika u dodanoj količini (volumenu) odabrane vrsta ulja (ulje konoplje) utječe na povećanje ili smanjenje stabilnosti. Isti učinak trebao bi ostvariti i dodatak badema različitog stupnja (vremena) usitnjavanja. Nakon predobrade ultrazvukom i obrade visokim hidrostatskim tlakom, mjerene su prividna viskoznost, gustoća, raspodjela veličine čestica i apsorbancija.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SMOOTHIE

Smoothie je napitak napravljen od sirovog pročišćenog voća i/ili povrća. Tekuća baza je voda, voćni sok i najčešće mliječni proizvodi poput mlijeka, jogurta ili sladoleda. Neograničene mogućnosti u varijacijama sastava novih receptura smoothija rezultat su prethodnih istraživanja i najčešće su osobni odabir proizvođača ili potrošača. Po želji se mogu dodati razni dodaci kao što su sušeno voće, orašasti plodovi, čokolada, zaslađivači i sl. Unosu bioaktivnih komponenti u organizam doprinosi veća količina voća i povrća koji su sastavni dio svakog smoothieja. Imaju izrazita protuupalna svojstva koja pozitivno doprinose očuvanja zdravlja ljudi. (Mertens–Talcott i sur., 2006; Rastogi i sur., 2007; Keenan, 2010).

2.1.1. SOJINO MLIJEKO

Soja (lat. *Glycine max* (L.) Merrill), jedna je od najstarijih biljaka dalekog istoka. Sojino mlijeko je vodeni ekstrakt sojinog zrna ili fina emulzija sojinog brašna, odnosno izoliranih sojinih proteina u vodi s dodatkom vitamina, mineralnih tvari i arome. Dobiva se postupcima namakanja, mljevenja i filtriranja te u konačnici, kuhanja. Sojino mlijeko bogato je proteinima, željezom i vlaknima. Sadrži i biljne hormone izoflavone koji na ljudski organizam djeluju kao antioksidansi. Također, budući da ne sadrži ni laktozu niti kolesterol, lako je probavljivo. Stoga je sojino mlijeko preporučljivo ljudima sa alergijama i intolerancijom na laktozu (Chien i sur., 2006).

2.1.2. SOK OD JABUKE

Jabuka je stablo iz porodice ruža (lat. *Rosaceae*). S obzirom na okus, slatkoću, kiselost, sočnost konzistenciju i izgled razlikujemo preko 10000 različitih sorata jabuka (Janick i sur., 1996). Svakodnevna je prehrambena namirnica u ljudi, u svježem ili prerađenom obliku poput sokova, čipsa, octa i dr. Analize svojstava jabuka pokazale su njezin pozitivan utjecaj na zdravlje ljudskog organizma – sadrži flavonoide i fenolne kiseline koje povećavaju iskoristivost vitamina C, smanjuju proliferaciju stanica, djeluju protuupalno te smanjuju rizik od dijabetesa, kardiovaskularnih bolesti i karcinoma. Sok za smoothie, pripremljen je od jabuke sorte „Zlatni delišes“ (Slika 1). Za tu sortu jabuka karakterističan je slatkasti okus i žuto-zelena boja pokožice (Tu i sur., 2017).



Slika 1. Jabuka sorte „Zlatni delišes“

2.1.3. BADEM

Badem (lat. *Prunus dulcis*) je drvenasta biljka iz porodice ružovki, jestivoga ploda. Bademi su bogati vitaminom E, magnezijem i drugim antioksidansima. Istraživanja pokazuju da bademi poboljšavaju protok krvi, funkcioniranje moždanih vijuga, peristaltiku crijeva te jača imunitet. U svijetu se najviše uzgajaju u Kaliforniji, a kod nas na obali Jadrana (Shahidi i sur., 2008).

2.1.4. ULJE OD KONOPLJE

Konoplja (lat. *Cannabis sativa L.*) biljka je od koje se može praviti ulje (Slika 2), jer njene sjemenke sadrže 30 % ulja. Ulje od konoplje raznovrsnog je sastava čije karakteristike pozitivno utječu na ljudski organizam. Jake je zelene boje i orašastog okusa. Dobiva se procesom hladnog prešanja, koje omogućava ostanak svih bioaktivni sastojaka u njemu (Cindrić, 2016).



Slika 2. Ulje od konoplje

2.2. VISOKI HIDROSTATSKI TLAK

2.2.1. DEFINICIJA

U posljednjem desetljeću visoki hidrostatski tlak se pokazao kao odlična tehnika za proizvodnju (obradu) hrane. Visoki hidrostatski tlak podrazumijeva primjenu tlakova do 800 MPa u industriji, dok se u laboratorijskim uređajima koriste tlakovi i do 1200 MPa). Omogućavanjem kontrole temperature stvaraju se uvjeti za obrađivanje vrlo različitih tipova namirnica (Abera, 2019).

Primjenom netoplinske tehnologije obrade namirnica visokim hidrostatskim tlakom (VHT); (HHP, *engl. High Hydrostatic Pressure*) povećavaju se prinosi bioaktivnih tvari u komparaciji s tradicionalnim metodama, odnosno dobiveni proizvodi su znatno kvalitetniji. Budući da se dobiveni nusproizvodi mogu revalorizirati, osim pozitivnog učinka na ekološke aspekte, povećava se ekonomičnost procesa. Povećanje konkurentnosti na tržištu i sve većim zahtjevima potrošača za što višom kvalitetom proizvoda s nižom cijenom, potaknulo je proizvođače na eksperimentiranje i otkrivanje novih tehnika. Genetičke modifikacije i zračenje gama-zrakama nisu bile prihvaćene od strane potrošača, za razliku od visokog hidrostatskog tlaka. Visoki tlak utječe na promjene dijelova staničnih membrana kao što su proteini, enzimi, dolazi do promjena u faznim prijelazima, unutarstaničnim promjenama pH – vrijednosti kao i djelomičnu ili potpunu denaturaciju staničnih komponenata. Bez obzira na navedeno obrada visokim hidrostatskim tlakom minimizira promjene koje utječu na kvalitetu tako obrađene namirnice sa visokim stupnjem mikrobiološke čistoće. (Chakraborty i sur., 2014; Abera, 2019; Roobab i sur., 2018)

2.2.3. PRINCIP RADA



Slika 3. Presjek tlačnog uređaja za VHT

Postupak obrade vrlo je jednostavan, jer variraju samo tri parametra: temperatura, tlak i vrijeme. Uzorak kojeg želimo tretirati visokim hidrostatskim tlakom prvo se mora staviti u elastičnu ambalažu (izrađena od PVC ili PE materijala). Pod pritiskom dolazi do smanjenja volumena 10 – 15 %, pa se ambalaža mora tome prilagoditi kako bi se spriječila potencijalna zagađenja uzorka tj. prodora vanjske tekućine u uzorak. Zapakirani se uzorak zatim stavlja u tlačni cilindar, koji se onda napuni medijem koji prenosi tlak (Slika 3). Najčešće korišteni mediji su voda te smjesa vode i propilen – glikola, nakon čega započinje proces obrade uzorka visokim hidrostatskim tlakom. Tlak se širi kroz cijeli materijal, neovisno o njegovim dimenzijama pa je obrada homogena. Prema Le Chatelierovom načelu, ako sustavu promijenimo neku intenzivnu veličinu, sustav će nastojati tu promjenu umanjiti. Tretiranjem uzorka visokim hidrostatskim tlakom dolazi do smanjenja njegova volumena (promjena faze, promjena konformacije molekula, no nikada se ne mijenjaju kovalentne veze), jer svaki sustav teži ravnotežnom stanju (Bosiljkov i sur., 2010; Karlović i sur., 2013; Elamin i sur., 2015).

Tlak se zadržava određeni vremenski period (1 – 30 min, ovisno u obrađivanom uzorku), zatim slijedi proces dekompresije, odnosno snižavanje tlaka na atmosferski. Na kraju se namirnice vade iz ambalaže ili samo etiketiraju (Rastogi, 2013).

2.2.4. PROCESNI PARAMETRI

VHT se primjenjuje u širokom rasponu temperatura – od $[-50^{\circ}\text{C}]$ (zamrzavanje) do 130°C (sterilizacija). Od temperaturnih parametara razlikujemo: početnu temperaturu proizvoda, temperaturu proizvoda nakon obrade i procesnu temperaturu. Procesna temperatura je temperatura tlačne tekućine za vrijeme obrade koja se povisuje za $1,5 - 3^{\circ}\text{C}$ za svakih 100 MPa, radi pretvorbe rada u toplinsku energiju. Najčešće se namirnice obrađuju pri sobnoj temperaturi konstantnim tlakom tijekom čitavog vremena obrade. Kada je riječ o sterilizaciji, koristi se obrada u više stupnjeva. U prvome stupnju postižu se niži tlakovi 150 – 200 MPa uz neznatno povišenje temperature, nakon čega se u drugome stupnju tlak podiže do željene vrijednosti, koja ovisi o konačnom ishodu obrade visokim hidrostatskim tlakom, tj, željenom učinku. Vrijeme obrade možemo definirati kao vrijeme potrebno za punjenje i pražnjenje uređaja, te na vrijeme kompresije i dekompresije. Vrijeme kompresije je vrijeme potrebno za postizanje željenog tlaka, podešava se najčešće preko brzine kompresije ($\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$), pri čemu minimalno vrijeme kompresije ovisi o tehnološkim svojstvima uređaja. Nakon postizanja radnog tlaka započinje vrijeme zadržavanja pri zadanoj vrijednosti tlaka koje se smatra odgovornim za nastale fizikalno – kemijske promjene obrađene namirnice (Karlović i sur., 2013; Bosiljkov i sur., 2013).

2.2.5. PRIMJENA

VHT koristi se za ekstrakciju bioaktivnih tvari iz otpada; antocijana, vinske kiseline i polifenola. Zbog izrazitog antioksidacijskog, protuupalnog, antimikrobnog te potencijalno, antikancerogenog djelovanja polifenola, njihova je ekstrakcija posebno bitna u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Obrada se provodi tako da se komina pomiješa sa etanolom u plastičnim bocama, koje se onda uranjaju u tlačnu tekućinu i tretiraju tlakovima od 200 do 600 MPa. Na primjer, tako se zbrinjava otpad nakon proizvodnje maslinova ulja – iz komine i ostatka otpadnih voda ekstrahiraju se bioaktivne tvari, likopen i pektin se dobivaju ekstrakcijom iz otpada proizvoda od rajčice, također pokazalo se da je VHT ekstrakcija 15 min pri 500 MPa iz sjemenki papaje povećala antioksidacijski kapacitet za 240 % u usporedbi s konvencionalnom ekstrakcijom. Ova netoplinska tehnologija ima visoku učinkovitost tijekom pasterizacije voćnih sokova i sirupa. Budući da nema najefikasniji učinak na sve spore, još se istražuje njeno potencijalno korištenje za sterilizaciju u kombinaciji sa nekim drugim metodama. Zbog redukcije i inaktivacije mikroorganizama koristi se i za produljenje roka

trajanja prehrambenih artikala. Zamrzavanje namirnica pomoću tehnologije VHT daje odlične rezultate, budući da se namirnica nakon obrade gotovo i ne mijenja čak ako je promatramo i na mikroskopskom nivou.. Tehnologija obrade visokim hidrostatskim tlakom omogućava izvrsne rezultate u obradi otpada nastalog iz prehrambene industrije, dajući tvari koje se iznova mogu koristiti u proizvodnji drugih visokokvalitetnih proizvoda. Količina korištene energije daleko je manja od količine energije koja se troši u konvencionalnim metodama. Također, ova tehnologija ne podrazumijeva korištenje kemikalija, koje su glavni „neprijatelji“ okoliša. Analogno tome, VHT se smatra efikasnom „Zelenom tehnologijom“, čiji se potencijal tek počeo otkrivati (Koutchma, 2014; Condón-Abanto i sur., 2016).

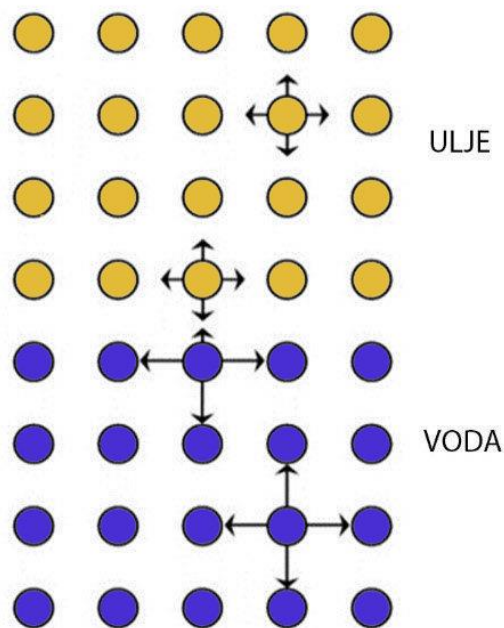
2.2.6. TEHNOLOGIJE „PREPREKAMA“

S ciljem postizanja što boljih rezultata u smislu produženja trajnosti i kvalitete konačnog proizvoda primjena netoplinskih tehnologija kao što su ultrazvuk visokog intenziteta, visoki hidrostatski tlak, hladna plazma, pulsirajuće električno polje i visokonaponsko električno pražnjenje neupitno nalaze sve veću primjenu u prehrambenoj tehnologiji i biotehnologiji. Posebnost svake od ovih tehnologija leži u drugačijem mehanizmu djelovanja na uzorak koji se obrađuje. Ideja razvitka tehnologije preprekama je ciljano odabrati kombinaciju (dvije ili više) najkompatibilnijih tehnologija kako bi se povećao željeni efekt na fizikalno kemijska svojstva tako obrađenog proizvoda. Ultrazvuk je poput visokog hidrostatskog tlaka, netoplinska tehnologija koja daje izvrsne rezultate u raznim područjima obrade namirnica. Ciljani intenziteti ultrazvuka ($10 - 1000 \text{ Wcm}^{-2}$) doprinose većoj stabilnosti i primarnoj homogenizaciji emulzija nakon čega se znatno povećava sekundarni utjecaj visokog hidrostatskog tlaka (Barba i sur., 2017; Swamy i sur., 2018; Putnik i sur., 2020).

2.3. EMULZIJE

Emulzije su heterogeni sustavi koji se sastoje od dvije tekućine koje se međusobno ne miješaju (najčešće ulje i voda), gdje je jedna (disperzna faza) raspršena u drugoj (disperzno sredstvo) u obliku sitnih kapljica. Promjeri tih sfernih kapljica obično su veličine od 0,1 do 100 μm . Sukladno tome, emulzije spadaju u grubo disperzne sustave. Razlikujemo dvije vrste emulzija: emulzije voda-u-ulju (V/U) gdje su kapljice vode raspršene u uljnoj fazi, te ulje-u-vodi (U/V) gdje imamo obrnut slučaj. Postupak pretvaranja dvije odvojene nemješljive tekućine

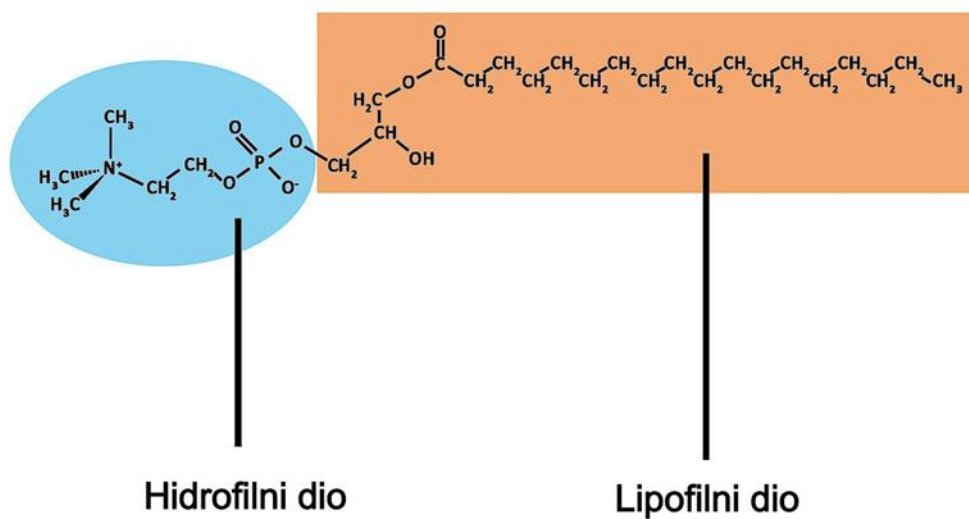
u emulziju ili smanjenje veličine kapljica u već postojećoj emulziji, zove se homogenizacija ili emulgiranje. Emulzija koja se najčešće susreće je emulzija ulja i vode (Slika 4). Voda je polarna, a ulje nepolarna molekula. Termodinamički je povoljnije da se hidrofobne molekule ulja nakupljaju na što manjem prostoru, kako bi se smanjila uređenost sustava. Za razliku od vode, interakcija između nepolarnih molekula ulja nema. Molekule ulja samo su fizički skupljene na što manjoj površini kontakta sa molekulama vode, što rezultira povećanom entropije sustava. Javlja se površinska napetost, koja se suprotstavlja disperziji faza, smanjujući dodirnu površinu između njih (McClements, 1999).



Slika 4. Ulje i voda na molekulskoj razini

Emulgiranje je postupak pod kojim se podrazumijeva ulaganje rada koji će prevladati površinsku napetost i dovesti do povećanja dodirne površine između dviju nemješljivih tekućina. Taj se rad može ostvariti pomoću mehaničke energije miješanja i fizikalno-kemijske energije emulgatora. Molekule emulgatora su izgrađene od dijela molekule koja posjeduje hidrofilni karakter (polarni), dok drugi dio je lipofilnog (nepolarni) karaktera. Bez obzira o kojem tipu emulzije se radi, polarni dio je usmjeren prema vodenoj fazi, a nepolarni prema uljnoj fazi. Na taj način, kemijskim putem smanjuje se međupovršinska napetost između dviju faza pa se tako smanjuje i količina energije potrebnu za deformaciju i razbijanje kapljica (Mason i Lorimer, 2002).

Stabilnost svakog tipa emulzije definirana je slijedećim faktorima: mehaničkim naprezanjima, uvjetima skladištenja i promjenama temperature. Fizikalna nestabilnost izražena je kao promjena strukturne raspodjele molekula unutar sustava dok se kemijska nestabilnost manifestira u promjeni kemijske strukture unutar molekulskog sustava. Ultrazvučno obrađene emulzije su stabilnije od onih proizvedenih standardnim tehnikama i trebaju malo ili gotovo ništa površinski aktivnih tvari (emulgatora) (Slika 5). Implozija kavitacijskog mjehurića odvija se blizu granice faza dviju kapljevina koje se ne miješaju. Energija koja se oslobađa dovodi do učinkovitog miješanja slojeva, i posljedično do stvaranja visoko stabilne emulzije. Preciznost u određivanju konačnog intervala raspodjele svih prisutnih čestica u uzorku nakon procesa homogenizacije vrlo je važna informacija jer se njome određuje stabilnost, vizualni izgled i tekstura gotovog proizvoda. (Canselier i sur., 2002 ; Freitas i sur., 2006).



Slika 5. Prikaz molekule emulgatora

2.3.1. STABILNOST EMULZIJA

Stabilizator je bilo koja tvar koja poboljšava stabilnost emulzije. To se može odnositi na emulgatore ili na tvari za zgušnjavanje, koje povećavaju viskoznost disperznog sredstva. Emulgatori smanjuju međupovršinsku napetost između dviju faza koje se ne miješaju čime višekomponentni sustav postaje stabilniji (McClements, 1999; DeCastro i Capote, 2007).

Do smanjenja stabilnosti sustava može doći zbog sljedećih fizikalnih parametara:

- sila gravitacije - ako je gustoća disperzne faze manja od gustoće disperznog sredstva, disperzna faza će se izdvojiti na površinu i obratno
- "Ostwaldovo zrenje" - zbog prijenosa mase u disperznoj fazi s jedne kapljice na drugu kroz disperzno sredstvo, veće kapljice rastu na račun manjih
- koalescencija i flokulacija – kod koalescencije se dvije ili više kapljica spajaju u jednu veću, a kod flokulacije u agregat
- inverzija faza – proces kojim emulzija tipa U/V prelazi u emulziju tipa V/U ili obratno.

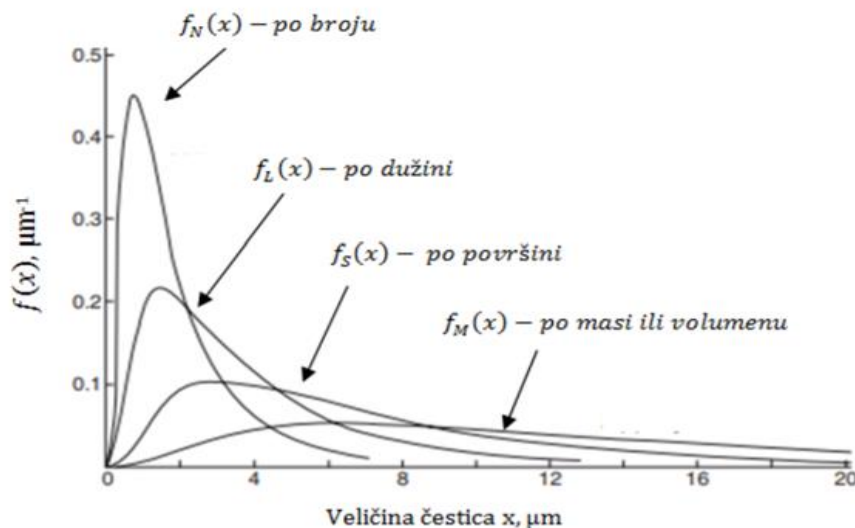
Također, nestabilnosti sustava mogu pridonjeti i kemijski čimbenici poput:

- oksidacije – oksidacijsko kvarenje rezultira promjenom okusa, tzv. užeglost
- hidrolize (McClements, 1999; Brummer, 2006).

2.4. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA

Raspodjela veličine čestica je pokazatelj (faktor) koji značajno utječe na fizikalna svojstva i ponašanje disperznog sustava. Ono utječe na izgled, konzistenciju, stabilnost i ponašanje proizvoda tijekom obrade, stoga ga je važno pratiti u svrhu kontrole kvalitete proizvoda (Allen, 2003).

Za ispravno određivanje raspodjele veličine čestica, nužno je odabrati odgovarajuću metodu na temelju koje sa velikom razinom pouzdanosti možemo govoriti o odgovarajućem intervalu raspodjele veličine čestica. Čestice su trodimenzionalne strukture, tj. karakterizirane su duljinom, širinom i visinom. Sferne čestice lako je okarakterizirati, budući da ih karakterizira jedna veličina – promjer, jer je svaka dimenzija jednaka. No problem se javlja u karakterizaciji nepravilnih oblika čestica, koje su većinom prisutne u sustavima. U analizi veličine čestica nepravilnih oblika, važne su tri grupe veličina: ekvivalentni promjeri sfera, ekvivalentni promjeri kruga i statistički promjeri. Koristi se ona veličina, koja je najrelevantnija za sustav u kojem se čestice nalaze. Definirane su i 4 različite vrste raspodjele veličine čestica: raspodjela veličine čestica prema broju, dužini, površini i masi ili volumenu (Slika 6), (Svarovsky, 2000).



Slika 6 Vrste raspodjele veličine čestica (Svarovsky, 2000)

Numeričke vrijednosti dobivene mjerenjem raspodjele veličine čestica, često se prikazuju „Sauterovim“ srednjim promjerom. To je hipotetski promjer kugle, koja ima isti volumni/površinski omjer kao i čestica koja je nepravilnog oblika (1) (Gregory,2006; Bosiljkov i sur., 2013):

$$d_{3,2} = \frac{1}{f} \frac{M_{3,0}}{M_{2,0}} \quad (1)$$

gdje je:

$d_{3,2}$ – „Sauterov“ srednji promjer

f – Heywood-ov faktor (karakterističan za promatrani oblik)

$M_{k,r}$ – statistički moment

k – eksponent promjera čestice d

r – indeks – karakteristika promatrane kategorije (broj, duljina, površina, masa).

Kao tri najvažnije mjere središnje tendencije možemo navesti mod, srednja vrijednost i medijan. Mod odgovara piku na krivulji frekvencijske raspodjele čestica. U ovisnosti o broju pikova na promatranoj krivulji, krivulja može biti monomodalnog, bimodalnog i multimodalnog karaktera (jedan, dva ili više pikova). Bimodalni i multimodalni karakter ukazuje na djelomično tj. nepotpuno homogeni uzorak (Svarovsky, 2000).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za izradu eksperimentalnog dijela završnoga rada korištene su slijedeće sirovine: sojino mlijeko, jabuke „*Zlatni delišes*“, mljeveni bademi i ulje od konoplje. Sojino mlijeko pripravljeno je kuhanjem sojinog zrna (50 g) u 1800 mL vode pri 80 °C u uređaju „Soylove“. Sojino mlijeko, jabuke i ulje od konoplje čuvani su u hladnjaku na 4 °C do trenutka obrade.

3.2. METODE RADA

3.2.1. PRIPREMA SMOOTHIEJA

1. U staklenu laboratorijsku čašu pomoću menzure, ulili smo 50 mL sojinog mlijeka temperature 20 °C.
2. Jabuke se operu, ukloni se peteljka i koštice te se neoguljene stavljaju u sokovnik „TEFAL Infinity Press Revolution ZC500H38“ snage 300 W, brzine okretaja 80 omin^{-1} , promjera filtera 0,5 mm. U laboratorijsku čašu sa mlijekom dodaje se 45 mL soka od jabuke.
3. Svaki smoothie zadrži i 5 g mljevenih badema. Bademi se melju u laboratorijskom mlinu s nožem „RETSCH GM 300“ snage 1,5 kW, raspona brzine okretaja od 500 do 4000 omin^{-1} . Za mljevenje badema namještena je brzina okretaja 4000 omin^{-1} . Ovisno o uzorku, mljevenje badema bilo je 15 ili 45 sekundi.
4. Pomoću graduirane pipete, u uzorak se doda 0,5 ili 1 mL ulja od konoplje.
5. Sadržaj smoothieja promiješa se staklenim štapićem.

3.2.2. PREDTRETMAN ULTRAZVUKOM

Kako bi se sve komponente smoothieja ravnomjerno rasporedile po cijelom volumenu uzorka i kako bi se spriječilo neželjeno razdvajanje faza prije same obrade visokim hidrostatskim tlakom svaki uzorak obrađen je ultrazvukom visokog intenziteta pomoću procesora „*Hielscher UP 100 H*“, snage 100 W, primjena 80 % amplitude, u vremenu obrade od 60 s sa sondom promjera 7 mm.

3.2.3. OBRADA VISOKIM HIDROSTATSKIM TLAKOM

Za obradu smoothieja visokim hidrostatskim tlakom koristio se uređaj („*Stansted Fluid Power*“, Velika Britanija) volumena 2 L i maksimalnog tlaka 1200 MPa (Slika 7). Prije tretmana, uzorci se stave u plastične bočice, koje se vakumiraju u plastičnim vrećicama u uređaju za vakuumiranje „STATUS SV2000“. Tako pripremljeni uzorak stavlja se u radni cilindar ispunjen tlačnom tekućinom (propilen – glikol) nakon čega započinje obrada u vremenu od 9 i 15 minuta pri tlakovima od 300 i 450 MPa.



Slika 7 Laboratorijski uređaj za visoki hidrostatski tlak "Stansted Fluid Power"

3.2.4. ODREĐIVANJE APSORBANCIJE I INDEKSA STABILNOSTI SMOOTHIJEJA (ISS)

Nakon tretmana visokim hidrostatskim tlakom, smoothie iz bočice prelije se u staklenu kivetu promjera 1 cm i staklenu čašu od 150 mL, do oznake. Kiveta služi za mjerenje apsorbancije spektrofotometrom („*Konica Minolta CM3500d*“, Japan). Uzorcima je mjerena apsorbancija pri valnoj duljini od 720 nm, u intervalima 15 minuta u ukupnom trajanju do 120 minuta i nakon 24 sata. Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancije, preko vrijednosti optičke gustoće izračunaju se indeksi stabilnosti smoothieja (ISS) izraženih u satima [h].

3.2.5. ODREĐIVANJE PRIVIDNE VISKOZNOSTI

Viskoznost uzoraka određena je na uređaju („*Fungilab ALPHA*“) uz mjerno vratilo oznake L2, neposredno nakon obrade visokim hidrostatskim tlakom. Mjerenje prividne viskoznosti provedeno je pri različitim brzinama okretaja mjernog vratila od 100, 60, 50, 30, 20 omin^{-1} .

3.2.6. MJERENJE GUSTOĆE

Uređaj za mjerenje gustoće „*Mettler Toledo DE40*“ (Švicarska), ima raspon mjerenja od 0,0000 do 3,0000 gcm^{-3} . Gustoća je mjerena injektiranjem cca 1 mL uzorka temperature 20 °C pomoću plastične šprice. Nakon korekcije temperature (20,0 °C), očita se vrijednost gustoće.

3.2.7. ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA

Raspodjela veličine čestica određivana je neposredno nakon obrade uzoraka visokim hidrostatskim tlakom, te nakon 2 sata. Određena je na uređaju „*Malvern Masterseizer 2000*“, Worcestershire, Velika Britanija). Laser služi kao izvor svjetlosti točno definirane valne duljine, detektora, koji mjeri intenzitet raspršene svjetlosti pod raznim kutovima i radnu jedinicu koja je odgovorna za ravnomjernu disperziju čestica u mjernoj ćeliji. Prije same analize, uzorci su dobro promiješani. Uzorcima u bočicama određena je raspodjela veličina čestica nakon faze početne stabilnosti do uspostavljanja dinamičke ravnoteže (nakon 2 h).

3.2.8. MIKROSKOPIRANJE

Nakon obrade visokim tlakom uzorci su mikroskopirani pomoću svjetlosnog mikroskopa „*Leica DM1000 LED*“ pri povećanju 400x. Digitalnom kamerom (3 megapixels) snimljene su slike homogeniziranih uzoraka sa ciljem dobivanja jasnijeg uvida u makro – morfologiju višefaznog sustava.

3.2.9. STATISTIČKA OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

Rezultati su obrađeni pomoću programskog paketa „*Statistica 12*“. Statistička značajnost utjecaja procesnih parametara određena je analizom varijance (ANOVA) i izražena preko p – vrijednosti ($p < 0,05$).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Svrha ovog završnog rada bio je pratiti utjecaj različitih tlakova i vremena obrade visokim hidrostatskim tlakom, na promjenu fizikalnih svojstva smoothieja: apsorbanciju, intervalnu apsorbanciju, stabilnost uzoraka izraženih preko vrijednosti ISS (indeks stabilnosti smoothieja), prividnu viskoznost, gustoću, raspodjelu veličine čestica i parametre deskriptivne statistike koji se temelje na prosječnoj veličini čestica unutar raspodjele. Na povećanje stabilnosti uzoraka osim predtretmana ultrazvukom praćen je utjecaj mljevenih badema definiranih različitim stupnjem (vremenom) usitnjavanja (t_{us}) i različitim volumenom dodanog ulja (V_{ulja}). Kako bi se lakše uočile promjene promatranih fizikalnih svojstava, a posebno utjecaj dodanih komponenata smoothieja rezultati su prikazani pomoću 3D – kategorijskih dijagrama (Slike 8, 9, 10, 11).

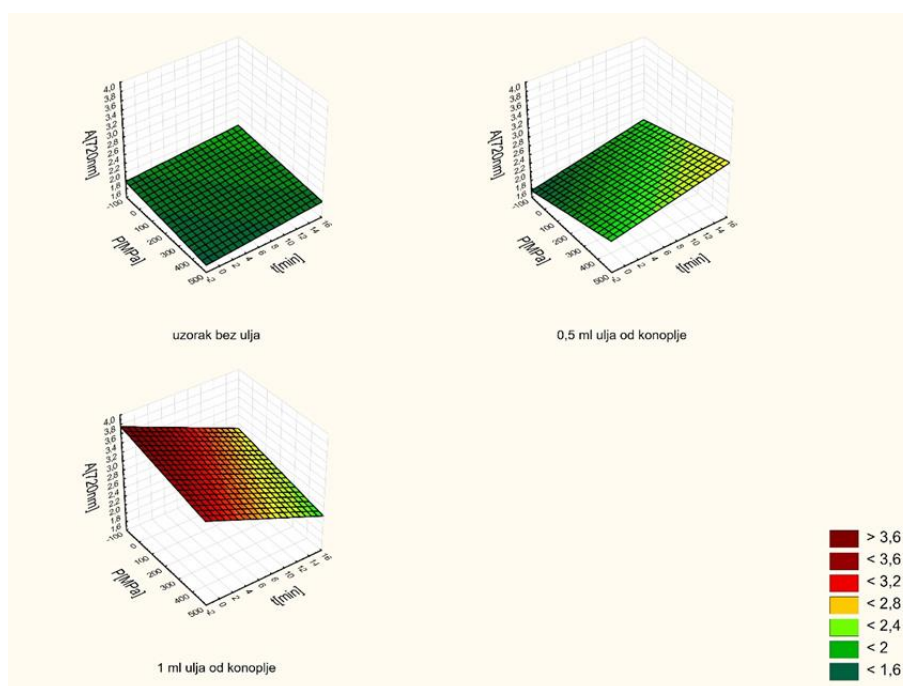
Statistička značajnost razine promjene promatranih fizikalnih svojstava smoothieja prikazani su u tablici 1 na razini 95 % - tne signifikantnosti ANOVA analize (Tablica 1).

Utjecaj procesnih parametara na raspodjelu svih promatranih čestica prikazana je sumarno kompleksnim krivuljama odnosa relativne učestalosti koje uzimaju u obzir promjere svih čestica smoothieja (sojino mlijeko, voćni sok, mljeveni badem i ulje konoplje) sadržanih u analiziranom uzorku (Slike 12 i 13). Utjecaj procesnih parametara na vrijednost medijana $d(0,5)$ prikazan je 3D – dijagramom kategorizirano prema volumenu dodanog ulja i stupnju usitnjavanja (Slike 14 i 15).

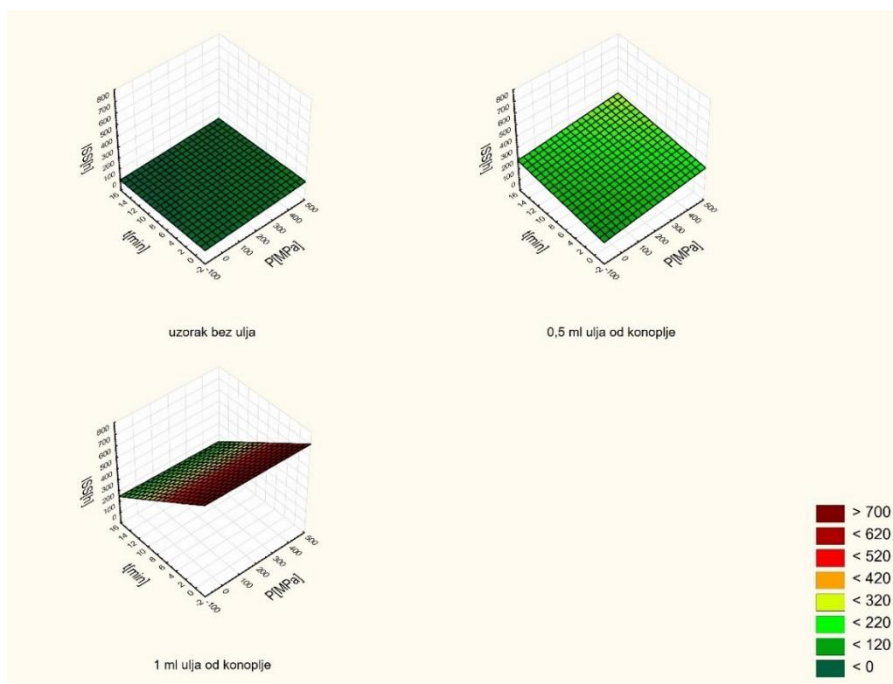
Različito u dinamici raspršenja dodane uljne faze (ulje konoplje) prikazana je mikroskopskim slikama u tablici 2. Oznaka uzorka: *tlak_vrijeme obrade_vrijeme (stupanj) usitnjavanja_volumen ulja*

Tablica 1 Statistička značajnost ($p < 0,05$) procesnih parametara na promatrana fizikalna svojstva smoothijea.

HHP FIZIKALNA SVOJSTVA/PROCESNI PARAMETRI	P [MPa]	t [min]	V _{ulja} [ml]	t _{us} [s]	RPM [o min ⁻¹]
ρ [gcm ⁻³]	0,192392	0,739098	0,875633	0,213892	-
μ [mPas]	0,002448	0,884878	0,105105	0,026248	0,060048
A ₇₂₀	0,817092	0,304283	0,000000	0,004814	-
ISE [h]	0,161122	0,000041	0,000000	0,001753	-
d [0,5] [μ m]	0,613245	0,056814	0,037225	0,433743	-



Slika 8. Utjecaj procesnih parametara na vrijednosti apsorbancije A [720 nm] kategorizirano prema volumenu dodanog ulja

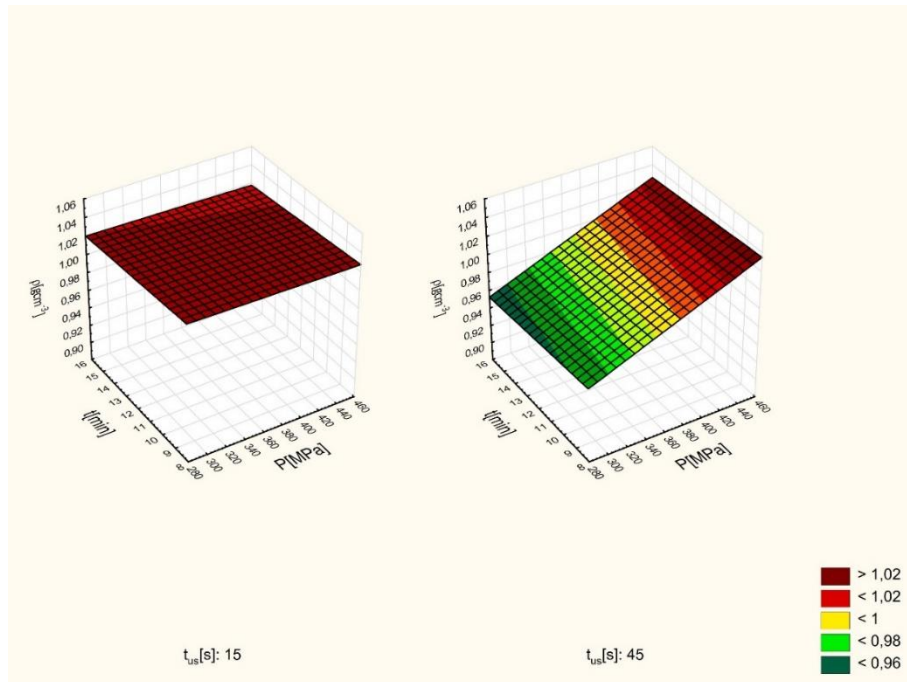


Slika 9. Utjecaj procesnih parametara na vrijednosti ISS kategorizirano prema volumenu dodanog ulja

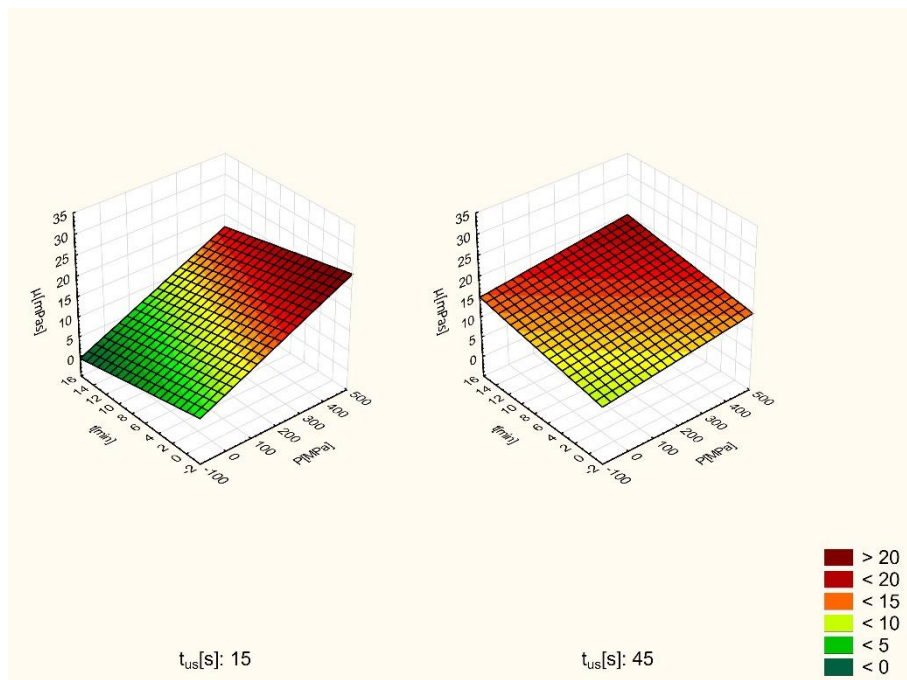
Utjecaj visokog hidrostatskog tlaka nije se odrazio na povećanje apsorbancije. Dominantan utjecaj ima volumen dodanog ulja kao i stupanj usitnjavanja badema. Na slici 8 vidi se minimalni utjecaj vremena obrade uzoraka sa 0,5 ml ulja, dok uzorci sa 1 ml postižu više vrijednosti apsorbancije od 3 – 3,6 pri tlaku od 300 MPa. Slično se utjecaj parametara visokog tlaka odrazio i na izračunate vrijednosti indeksa stabilnosti smoothijea temeljene na izračunu izmjerenih vrijednosti intervalne apsorbancije i apsorbancije nakon 24 sata koji su uzeti u obzir i razmatranje. U odnosu na vrijednosti ISS uzoraka bez dodanog ulja koji se kreću u intervalu od 32 – 52 h, uzorci sa 0,5 i 1 ml ulja pokazuju trend povećanja stabilnosti. Kod oba uzorka vrijednosti su najvećim djelom u intervalu od 140 – 380 h, sa iznimkom najstabilnijih uzoraka dodanog ulja 1 ml koji postižu stabilnost do 507 h (Slika 9). Statistički značajan utjecaj na vrijednosti ISS dobiven je sa uzorcima manjeg stupnja usitnjavanja pri tlakovima od 300 i 450 MPa (Tablica 2).

Obzirom na sličnost uzoraka smoothijea utjecaj dodanog ulja i usitnjelog badema nije doveo do značajne razine u promjeni gustoće uzoraka. Iz 3D – dijagrama (Slika 10) uočava se da gustoća uzoraka čiji su bademi usitnjavani 15 s zadržava konstantnu vrijednost pri svim parametrima tlaka i vremena obrade, dok se kod uzoraka sa većim stupnjem usitnjavanja kreće u intervalu 0,96 – 1,02 gcm⁻³. Budući da su gustoća i viskoznost obrnuto proporcionalni

statistička značajnost vidljiva je kod uzoraka sa manjim stupnjem usitnjavanja gdje dolazi do nešto izraženijeg utjecaja visokog tlaka na povećanje prividne viskoznosti (Slika 11).

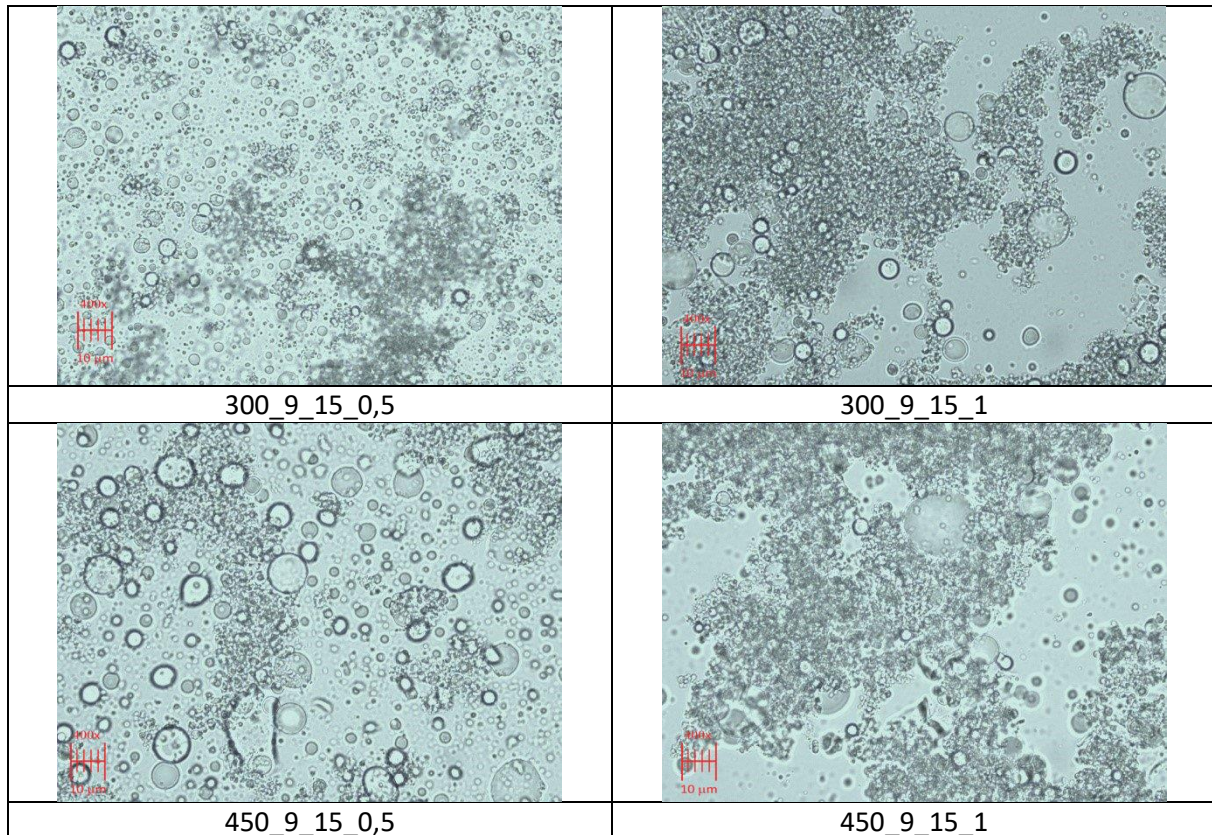


Slika 10. Utjecaj procesnih parametara na vrijednosti gustoće kategorizirano prema stupnju (vremenu) usitnjavanja

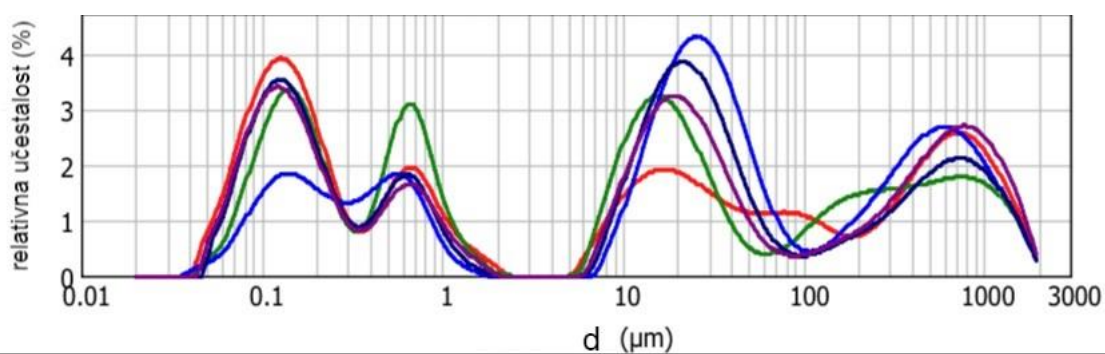


Slika 11. Utjecaj procesnih parametara na vrijednosti prividne viskoznosti kategorizirano prema stupnju (vremenu) usitnjavanja

Tablica 2. Mikroskopske slike uzoraka smoothijea sa dodanom uljnom fazom (0,5 i 1ml) pri stupnju (vremenu) usitnjavanja od 15 s.

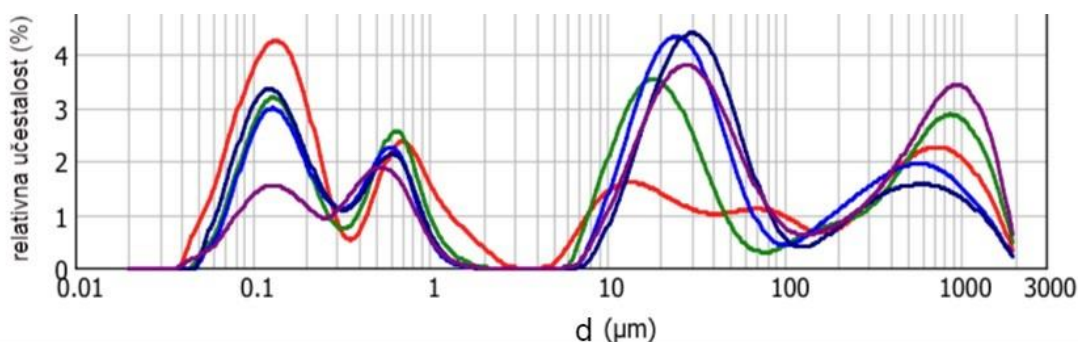


U tablici 2 prikazan je višefazni sustav smoothijea sa dodanom uljnom fazom gdje je vidljiva dinamika rasporeda (nakupljanja) globula ulja konoplje unutar krute (pulpa, kruta faza soka od jabuke sa česticama usitnjenog badema) i tekuće faze sojinog mlijeka. Veličinu globula sekundarne uljne faze (ulja konoplje) moguće je usporediti (odrediti) sa rezolucijski kompatibilnom mikrometarskom skalom koja je sastavni dio svake mikroskopske slike. Obzirom na sve do sada navedeno (statistički značajni utjecaji) prikazana je i analiza raspodjele veličine čestica smoothijea u intervalu raspodjele koji pokriva 20 nm – 2000 μm . Unutar navedenog intervala, fluktuacije u raspodjeli čestica su multimodalnog karaktera iz kojega je teško izdvojiti interval čestica koji možebitno utječe na povećanje stabilnosti smoothijea. Uspoređujući sve uzorke vidljivo je povećanje relativne učestalosti svih čestica uzoraka sa 1 ml dodanog ulja u intervalu raspodjele od 9 – 100 μm u odnosu na referentni uzorak. Dinamika ostalih intervala raspodjele veličine čestica pokazuje neznatne oscilacije u relativnoj učestalosti obrađenih čestica smoothijea (Slike 12 i 13).



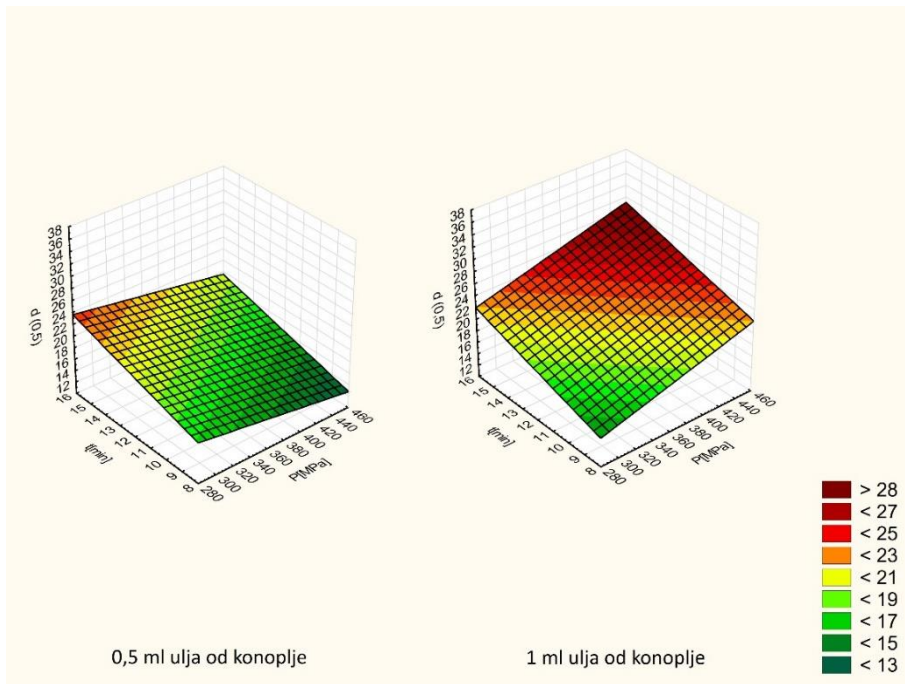
- bez obrade HHP-0,5 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15 s
- 300 MPa-9 min-0,5 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15s
- 300 MPa-15 min-0,5 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15s
- 450 MPa-9 min-0,5 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15s
- 450 MPa-15 min-0,5 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15s

Slika 12. Utjecaj procesnih parametra na raspodjelu veličine čestica uzoraka sa 0,5 ml ulja konoplje

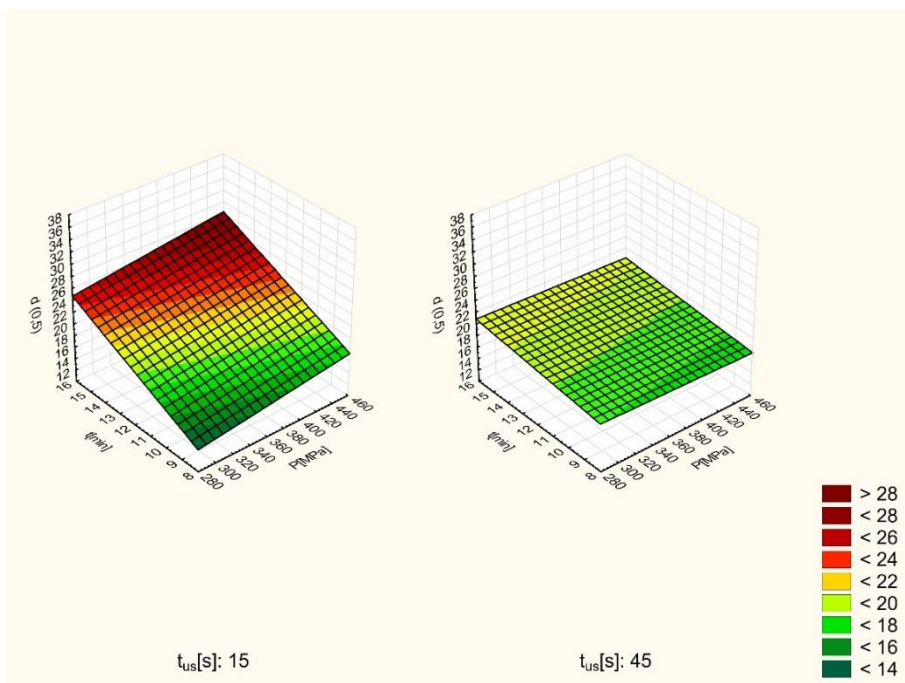


- bez obrade HHP-1 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15 s
- 300 MPa-9 min-1 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15 s
- 300 MPa-15 min-1 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15 s
- 450 MPa-9 min-1 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15 s
- 450 MPa-15 min-1 mL ulja-vrijeme usitnjavanja 15 s

Slika 13. Utjecaj procesnih parametra na raspodjelu veličine čestica uzoraka sa 0,5 ml ulja konoplje



Slika 14. Utjecaj procesnih parametara na vrijednost $d [0,5]$ kategorizirano prema volumenu dodanog ulja



Slika 15. Utjecaj procesnih parametara na vrijednost $d [0,5]$ kategorizirano prema stupnju (vremenu) usitnjavanja

Utjecaj visokog hidrostatskog tlaka na stabilnost faza može se prikazati i stupnjem homogenizacije koji se iz prikaza Log – N raspodjele veličine čestica može izraziti statističkom vrijednošću, varijancom. Varijanca je po definiciji mjera prosječnog odstupanja kvadrata pojedinih jedinica. Radi se o promjeni vrijednosti promatranog svojstva u statističkom nizu, odnosno odstupanja od njegove aritmetičke sredine. Varijanca ukazuje na promjenu stupnja disperzije najčešće prikazanog „*Gaussovom*“ raspodjelom. Promjena varijance ovisi i o odabranom matematičkom modelu. Što je frekvencija raspodjele manja (neovisno o broju klasa unutar pojedine frekvencijske raspodjele) to je i vrijednost varijance manja što se može okarakterizirati boljim i većim stupnjem homogenizacije višefaznog sustava.

Deskriptivnom statistikom proizašle iz prosječnih veličina analiziranih čestica ($d [3,2]$) opisu analize značajno doprinose granične vrijednosti od kojih je suma prosječnih čestica manja ili veća od granične veličine. To je medijan $d [0,5]$ ili 50 % - tna veličina od koje je pola čestica veće, a pola čestica manje od medijalne vrijednosti. Vrijednosti $d [0,9]$ i $d [0,1]$ ukazuju na graničnu vrijednost od koje je 90 ili 10 % čestica manje.

Sukladno statističkoj značajnosti parametara na stabilnost vrijednosti medijana $d [0,5]$ pokazuju trend promjene srednje veličine pri volumenu ulja od 1 ml i nižem stupnju usitnjavanja (Slike 14 i 15). Isti trend dobiven je kod prikaza vrijednosti ISS. Kod $[0,9]$ neznatne su oscilacije u ukupnom broju analiziranih čestica manjih od 700 μm . Vrijednost $d [0,1]$ ne pokazuje trend utjecaja.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju obrađenih eksperimentalnih podataka i rasprave mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Dodatak ulja konoplje od 0,5 i 1 ml pokazuje statistički utjecaj na povećanje stabilnosti višekomponentnog sustava smoothijea.
2. Najučestaliji intervali stabilnosti kreću se od 140 – 380 h sa iznimkom uzorka obrađenog pri 300 MPa, 9 minuta obrade, stupnja usitnjavanja nakon 15 s i volumena 1 ml koji ima maksimalnih 507 h.
3. Stupanj usitnjavanja i primijenjeni tlak pokazao je najveći utjecaj na promjenu prividne viskoznosti. Povećanje smične brzine ne ukazuje na promjenu reoloških karakteristika.
4. Kod uzorka smoothijea sa 1 ml dodanog ulja konoplje dolazi do promjene dinamike raspodjele ukupnog broja čestica i povećanja relativne učestalosti u intervalu od 9 – 100 μm koji doprinosi stabilnosti.
5. Statistički značajan utjecaj procesnih parametara na medijan $d[0,5]$ u korelaciji je sa dobivenim vrijednostima indeksa stabilnosti smoothijea.
6. Parametri deskriptivne statistike $d[0,1]$ i $d[0,9]$ ne pokazuju značajne oscilacije u fluktuaciji čestica smoothijea koji bi ukazali na povećanje ili smanjenje stabilnosti višekomponentnog sustava.

6. LITERATURA

- Abera, G. (2019) Review on high-pressure processing of foods. *Cogent Food & Agriculture* **5**: 1568725.
- Allen, T., Powder Sampling and Particle Size Determination, Elsevier Science, New York, 2003.
- Barba F.J., Putnik P., Bursać Kovačević D., Poojary M.M., Roohinejad S., Lorenzo J.M., Koubaa M. (2017) Impact of conventional and non-conventional processing on prickly pear (*Opuntia* spp.) and their derived products: From preservation of beverages to valorization of by-products. *Trends in Food Science & Technology* **67**: 260 - 270.
- Bosiljkov, T., Brnčić, M., Karlović, S., Tripalo, B., Ježek, D., Dujmić, F., Vadlja, D. (2013) Primjena ultrazvuka i visokih hidrostatskih tlakova na promjenu raspodjele veličine masnih globula i kemijski sastav kravljeg mlijeka *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **8** (3-4), str. 82–89.
- Bosiljkov, T., Tripalo, B., Ježek, D., Brnčić, M., Karlović, S. (2010) Princip rada i primjena visokih tlakova u industriji. *Kemija u industriji* **59** (11), str. 539–544.
- Brummer, R. (2006) *Rheology Essentials of Cosmetic and Emulsions*, Springer – Verlag Berlin, Heidelberg.
- Canselier, J.P., Delmas, H., Wilhelm, A.M., Abismail, B. (2002) Ultrasound emulsification- An overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **23**, 333-349.
- Chakraborty S., Kaushik N., Rao P.S., Mishra H.N. (2014) High-pressure inactivation of enzymes: A review on its recent applications on fruit purees and juices. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **13**: 578 – 596.
- Chien, H. L., Huang, H. Y., Chou, C. C. (2006): Transformation of isoflavone phytoestrogens during the fermentation of soymilk with lactic acid bacteria and bifidobacteria. *Food Microbiology* **23**, 772-778.
- Cindrić, K. (2016). 'Proizvodnja hladno prešanog konopljinog ulja', Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet

- Condón-Abanto S., Arroyo C., Álvarez I., Condón S., Lyng J.G. (2016) Application of ultrasound in combination with heat and pressure for the inactivation of spore forming bacteria isolated from edible crab (*Cancer pagurus*). *International Journal of Food Microbiology* **223**: 9 – 16.
- Elamin, W. M., Endan, J. B., Yosuf, Y. A., Shamsudin, R., Ahmedov, A. (2015) High pressure processing technology and equipment evolution. *Journal of Engineering Science and Technology* **85** (5), 75–83.
- Freitas, S., Hielscher, G., Merkle, H.P., & Gander, B. (2006) Continuous contact and contamination free ultrasonic emulsification - a useful tool for pharmaceutical development and production. *Ultrasonic Sonochemistry*, **13**, 76-85.
- Gregory J., (2006) *Particles in water*, Taylor & Francis group, London, England.
- Janick J., Cummins J. N., Brown S. K., Hemmat M. (1996) Apples In: Janick, J. and Moore, J. N. (eds) *Fruit Breeding, Vol. 1, Tree and Tropical Fruits*. John Wiley & Sons, New York. str. 1-77.
- Karlović S, Bosiljkov T, Brnčić M, Semenski D, Dujmić F, Tripalo B, Ježek D (2014) Reducing Fat Globules Particle-Size in Goat Milk: Ultrasound and High Hydrostatic Pressures Approach. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, **28** (4): 499-507.
- Keenan, D. F., Brunton, N. P., Gormley, T. R., Butler, F., Tiwari, B.K., Patras, A. (2010) Effect of thermal and high hydrostatic pressure on antioxidant activity and color of fruit smoothies. *Innovative Food Science and Emerging Technology* **11**, 551–556.
- Koutchma T. (2014) *Adapting High Hydrostatic Pressure (HPP) for Food Processing Operations*, Guelph Food Research Center, ON, Canada, Academic Press. str. 13-18., 67-69.
- Mason, T.J., Lorimer, J.P. (2002) *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Mc Clements, D.J. (1999) *Food Emulsions: Principle, Practice and Techniques*, CRC Press, Florida.
- Mertens-Talcott, S. U., Jilma-Stohlawetz, P., Rios, J., Hingorani, L., Derendorf, H.(2006) Absorption, metabolism and antioxidant effects of pomegranate (*Punica granatum L.*) polyphenols after ingestion of a standardized extract in healthy human volunteers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**, 8956–8961.
- Putnik P., Pavlić B., Šojić B., Zavadlav S., Žuntar I., Kao L., Kitonić D., Bursać Kovačević D. (2020) Innovative hurdle technologies for the preservation of functional fruit juices. *Foods* **9** (6): 699

- Rastogi, N. K. (2013) "Introduction," in *Recent Developments in High Pressure Processing of Foods*, Springer, US, str. 1–7.
- Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S., Balasubramaniam, V. M., Niranjana, K., Knorr, D. (2007) Opportunities and challenges in high pressure processing of foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **47** (1), 69 – 112.
- Roobab U., Aadil R.M., Madni G.M., Bekhit A.E.D. (2018) The impact of nonthermal technologies on the microbiological quality of juices: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **17**: 437 – 457.
- Shahidi, F., Zhong, Y., Wijeratne, S.S.K., Ho, C. – T. (2008) Almond and almond products: nutraceutical components and health effects. U: *Tree Nuts: Composition, Phytochemicals and Health Effects*, (Alasalvar, C., Shahidi, F. ured.) CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 127–138.
- Svarovsky, L. (2000) *Solid – liquid separation*, 4. izd., Butterworth & Co. Ltd., London.
- Swamy G.J., Muthukumarappan K., Asokapandian S. (2018) Ultrasound for fruit juice preservation U: *Fruit Juices Extraction, Composition, Quality and Analysis*, 1.izd., Rajauria G., Tiwari B., Academic Press: Cambridge, str. 451 – 461.
- Thakur, B. R., Nelson, P. E. (1998) High-pressure processing and preservation of food. *Food Reviews International* **14**, 427–447.
- Tu S. H., Chen L. C., Ho Y. S. (2017) An apple a day to prevent cancer formation: Reducing cancer risk with flavonoids. *Journal of Food and Drug Analysis* **25**: 119-124.

Izjava o izvornosti

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

Handrića Pavlović

ime i prezime studenta