

# Primjena aditivne tehnologije u proizvodnji funkcionalnih voćnih sokova

---

**Kitonić, Dora**

**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:159:553042>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-12**



*Repository / Repozitorij:*

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



**Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Dora Kitonić**

7568/PT

**PRIMJENA ADITIVNE TEHNOLOGIJE U  
PROIZVODNJI FUNKCIONALNIH VOĆNIH SOKOVA  
ZAVRŠNI RAD**

**Naziv znanstveno-istraživačkog projekta:** Tehnologija preprekama i 3D printanje za okolišno prihvatljivu proizvodnju funkcionalnih voćnih sokova" (IP-2019-04-2105)

**Mentor:** dr. sc. Predrag Putnik

**Zagreb, 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za opće programe  
Laboratorij za održivi razvoj

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### Primjena aditivne tehnologije u proizvodnji funkcionalnih voćnih sokova

*Dora Kitonić, 0058212423*

**Sažetak:** Zadnjih godina sve je veća potražnja za funkcionalnim proizvodima. Voćni sokovi predstavljaju odličnu bazu za razvoj ovakvih proizvoda obzirom da se mogu obogatiti s različitim funkcionalnim sastojcima kao što su antioksidansi, prebiotici, probiotici, višestruko nezasićene masne kiseline, fitosteroli, i drugi. S druge strane, u prehrambenoj industriji sve se više razvija i primjenjuje aditivna tehnologija, posebice 3D printanje. Primjenom 3D printanja moguće je potpuno definirati i dizajnirati funkcionalan proizvod, od sastava do konačnog oblika. Postoje različiti načini printanja hrane: na principu ekstruzije, selektivnog laserskog sinteriranja, pomoću tekućeg vezivnog sredstva i na principu tintnih pisaa. Na kvalitetu konačnog proizvoda značajno utječu svojstva printera, kao i svojstva materijala. Kod printanja voćnih sokova potrebno je prvotno podesiti udio vode u soku, što se najčešće provodi dodavanjem prirodnih zgušnjivača. U ovom radu obuhvaćen je pregled rezultata najnovijih istraživanja s primjenom aditivne tehnologije u proizvodnji funkcionalne hrane s naglaskom na funkcionalne voćne sokove.

**Ključne riječi:** 3D printanje hrane, aditivna tehnologija, funkcionalna hrana, voćni sok

**Rad sadrži:** 34 stranice, 2 slike, 1 tablica, 117 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:** dr. sc. Predrag Putnik

**Pomoć pri izradi:** izv. prof. dr. sc. Danijela Bursać Kovačević

**Datum obrane:** 1. srpnja, 2020.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

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

**Department of General Programmes**  
**Laboratory for sustainable development**

**Scientific area: Biotechnical Sciences**  
**Scientific field: Food Technology**

### **Application of additive technology in the production of functional fruit juices**

***Dora Kitonić, 0058212423***

**Abstract:** Recently, there has been a growing demand for functional food products. Fruit juices are excellent for development of such products, because they can be enriched with antioxidants, prebiotics, probiotics, polyunsaturated fatty acids, phytosterols etc. Additive technology, especially 3D printing, is increasingly being developed and applied for food industry. By applying 3D printing, it is possible to fully designed functional product and assemble it to the final shape. There are different ways of printed food: on the principle of extrusion, selective laser sintering, using liquid binders and main inkjet printers. Properties of the printer, as well as the properties of the material, affect the quality of the final product. When printing fruit juices, it is necessary to adjust water contents, which is usually done by adding natural thickeners. This thesis reviews the latest research with applications of additive technology for production of functional foods with an emphasis on functional fruit juices.

**Keywords:** 3D food printing, additive technology, fruit juice, functional food

**Thesis contains:** 34 pages, 2 figures, 1 table, 117 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:** Predrag Putnik, PhD

**Technical support and assistance:** Danijela Bursać Kovačević, PhD, Associate Professor

**Defense date:** July 1<sup>th</sup>, 2020

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Perspektiva funkcionalnih voćnih sokova.....	2
2.2. Primjena aditivne tehnologije u proizvodnji funkcionalne hrane.....	6
2.3. Tehnike 3D printanja hrane .....	9
2.3.1. Printanje na principu ekstruzije.....	9
2.3.2. Selektivno lasersko sinteriranje.....	12
2.3.3. Printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva.....	13
2.3.4. Printanje na principu tintnih pisača.....	14
3. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA 3D-PRINTANJE .....	15
3.1. Karakteristike 3D printera .....	15
3.2. Karakteristike materijala .....	17
4. PRIMJENA ADITIVNE TEHNOLOGIJE U PROIZVODNJI FUNKCIONALNIH VOĆNIH SOKOVA ....	19
4.1 Sastav i dostupnost voća.....	19
4.2 Koraci printanja voća.....	20
4.2.1. Odabir voćnih vrsta .....	20
4.2.2. Proizvodnja.....	20
4.2.3. Konzerviranje isprintane strukture.....	22
4.3 Primjeri printanja funkcionalnih proizvoda na bazi voća .....	23
5. ZAKLJUČCI .....	24
6. LITERATURA.....	25

## 1. UVOD

Voće i povrće je bogato vitaminima, mineralima, vlaknima te biološki aktivnim spojevima sa širokim spektrom pozitivnih utjecaja na smanjenje rizika kod različitih kroničnih bolesti te se preporuča njihova česta konzumacija (Ricci i sur., 2019, Feng i sur., 2018). Današnji potrošači žele da njihova prehrana bude nutritivno zadovoljavajuća te se sve više educiraju o pravilnoj prehrani i mogućnosti sprječavanja bolesti i starenja (Lorenzo i sur., 2019; Putnik i sur., 2019a). Poseban fokus i potrošača i industrije je na funkcionalnoj hrani, kojoj se dodaju funkcionalni sastojci (npr. antioksidansi, probiotici, prebiotici, višestruko nezasićene masne kiseline i dr.) kako bi osigurali poželjni pozitivni učinci po zdravlje. Obzirom na dostupnost i brzinu konzumacije, popularnost funkcionalnih sokova na bazi voća i povrća također bilježi rast (Koubba i sur., 2018). Sukladno s time, prehrambena industrija nastoji nutritivno poboljšati postojeće proizvode ili unaprijediti tehnološke procese proizvodnje kako bi osigurala proizvodnju funkcionalne hrane (Granato i sur., 2018). Zbog sve većih klimatskih promjena, ekološki prihvatljivije metode i tehnologije proizvodnje hrane s ciljem prelaska na model cirkularne ekonomije i održivog gospodarenja otpadom danas su tema mnogih istraživanja (Zhu i sur., 2020; Gómez i sur., 2019; Fidelis i sur., 2019; Roselló-Soto i sur., 2018). Posebno se u prehrambenoj industriji ističe interes za razvojem i primjenom aditivne tehnologije proizvodnje poput 3D printanja hrane. Ovom tehnologijom se proizvodi specifično proizvode dodavanjem materijala sloj po sloj, čime se ostvaruju značajne uštede na materijalu kao i kreiranje proizvoda željenog sastava, oblika i dimenzija direktno iz računalnog 3D modela (Dankar i sur., 2018). Posebnu pažnju zaokuplja 3D printanje funkcionalnih voćnih sokova, gdje na kvalitetu gotovog proizvoda utječu karakteristike uređaja za 3D printanje (npr. brzina ispisa, promjer mlaznice, itd.), kao i kvaliteta polazne sirovine, npr. koncentrirani, kašasti i/ili bistri voćni sok, itd. (Feng i sur., 2018). Na ovaj način se mogu kreirati jedinstveni funkcionalni proizvodi prilagođeni željama i potrebama individualnog potrošača. Pored toga, ovakvim načinom proizvodnje pojednostavljuje se lanac opskrbe i proširuje izbor personaliziranih prehrambenih proizvoda.

Stoga je cilj ovog rada bio istražiti rezultate najnovijih istraživanja s primjenom aditivne proizvodne tehnologije 3D printanja u proizvodnji funkcionalne hrane na bazi voća i/ili povrća s osvrtom na perspektivu ove tehnologije u proizvodnji 3D funkcionalnih voćnih sokova.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Perspektiva funkcionalnih voćnih sokova

Zadnjih godina potrošači se sve više zanimaju za „zdravije“ varijante svojih omiljenih prehrambenih proizvoda, stoga se prehrambena industrija orijentirala na proizvodnju nutritivno vrijednijih proizvoda koji će zadovoljiti njihove visoke standarde. Jedan od načina na koji se to nastoji postići jest stvaranje potpuno novih proizvoda ili dodavanje nekih funkcionalnih spojeva u već postojeće proizvode (Putnik i sur., 2020a; Dorhmann i sur., 2019; Musina i sur., 2017).

Funkcionalna hrana je industrijski prerađena ili prirodna hrana s dodatkom funkcionalnih tvari, koja ako se redovito konzumira, može povoljno utjecati na zdravlje (Granato i sur., 2017). Prije nego što se neka hrana proglasi funkcionalnom potrebno je provesti nasumična, dvostruko slijepa, kontrolirana klinička ispitivanja (Assmann i sur., 2014). Najviše istraživani funkcionalni dodaci hrani su prebiotici, probiotici i antioksidansi (Žučko i sur., 2020; Yeung i sur., 2018).

Zbog brzog načina života potrošači imaju sve manje vremena jesti svježe voće i umjesto toga konzumiraju voćne sokove. Novi proizvodi se u voćnom sektoru prehrambene industrije uglavnom dizajniraju zbog profitabilnosti jer su potrošači spremni platiti veću cijenu kako bi dobili nutritivno kvalitetniji proizvod, te radije konzumiraju zdravije (npr. iz biološkog uzgoja) proizvode, nego konvencionalne (Bursać Kovačević i sur., 2020; Bardwaj i Nandal, 2015). Osim toga, skloni su kupovati nove i različite voćne sokove s dodanom vrijednosti, pa potražnja za funkcionalnim voćnim sokovima ubrzano raste (Bardwaj i Nandal, 2015). Funkcionalni voćni sok se može dizajnirati dodatkom nekih funkcionalnih komponenata (npr. karotenoida, fenolnih kiselina, flavonoida, masnih kiselina, probiotika, prebiotika, minerala, vitamina itd.) u voćni sok (Putnik i sur., 2020b). Prvotno su se voćni sokovi sa iznimnim sadržajem vitamina C, poput sokova citrusa, prvi smatrali funkcionalnim voćnim sokovima, obzirom je vitamin C važan antioksidans (Martí i sur., 2009).

Antioksidansi su svoju prvu primjenu našli kao dodatak uljima i mastima kako bi se spriječilo njihovo oksidacijsko kvarenje (Carocho i sur., 2018) te se i danas u tu svrhu uspješno primjenjuju (Šojić i sur., 2020). Kasnije se otkrilo da su učinkoviti u usporavanju oksidacijskih reakcija te sprječavanju oksidacijskog stresa, pa se od tada više koriste kao aditivi i dodaci u prehrani (Cömert i Gökmen, 2018). Kad se dodaju u maloj količini u odnosu na supstrat, mogu usporiti oksidaciju supstrata (Halliwell & Gutteridge, 2015). Sukladno s ovom definicijom, antioksidansima se smatraju i fenolni spojevi (npr. flavonoidi, fenolne kiseline, stilbenoidi, kumarini, lignini i tanini), karotenoidi (npr. karoteni i ksantofili), terpenoidi (npr. monoterpeni, triterpeni i seskviterpeni), organosumporni spojevi i neki lipidi (npr. tokoferoli i tokotrienoli) (Putnik i sur., 2019b; Rocchetti i sur., 2019; Bursać Kovačević i sur., 2019; Lorenzo i sur., 2018; Montesano i sur., 2018).

Neki voćni sokovi se mogu smatrati funkcionalnim zbog svojeg nativnog kemijskog sastava. To su sokovi načinjeni od tzv. "supervoća", koje u svom sastavu najčešće ima povećanu količinu različitih biološki aktivnih spojeva (BAS), kojima se pripisuju mnogobrojni pozitivni učinci na zdravlje (Priyadarshini, 2018). Primjerice, voće bogato polifenolnim spojevima visoko je cijenjeno zbog svojih antioksidacijskih svojstava (Priyadarshini, 2018). Posebice su snažni antioksidansi antocijani, biljni pigmenti crvenih, plavih i ljubičastih obojenja u velikom udjelu zastupljeni u bobičastom voću. Tradicionalno „supervoće“ uključuje šumske samonikle voćne vrste (npr. grožđe, trešnje), a sve se više koriste i goji bobice, camu-camu, areola, noni i açaí (Fidelis i sur., 2018; Priyadarshini, 2018).

„Supervoćem“ se smatraju i neke vrste tropskog voća. Tako su Wurlitzer i sur. (2019) istraživali kako se fizikalno-kemijska i senzorska svojstva soka tropskog voća mijenjaju nakon pasterizacije (85 °C, 30 s) i skladištenja (5 °C, 90 i 180 dana). U istraživanju su korištene sljedeće voćne vrste: acai, camu-camu, acerola, cashew jabuka (plod indijskog oraščića), žuti mombin i ananas. Za istraživanje su pripremljena dva uzorka soka: F1 (5% camu-camu, 10% acerola, 5% acai, 5% cashew jabuka, 5% žuti mombin, 20% ananas, 6.9% saharoza i 43.1% voda) i F2 (10% acerola, 10% acai, 10% žuti mombin, 20% ananas, 6.6% saharoza i 43.4% voda). Nakon pasterizacije, ukupni udio polifenola i antioksidacijska aktivnost nisu se značajno promijenili, dok se udio vitamina C smanjio za 7% u oba uzorka. Ipak, tijekom skladištenja udio vitamina C se smanjio za 30% (F1), odnosno 40% (F2). Ukupni fenoli su se uslijed skladištenja smanjili za 24% (F1), dok se u F2 nisu značajno promijenili, što pokazuje da se ciljanom formulacijom voćnih sokova može osigurati dobar bioaktivni potencijal tijekom skladištenja (Wurlitzer i sur., 2019). Ipak, kako bi se očuvala izvorna nutritivna vrijednost voćnog soka, sve više se istražuju i primjenjuju netoplinske tehnologije obrade (Kostelac i sur., 2020; Bursać Kovačević i sur., 2016; Gabrić i sur., 2017).

Nedavno istraživanje je dokumentiralo da se izuzev dodavanja BAS-a u sokove, miješanjem dvaju vrsta sokova (npr. sok od brusnice i sok od kruške) također može proizvesti funkcionalni voćni sok (Lachowics i Oszmianski, 2018).

U posljednje se vrijeme, poradi sve učestalije netolerancije na laktozu, razmatraju funkcionalni voćni sokovi uz dodatak probiotika ili prebiotika. Probiotici su mikroorganizmi koji nakon konzumiranja u odgovarajućoj količini poboljšavaju zdravstveno stanje domaćina (Hill i sur., 2014). Kako bi se mikroorganizam smatrao probiotikom, mora zadovoljiti nekoliko kriterija poput: preživljavanja kiselog okruženja želuca te otpornosti na žučne soli, otpornosti na probavljanje tijekom prolaska kroz probavni trakt, te njegovo djelovanje mora biti povezano s nekom oznakom zdravlja u kliničkim ispitivanjima (Champagne i sur., 2018).



Prebiotici su tvari koje mikroorganizmi mogu iskoristiti i time poboljšati zdravlje domaćina (Gibson i sur., 2017). Prebiotici pomažu mikroorganizmu da preživi, raste, probavlja tvari te pojačava njegovo zdravstveno djelovanje (Granato i sur., 2020). Laktuloza, inulin, galaktooligosaharidi, fruktooligosaharidi, ksilooligosaharidi i njihovi hidrolizirani spojevi neki su od prebiotika koji se prolaskom kroz debelo crijevo selektivno konvertiraju u neke jednostavnije spojeve (Granato i sur., 2020).

Monteiro i sur. (2020) su primjenom mikroinkapsulacije sprej-sušenjem proizveli funkcionalni sok od marakuje uz dodatak *Lactobacillus reuteri*, dok su Dias i sur. (2018) funkcionalni voćni sok od marakuje proizveli uz dodatak probiotika *Bifidobacterium animalis* i prebiotika inulina. Istraživanja potvrđuju da se probiotici u voćne sokove najčešće dodaju u inkapsluiranom obliku: *Lactobacillus casei* u sok od ananasa, maline i naranče (Olivares i sur., 2019), *Lactobacillus acidophilus* i *Bifidobacterium bifidum* u sok od grožđa (Mokhtari i sur. 2019) te *Lactobacillus rhamnosus GG* u sok od jabuke (Gandomi i sur., 2016). Inkapsluirani oblik je osobito pogodan pri dodavanju lipofilnih komponenti u hidrofilni medij, čime se pospješuje stabilnost gotovog proizvoda.

U literaturi se susreću i primjeri primjene probiotika u fermentaciji voćnih sokova čime se pospješuje njihova funkcionalnost. Filannino i sur. (2013) su uz dodatak *Lactobacillus plantarum PU1* fermentirali sokove od šipka te pratili njihova antioksidacijska svojstva. *Lactobacillus plantarum PU1* ima sposobnost proizvesti  $\gamma$ -aminobutilnu kiselinu (GABA), ornitin i neke biogene amine (Renes i sur., 2018). Kako bi se pospješio rast probiotika, u uzorke je dodana i sirutka. Autori su zaključili da se fermentacijom s odabranim bakterijama koje provode mliječno-kiselo vrenje može poboljšati antioksidacijska aktivnost, rok trajanja i senzorska svojstva soka od šipka (Filannino i sur., 2013). Fermentacija je rezultirala povećanjem antioksidacijske aktivnosti uz smanjenje peroksidacije linolne kiseline. Vezanje reaktivnog oblika kisika (eng. Reactive oxygen species, ROS) u fermentiranom soku je bilo za 40% veće, nego u nefermentiranim i kontrolnim uzorcima. Analiza fenolnih spojeva pokazala je porast koncentracije derivata tanina, vjerojatno zbog djelovanja bakterijskog soja *Lactobacillus plantarum PU1*. Rezultati senzorske analize su utvrdili da je fermentirani sok pogodan za konzumaciju (Pontonio i sur., 2019).

Nadalje, nedavno je provedeno istraživanje u kojem su soku od smokve dodani *Lactobacillus delbrueckii* i inulin za proizvodnju funkcionalnih sokova od smokve. *Lactobacillus delbrueckii* pomaže u reguliranju crijevne mikroflore te može preživjeti u kiselom mediju, kao što je voćni sok. Nakon fermentacije ukupni fenolni sadržaj i antioksidacijski kapacitet fermentiranog soka od smokve su bili veći u odnosu na kontrolne uzorke. Također su evidentirane senzorske razlike u mirisu, okusu i

ukupnoj prihvatljivosti između fermentiranog soka od smokve i kontrolnog uzorka (Khezri i sur., 2018).

Za izoflavone iz soje je pokazano da imaju pozitivan učinak na prevenciju kroničnih bolesti, kao što su dijabetes, kardiovaskularne te tumorske bolesti. Iz istog razloga voćnim sokovima se dodaju i omega-3 masne kiseline (Priyadarshini, 2018). Višestruko nezasićene masne kiseline (eng. Polyunsaturated fatty acids, PUFA) se također mogu dodavati sokovima (García-Alonso i sur, 2012). Obzirom je riječ o lipofilnim sastojcima, najčešće se dodaju u mikroinkapsuliranom obliku (Eratte i sur., 2018). Zdravstveno najvažnije PUFA-e su omega-6 i omega-3 masne kiseline kao linolna (LA; 18: 2, n-6) i alfa-linolenska masna kiselina (ALA; 18: 3, n-3). García-Alonso i sur. (2011) su usporedili kako sokovi od rajčice sa i bez dodatka omega-3 PUFA utječu na lipidni profil krvnog seruma, razinu biomarkera povezanih s antioksidacijskim statusom i rizik od kardiovaskularnih bolesti (eng. cardiovascular disease, CVD) kod žena. Tako su 22 ispitanice, tijekom 2 tjedna, uzimale su 500 mL obogaćenog ili običnog soka. Obogaćeni sok je u 500 mL sadržavao 250 mg eikozapentaenske (EPA) i dokozaheksaenske (DHA) masne kiseline u inkapsuliranom obliku. Dodatak obogaćenog soka prehrani nije imao učinak na profil lipida, triglicerida i kolesterola, no došlo je do povećanja antioksidacijskog kapaciteta te smanjenja peroksidacije lipida. Također, došlo je do smanjenja homocisteina, faktora rizika za CVD, kod ispitanica koje su konzumirale obogaćeni sok.

Fitosteroli i stanoli su lipofilni spojevi koji se nalaze u biljkama bilo slobodni ili vezani esterskom ili glikozidnom vezom te se povezuju s fluidnošću i propusnošću stanične membrane (Moreau i sur., 2018). U biljnim stanicama imaju istu ulogu kao i kolesterol u životinjskim stanicama (Granato i sur., 2020). U istraživanju Alemany-Costa i sur. (2012) su biljni steroli (Plant sterols, PS) dodani u dva voćna (Fb) i dva mliječna napitka (MFb) u inkapsuliranom obliku. Fb je napravljen od koncentriranog soka mandarine, vode, pirea od banane, koncentrata grožđa i arome banane. MFb je sadržavao rekonstituirano obrano mlijeko, koncentrirani sok od mandarina, pektin i arome. Korišteni su slobodni PS iz tallola (1.773 g 100 g<sup>-1</sup> pića) i esterificirani PS iz biljnog ulja (1.842 g 100 g<sup>-1</sup> pića). U uzorcima se određivao PS te sadržaj produkta oksidacije fitosterola (eng. phytosterol oxidation product, POP) s plinskom kromatografijom. Utvrđena je prisutnost brasikasterola, kampesterola, kampestanola, stigmasterola, β-sitosterola i sitostanola u PS, no njihov udio u pićima se razlikovao. POP-ovi su detektirani iz β-sitosterola, čiji je glavni predstavnik 7β-hidroksizitosterol (39–58,5% ukupnog sadržaja POP). Ukupno je POP-a bilo između 42,9 i 57,4 mg 100 g<sup>-1</sup> PS, te su osim 7β-hidroksizitosterola bili prisutni i 7-ahidroksi, β-epoksi, α-epoksi i 7-ketositosterol. U zaključku, ova pića se mogu smatrati zdravim funkcionalnim pićima.

U nedavnom istraživanju proučavana je stabilnost funkcionalnih pića uz dodatak biljnih sterola (0.8 g sterola na 100 mL pića) tijekom skladištenja pri 4, 24, i 37 °C kroz 6 mjeseci. Pića su bila pripremljena od obranog mlijeka, soka mandarine i soka grožđa dobivenih od koncentrata te kaše banane. Iako je tijekom skladištenja, neovisno o temperaturi, došlo do smanjenja koncentracije ukupnih karotenoida (36%), koncentracija ukupnih fenola bila je veća u uzorcima skladištenim pri 37 °C nasuprot 4 °C i 22 °C. Ovaj trend doveo je i do porasta antioksidacijske aktivnosti (za 18%) što je posljedično pogodovalo dobroj stabilnosti dodanih biljnih sterola tijekom skladištenja, stoga su u zaključku autori istaknuli da su funkcionalna pića, s obzirom na dodatak biljnih sterola bila stabilna tijekom skladištenja (González-Larena i sur. 2012).

Primjer funkcionalnih sokova predstavlja i dodatak kalcija u sok. Kalcij doprinosi zdravlju kostiju u starijoj populaciji te zdravlju žena svih dobnih skupina. Na tržištu je prisutan niz voćnih sokova s dodatkom kalcija, kao što je Osteo iz tvrtke Osteoblast Beverages LLC koji se predstavlja kao i zamjena za mlijeko. Drugi primjer je sok od naranče iz Kanade tvrtke Sobey's Inc., a na tržištu je namijenjen osobama koje ne konzumiraju mlijeko (Priyadarshini, 2018).

## *2.2. Primjena aditivne tehnologije u proizvodnji funkcionalne hrane*

Zbog široke mogućnosti primjene na područjima inženjerstva, medicine, gastronomije, umjetnosti, obrazovanja i proizvodnje, aditivna tehnologija proizvodnje ili 3D printanje postaje sve popularnije (Dankar i sur., 2018). Glavno je obilježje ove tehnologije dodavanje materijala, najčešće sloj po sloj do izrade cijelog proizvoda, čime je omogućena proizvodnja vrlo kompleksne geometrije proizvoda koju bi klasičnim postupcima proizvodnje bilo vrlo teško ili nemoguće proizvesti. Ovakvi proizvodi proizvode se izravno na opremi za aditivne postupke na osnovi 3D računalnog modela proizvoda, bez potrebe za dodatnim alatima (Terze, 2015).

U početku su se postupci slojevite aditivne proizvodnje koristili za brzu izradu prototipova (engl. *Rapid Prototyping – RP*), zatim za brzu izradu alata i kalupa (engl. *Rapid Tooling–RT*), te kasnije za maloserijsku ili pojedinačnu proizvodnju gotovih proizvoda (engl. *Rapid Manufacturing–RM*, *Direct Digital Manufacturing–DDM*). Ovakav dinamičan razvoj i proširenje primjene RP, RT i RM postupaka, rezultirao je 2009. godine konstituiranjem međunarodne komisije ASTM International Committee F42 za postupke aditivne proizvodnje koja je po prvi puta definirala pojam aditivne proizvodnje (engl. *Additive Manufacturing–AM*) kao krovni pojam (A.I. Committee, 2009). Sinonimi koji se najčešće koriste su: aditivna izrada, aditivni procesi, aditivne tehnike, aditivna slojevita proizvodnja, slojevita proizvodnja i izrada slobodnih oblika.

3D printanje kao aditivna tehnologija proizvodnje hrane prvi je put predstavljena 2007. godine, kada su znanstvenici sa Sveučilišta Cornell koristili 3D printer na principu ekstruzije – Fab@home (Periard i sur., 2007). Od tada je uspješno provedeno 3D printanje različitih prehrambenih namirnica kao što su čokolada, žitarice, tijesto za kekse, sir, šećer u prahu, gelovi od mesa te voća i povrća (Dankar i sur., 2018).

Kako bi se 3D printanje hrane moglo praktično primjenjivati u prehrambenoj industriji, ali i u kućanstvu, potrebno je usredotočiti se na način kojim bi 3D printeri mogli printati hranu preciznih oblika, prilagođenu individualnim potrebama potrošača, ali i tradicionalnu hranu (Lipton i sur., 2015). Liu i suradnici (2017) su u svom radu pojasnili kako je za širu primjenu 3D printanja hrane ključno omogućiti visoku učinkovitost i preciznost printanja, veće brzine printanja te proizvodnju hrane bogate različitim okusima, bojama i teksturom.

Smatra se da je primjenom 3D printanja moguće ukloniti mnoge nedostatke tradicionalne proizvodnje hrane te da se na taj način može pospješiti razvoj novih gospodarstava za proizvodnju novih prehrambenih proizvoda, koji po cijeni, okusu i nutritivnom sastavu odgovaraju današnjim zahtjevima potrošača (Dankar i sur., 2018). Pomoću ove tehnologije moguće je dizajnirati novu, složenu namenicu kakvu ne možemo dobiti ručnim radom ili industrijskom proizvodnjom (Sun i sur. 2015a). 3D printanjem također možemo dodati oblike ili slike na već pripremljenu hranu (Young, 2000; Zoran i Coelho, 2011). Također, postoje brojne prednosti ovakvog načina dizajniranja hrane, obzirom na slobodu u definiranju oblika i sastava, čime se mogu zadovoljiti individualne potrebe za personaliziranom prehranom. Osim toga, pojednostavljuje se lanac opskrbe i proširuje se izbor dostupnih prehrambenih namirnica.

Liu i suradnici (2018b) su istražili kako dodatak sredstava za zgušnjavanje utječe na reološka svojstva, mikrostrukturu i 3D printanje pire krumpira. Pahuljice krumpira su otopljene u vrućoj vodi te su uzorcima dodavani: ksantan (XG), guar (GG), karagenan (KG) gume ili kombinacije ksantan i karagenan gume (KG-XG). Za printanje uzoraka pirea je korišten 3D printer za plastelin, jer po svojoj viskoznosti i mehaničkoj snazi odgovara pripremljenim uzorcima. Reološka svojstva pirea ispitana su rotacijskim reometrom te je utvrđeno da su svi uzorci pirea pseudoplastične tekućine. Dodatak XG je utjecao na smanjenje viskoznosti pirea, dok je dodatak ostalih guma rezultirao suprotnim učinkom. Nadalje, analizom viskolelastičnih svojstava je utvrđeno da je svim uzorcima  $G'$  vrijednost (modul elastičnosti) bila veća od  $G''$  vrijednosti (modul viskoznosti) iz čega se može zaključiti da uzorci imaju svojstva krutine. Najveću  $G'$  vrijednost imao je uzorak sa KG, a uzorak sa XG je imao najniže vrijednosti za  $G' > G''$ . Visoke  $G'$  vrijednosti pokazuju da se dodatkom guma u pire povećao njihov otpor prema deformaciji. Tijekom pokusa provedena je i NMR analiza, kako bi se utvrdila raspodjela

molekula vode u strukturi. Dodatkom guma u pire formirana je gušća struktura (gel) te je mobilnost molekula vode smanjena. Iz tog razloga je vrijeme transversalne relaksacije ( $T_2$ ) za sve uzorke bilo blizu 0 ms. Na strukturu i reološka svojstva pirea utječu i vodikove veze zbog čega je provedena FT-IR analiza. Zaključeno je da dodatkom guma nije došlo do formiranja novih funkcionalnih skupina te da su u uzorcima pirea, u koje je dodana guma, prisutne jače vodikove veze u odnosu na kontrolni uzorak. Ovo objašnjava visoke  $G'$  vrijednosti uzoraka sa gumom. Printanje pirea uz dodatak KG-a rezultiralo je grubom strukturom površine i dobiveni objekt je, unatoč poželjnim svojstvima ovog pirea, značajno odstupao od željenog oblika. Zbog svoje niske  $\tan\delta$  vrijednosti ( $G'/G''$ ), pire sa dodatkom KG je imao svojstva krutine i nisku tečnost, što je otežalo printanje. Pire sa XG je zbog svoje niske  $G'$  vrijednosti, niske viskoznosti i visoke  $\tan\delta$  vrijednosti rezultirao printanim oblicima koji su bili deblji od zadanog modela. Objekti dobiveni od pirea sa KG-XG su pokazali najbolje rezultate, jer su, zahvaljujući XG, imali glatku površinu i kremastu teksturu. Nadalje, ovi objekti su uspjeli zadržati svoj oblik i nakon printanja zbog visoke  $G'$  vrijednosti i otpora prema deformaciji, koje potječu od KG (Liu i sur., 2018b). Ovaj rad pokazuje kako dodatak gume može poboljšati svojstva pire krumpira i olakšati njegovo printanje te se može pretpostaviti da bi dodatak odgovarajućeg zgušnjavala na bazi gume omogućio printanje širokog spektra namirnica poželjnih teksturnih svojstava.

3D printeri mogu primati i pohranjivati informacije o zdravlju potrošača i na temelju tih podataka printati hranu koja odgovara potrebama potrošača. Zajedno s razvojem 3D printanja razvijaju se i neki novi koncepti, kao što su digitalna smočnica – šta je mjesto za online pohranu recepata koji bi se mogli pripremiti 3D printanjem, te u novije vrijeme, razvija se i 4D printanje (Lin, 2015, He i sur., 2020). Uz tri dimenzije prostora, 4D printanje koristi još jednu dimenziju tj. vrijeme. Točnije, 4D printanje omogućuje promjenu oblika, svojstava i funkcija printane hrane tijekom određenog vremena. Promjene uzrokuju vanjski faktori, kao što su pH, temperatura, tlak, promjena koncentracije, voda, vjetar ili svjetlo. Jedna od promjena koju može izazvati 4D printanje hrane je promjena boje, koju su He i suradnici (2020) istraživali na pireu od običnog i ljubičastog krumpira. Intenzivna boja ljubičastog krumpira potječe od antocijana, biljnih pigmenata čija promjena obojenja izravno ovisi o pH vrijednosti, pa je stoga hrana bogata antocijanima pogodna za 4D printanje. Pire od krumpira dobiven je miješanjem različitih udjela instant pirea (15%, 19%, 23% i 27%) sa vrućom vodom. Da bi se postigla kisela, odnosno lužnata sredina u pire je dodana limunska kiselina ( $\text{pH}=2,5$ ), odnosno natrijev bikarbonat ( $\text{pH}=7,8$ ). Pomoću 3D printera je isprintan stožac od 4 sloja, koji se sastojao od pirea od ljubičastog krumpira i pirea od običnog krumpira s 3 različite pH vrijednosti (kiseli, neutralni i lužnati). Primijenjeno je printanje na principu dvostruke ekstruzije, jer ono omogućuje printanje različitih materijala istovremeno. Dobiveni rezultati su pokazali da je pire s

kiselim pH prešao u crvenu boju, neutralni pire u plavu, a lužnati je poprimio zelenu boju. Na brzinu promjene boje utjecao je udio instant pirea, tako što je bio veći, to je promjena boje bila sporija. S druge strane, povećanjem udjela instant pirea, povećana je stabilnost printane hrane te su stošci sa većim udjelom instant pirea zadržali svoj oblik nakon printanja (He i sur., 2020). Autori su zaključili da se primjenom 4D printanja može uspješno proizvesti hrana od više različitih materijala koji mogu mijenjati boju, a time i funkcionalna svojstva. Boja je iznimno važno svojstvo hrane jer na temelju procjene boje potrošači kreiraju prvi utisak o kvaliteti proizvoda i na temelju toga se odlučuju za kupnju (Putnik i sur., 2017a), stoga se očekuje da će razvoj tehnologije u pravcu razvoja ovakve vrste hrane i dalje napredovati.

### *2.3. Tehnike 3D printanja hrane*

Kvaliteta ispisa određene namirnice ovisi o svojstvima namirnice, procesnim čimbenicima i post-procesnom tretmanu. Postoje četiri tehnike 3D printanja hrane: printanje na principu ekstruzije, selektivno lasersko sinteriranje, printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva i printanje na principu tintnih pisača (Liu i sur., 2017). Čimbenici koji utječu na preciznost 3D printanja odnose se na vrstu materijala, svojstva materijala, procesni parametri, te naknadna obrada (Tablica 1). Neke od prednosti i nedostataka ili ograničenja koje utječu na preciznost tijekom 3D ispisa hrane također su dane u Tablici 1.

#### 2.3.1. Printanje na principu ekstruzije

Printanje na principu ekstruzije ili taložno srašćivanje (eng. Fused deposition modeling FDM) temelji se na izradi predmeta sloj po sloj tako da se otopljeni materijal ili pastozna suspenzija ekstrudira kroz pokretnu mlaznicu, nanosi na postojeće slojeve, na njima se hladi te očvršćuje (Liu i sur., 2017). Ovim načinom se može printati čokolada, tijesto, pire krumpir, sir, mesna pasta i slične namirnice (Lipton i sur., 2010; Yang i sur., 2015).

Iako je ovom metodom printan velik broj mekih materijala, njihovo taloženje u složene i osjetljive oblike je otežano jer su skloni promjeni oblika i savijanju. Za ispis kompleksnijih i finijih oblika obavezno je printanje dodatne strukture koja podupire završni proizvod, a koja se uklanja nakon završetka ispisa. Zbog dodatka te strukture cijeli proces je dugotrajniji i skuplji te je bitno poznavati svojstva materijala i tehnologiju kako bi se što bolje mogao napraviti 3D model (Hasseln, 2013; Hasseln i sur., 2014; Von i sur., 2015).

U ovom tipu 3D printanja posebna se pozornost posvećuje preciznosti i točnosti ispisa pri čemu je identificirano nekoliko čimbenika koji na njih utječu: mehanizam ekstruzije, svojstva

materijala (reološka svojstva, svojstva geliranja, taljenje itd.) te procesni parametri (visina mlaznice, promjer mlaznice, brzina istiskivanja i dr.) (Liu i sur., 2017).

Do sada su razvijena tri načina izvedbe ove tehnike: ekstruzija na bazi vijaka, ekstruzija na bazi tlaka zraka i ekstruzija na bazi šprica. Kod ekstruzije na bazi vijka materijal se postavlja u cijev hranilicu i prenosi do vrha mlaznice pomoću pokretnog vijka. Tijekom ekstruzije materijal se može u spremnik dovoditi kontinuirano.

**Tablica 1.** Usporedba različitih tehnika 3D printanja hrane (Liu i sur., 2017)

<b>Princip 3D printanja</b>	<b>Ekstruzija</b>	<b>Selektivno lasersko sinteriranje</b>	<b>Primjena tekućeg vezivnog sredstva</b>	<b>Tintni pisaci</b>	
<b>Čimbenici koji utječu na preciznost 3D printanja</b>	<i>Vrsta materijala</i>	Čokolada, tijesto, pire krumpir, sir, mesna pasta i slične namirnice	Praškasti materijali (šećer, čokolada i mast)	Čokolada, tijesto, pire krumpir, sir, mesna pasta i slične namirnice	Praškasti materijali (šećer, čokolada i mast)
	<i>Svojstva materijala</i>	Reološka svojstva, mehanička čvrstoća, temperatura staklastog prijelaza (T <sub>g</sub> )	Temperatura taljenja, protočnost, veličina čestice, vlažnost, temperatura staklastog prijelaza (T <sub>g</sub> )	Protočnost, veličina čestice, vlažnost, viskoznost vezivnog sredstva i površinska napetost	Kompatibilnost, reološka svojstva tinte, površinska svojstva
	<i>Procesni parametri</i>	Visina printanja, promjer mlaznice, brzina ispisa, brzina gibanja mlaznice	Vrsta lasera, snaga lasera, gustoća energije lasera, brzina skeniranja, promjer laserske točke, debljina lasera	Tip glave, brzina procesa, promjer mlaznice, debljina sloja	Temperatura, brzina ispisa, visina printanja, promjer mlaznice
	<i>Naknadna obrada</i>	Dodavanje aditiva, kontrola recepture	Uklanjanje nepotrebnih dijelova	Zagrijavanje, pečenje, uklanjanje nepotrebnih dijelova, premazivanje površine	Nema ga
	<i>Prednosti</i>	Veći izbor materijala, jednostavan uređaj	Mogućnost izrade kompleksnije strukture, različite teksture	Mogućnost izrade kompleksnije strukture, širokog potencijala obojenja, različitog okusa i teksture	Veći izbor materijala, bolja kvaliteta ispisa, brzi proces
	<i>Nedostaci/ograničenja</i>	Teža izrada kompleksnije dizajnirane hrane, teškoće u očuvanju teksture 3D printanog proizvoda	Ograničeni materijali, niža nutritivna vrijednost proizvoda	Ograničeni materijali, niža nutritivna vrijednost proizvoda	Jednostavan dizajn, samo za popunjavanje površine ili u svrhu dekoracije



Viskoznu hranu i hranu s visokom mehaničkom čvrstoćom nije prikladno printati ovim načinom jer isprintani uzorci do sada nisu imali dovoljnu čvrstoću da podupru nadodane slojeve. Konačan oblik isprintanih namirnica je komprimiran zbog deformacije te ima lošiju rezoluciju (Liu i sur., 2018a).

U ekstruziji na bazi tlaka zraka materijal se istiskuje iz mlaznice pod tlakom koji stvara zrak. Tekuće i nisko viskozne namirnice najpogodnije su za printanje ovim mehanizmom (Sun i sur., 2017). Ekstruzija na bazi šprica prikladna je za printanje materijala s visokom viskoznošću i velikom mehaničkom čvrstoćom. Ovim mehanizmom se mogu izraditi složene 3D strukture visoke rezolucije. Nedostatak printanja ekstruzijom na bazi tlaka zraka i ekstruzijom na bazi šprice u odnosu na ekstruziju na bazi vijka jest nemogućnost kontinuirane provedbe (Liu i sur., 2017).

Američka Nacionalna aeronautička i svemirska administracija (NASA) planira razvoj izrade kompaktnog 3D printera na principu ekstruzije, kojeg bi astronauti koristili tijekom dugotrajnih svemirskih misija (Lipton i sur., 2010; Lin 2015). NASA tako želi zadovoljiti sigurnosne standarde, stabilnu prehranu i prihvatljivost obroka tijekom dugih svemirskih misija bez povećanja broja resursa na letjelici. Do sada prehrambeni proizvodi nisu ispunili nutritivne zahtjeve tijekom svojeg roka trajanja (5 godina) jer je tijekom vremena došlo do degradacije nutritivno važnih komponenta (Davide i Xavier, 2015; Lipton i sur. 2015; Lin 2015). S 3D printanjem bi se omogućilo kreiranje hrane za astronaute u koju bi se ciljano mogli dodavati makrohranjiva, mikrohranjiva, okusni i mirisni spojevi uz podešavanje teksture i strukture po želji i potrebi (Irvin, 2013).

### 2.3.2. Selektivno lasersko sinteriranje

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) je postupak aglomeriranja čestica, gdje se pomoću lasera praškaste čestice spajaju sloj po sloj i tako tvore 3D strukturu (Liu i sur., 2017). Tijekom ovog postupka laser skenira presjeke na površini svakog sloja i selektivno spaja čestice praha. Nakon što se skenira svaki presjek, sloj se spušta te se dodaje novi sloj praha na vrh, koji se ponovno skenira i spaja. Na kraju procesa neotopljeni prah se uklanja i koristi za izradu slijedeće strukture (Noort i sur., 2016).

SLS se kao postupak koristi i u proizvodnji metala, keramike i cigle. Pretežno se upotrebljava za izradu neprehrambenih proizvoda, stoga postoje određeni problemi kod korištenja SLS-a za 3D printanje hrane. Najveći nedostatak SLS-a je prikladnost samo za praškaste materijale koji se mogu rastopiti bez raspadanja tijekom procesa (Diaz i sur., 2014).

Predmeti izrađeni SLS-om su slobodno stajaće konstrukcije, s visokom rezolucijom. Materijal koji se primjenom ove tehnike može koristiti za 3D printanje hrane jest praškasti materijal

kao kristalni šećer, krute masti i škrob. Kako bi ova tehnika bila primjenjivija za 3D printanje hrane potrebno je pronaći nove ili alternativne praškaste prehrambene sastojke (Liu i sur., 2017).

Projekt CandyFab je prvi projekt koji je pomoću šećera uspio napraviti 3D oblike sa vlastitim printerom, CandyFab (Liu i sur., 2017). CandyFab umjesto lasera koristi vrući zrak koji selektivno sinterira i topi šećer u prahu (*engl.* SHASAM – selective hot air sintering and melting). Šećer u prahu ima nisku temperaturu taljenja (186 °C), stoga je pogodna sirovina za ovaj postupak. Osim toga, šećer je široko dostupan, jeftin, bezopasan i topljiv u vodi. Za primijenjeni postupak određeno je vrijeme interakcije zračnog pištolja i šećera (1-3 s) te je s većim promjerom lasera osigurana stabilnost strukture. Povećanjem brzine topline lasera, vrijeme trajanja procesa je skraćeno, no konačna struktura je imala lošiju rezoluciju i preciznost (CandyFab, 2009) (Slika 1). (CandyFab, 2009). Smanjenjem promjera lasera s 5 mm na 1.6 mm poboljšala se rezolucija i preciznost ispisa, no došlo je do smanjenja brzine ispisa i mehaničke čvrstoće predmeta (CandyFab, 2009).



**Slika 1.** Usporedba strukture s korištenim laserom promjera 5 mm (lijevo) i 1.6 mm (desno). (CandyFab, 2009)

### 2.3.3. Printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva

Printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva koristi se za printanje praškastih materijala koji se tijekom 3D printanja polažu u slojevima. Tekuće vezivno sredstvo se dodaje na odabrane dijelove svakog sloja i omogućuje povezivanje istih u željeni oblik (Liu i sur., 2017). Dio praškastog materijala koji se nije povezo služi kao potpora objektu koji se printa te se uklanja na kraju procesa i ponovno koristi (Sachs i sur., 1994).

Kako bi printanje bilo što preciznije, potrebno je obratiti pozornost na svojstva praškastog materijala kao što su sipkost materijala, udio vlage, veličina čestica i njihova raspodjela. Uz to, odabrani materijal ne bi trebao biti ljepljiv kako ne bi došlo do aglomeriranja čestica i lijepljenja na kontaktnu površinu. Za ovu tehniku 3D printanja poželjno je koristiti praškasti materijal koji ima pogodna svojstva za printanje i stabilan je nakon pakiranja. Na uspješnost printanja ne utječu samo svojstva praškastog materijala, već i svojstva vezivnog sredstva kao što su viskoznost, gustoća te površinska napetost. Nadalje, za printanje objekata preciznih dimenzija potrebno je prilagoditi procesne parametre (vrsta i frekvencija ispisne glave, promjer mlaznice, brzina printanja itd.) (Liu i sur., 2017).

Hrani dobivenoj printanjem primjenom tekućeg vezivnog sredstva moguće je dodati aditive, koji mogu poboljšati okus ili boju namirnice (Lai i Cheng, 2008). Unatoč tomu, printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva u prehrambenoj industriji može koristiti samo praškaste namirnice i jestiva vezivna sredstva, stoga je primjena ove tehnike u svrhu printanja hrane ograničena (Liu i sur., 2017).

#### 2.3.4. Printanje na principu tintnih pisača

Printeri na principu tintnih pisača imaju termalnu ili piezoelektrično ispisnu glavu (kristal), koja ispušta kapljice tinte na definirana područja površine supstrata koji se nalazi na postolju printera. Razlikujemo dvije vrste printanja na principu tintnih pisača: kontinuirano printanje i printanje na zahtjev. Kod kontinuiranog printanja tinta se bez prekida ispušta iz ispisne glave koja se giba konstantnom frekvencijom. Printanjem na zahtjev tinta se ispušta kroz ispisnu glavu pod tlakom te ono daje preciznije rezultate (Liu i sur., 2017).

Na uspješnost i preciznost printanja utječu reološka svojstva i viskoznost tinte, temperatura, brzina printanja te usklađenost tinte s površinom supstrata. Kako bi tinta bez poteškoća mogla proći kroz ispisnu glavu, poželjno je da viskoznost bude niska, između 2.8 i 6 mPas. Tinta, zbog niske viskoznosti, nema dovoljno mehaničke snage da zadrži oblik nakon printanja, stoga se ova tehnika 3D printanja uglavnom koristi za printanje dvodimenzionalnih objekata (slika). Temperatura također predstavlja bitan faktor tijekom printanja na principu tintnih pisača, jer može promijeniti reološka te svojstva površine tinte. Za precizno printanje također je bitno postići optimalnu brzinu printanja, ali i brzo sušenje kapljica tinte, koje se osigurava dodatkom alkohola ili pomoću mlaza suhog plina (Liu i sur., 2017). U slučaju da tinta i površina supstrata nisu usklađene, površinu supstrata je prije printanja potrebno premazati slojem vezivnog sredstva kako bi slika bila što preciznija (Shastri i sur., 2004). U tu svrhu se mogu koristiti šelak (prirodna plastomerna smola), 1-vinil-2-pirolidin i glazure na bazi vode koje sadrže površinski

aktivne tvari. Ako se za printanje koristi tinta na bazi vode, na površnu supstrata se nanosi hidrofilna tvar, koja povećava polarnost površine, a samim time i usklađenost supstrata i tinte (Mandery, 2010, Willcocks i sur., 2011, Shastry i sur., 2004).

Ova tehnika 3D printanja može se koristiti za popunjavanje površine te stvaranje slike ili poruke na površini hrane kao što su torta, pizza i keksi (Kruth i sur., 2007). Poruke na hrani imaju jači utjecaj na ljude, nego poruke napisane preko klasičnih medija, jer se takvim porukama pokazuje naklonost, a i sama konzumacija hrane poboljšava raspoloženje i uzrokuje pojavu pozitivnih emocija. Do sada je pisanje poruka na hranu bilo ograničeno na slastice te je zahtijevalo određenu vještinu slastičara. 3D printanjem bi se ispisivanje poruka omogućilo svim potrošačima na vrlo jednostavan način te na širi raspon namirnica. Printanjem poruka na hranu nastala bi privlačnija hrana i proširila bi se uporaba hrane kao medija za komunikaciju te bi na ovaj način 3D printanje moglo doprinijeti većoj društvenoj povezanosti (Dankar i sur., 2018).

### **3. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA 3D-PRINTANJE**

Na kvalitetu 3D ispisa mogu utjecati čimbenici samog uređaja za 3D printanje, kao i svojstva materijala kojeg se želi isprintati. Prema dosadašnjim literaturnim navodima, kao najvažniji faktori u doprinosu kvaliteti 3D ispisa izdvajaju se visina, promjer te brzina mlaznice, brzina ekstruzije, reološka svojstva materijala, temperatura, udio vode u materijalu, postojanje polimorfni oblika materijala, svojstva praha te svojstva lasera.

#### *3.1. Karakteristike 3D printera*

Visina mlaznice se odnosi na udaljenost između vrha mlaznice i gornjeg sloja ispisane namirnice (Pérez i sur., 2019). Yang i sur. (2018b) su zaključili da se najbolji rezultati printanja na principu ekstruzije postižu kad je apsolutna vrijednost razlike visine, širine i duljine isprintanog proizvoda i tih vrijednosti ciljanog proizvoda minimalna. Autori su koristili 3D printer na principu ekstruzije s promjerima mlaznica od 0.8, 1.5 i 2.0 mm uz brzinu mlaznice 25 mm s<sup>-1</sup> te brzinom ekstruzije 118.689 mm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

U drugom istraživanju, gdje su kao materijal koristili limunov sok s dodatkom krumpirova škroba kako bi se postigla određena viskoznost, najprecizniji ispis takvog gela bio je postignut s promjerom mlaznice od 1 mm, brzinom ekstruzije od mm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, brzinom igle od 30 mm s<sup>-1</sup> i dodatkom škroba 15 g 100 g<sup>-1</sup> (Yang i sur., 2018a).

Hao i sur. (2010) su tijekom istraživanja printanja čokolade matematički odredili kritičnu visinu mlaznice:  $hc = \frac{V_d}{v_n * D_n}$ , gdje je hc kritična visina mlaznice (mm), V<sub>d</sub> volumen materijala

ekstrudiranog po sekundi ( $\text{mm}^3 \text{s}^{-1}$ ),  $v_n$  brzina mlaznice ( $\text{mm s}^{-1}$ ),  $D_n$  promjer mlaznice (mm). Kada je visina mlaznice bila manja od  $h_c$  previše bi čokolade bilo ekstrudirano kroz iglu te bi se ona razlijevala po nastaloj strukturi. Kad je visina mlaznice bila veća od  $h_c$ , dijelovi čokolade nisu došli do vrha strukture prije nego što bi se ponovno skrutili.

Zajedno s temperaturom, brzinom mlaznice i brzinom ekstruzije, promjer mlaznice ključni je parametar o kojem ovisi kvaliteta printanja. Promjer ima najviše utjecaja na preciznost printanja i glatkost površine printanog objekta. Primjenom malog promjera mlaznice produljuje se vrijeme printanja, ali istovremeno se postiže i veća kvaliteta i istančanost printanog objekta. S druge strane, mali promjer mlaznice zahtijeva veći pritisak za istiskivanje materijala što uzrokuje isprekidano odlaganje printanog materijala (Feng i sur., 2018). Suprotno tome, veliki promjer mlaznice ubrzava proces printanja i omogućuje kontinuirano printanje, ali može imati negativan utjecaj na kvalitetu printanog objekta (Shirazi i sur., 2015, Wang i sur., 2017). Sam odabir promjera mlaznice ovisi o materijalu koji se printa, odnosno, o njegovim svojstvima, koja određuju pritisak kojim se materijal istiskuje kroz mlaznicu (Dankar i sur., 2018). Najčešće se koristi najmanji promjer koji može jednostavno i precizno ekstrudirati materijal te isprintati objekt glatke površine i visoke rezolucije (Periard i sur., 2007).

Brzina ekstruzije i brzina mlaznice su povezani parametri te zajedno utječu na preciznost printanja i količinu materijala koji je ekstrudiran u jedinici vremena (Yang i sur., 2018a). U slučaju da je brzina ekstruzije brža u odnosu na brzinu mlaznice, „mlaz“ materijala koji izlazi iz mlaznice imat će veći polumjer od zadanoga te će linije na printanom objektu biti valovite. Nasuprot tome, kad je brzina ekstruzije znatno manja od brzine mlaznice, doći će do smanjenja tlaka i brzine protoka, što dovodi do pucanja linije (mlaza) materijala. Kako bi linije ekstrudiranog materijala bile glatke i ravne, potrebno je uskladiti ova dva parametra (Feng i sur., 2018).

Yang i suradnici (2018a) su ispitivali kako promjena parametara printera utječe na printanje gela od limuna kojemu je bio dodan škrob od krumpira po principu printanja ekstruzijom. Visina printanog sloja je bila jednaka promjeru mlaznice (1 mm) iz čega je zaključeno da promjer ne utječe na kvalitetu printanja gela od limuna, za razliku od brzine ekstruzije i brzine mlaznice. Brzinu mlaznice su testirali u rasponu od 15 do 35  $\text{mm s}^{-1}$ . Najveća brzina je uzrokovala povlačenje materijala što je rezultiralo puknućima na printanom objektu i slabijom preciznosti printanja. Kada je brzina ekstruzije iznosila 20  $\text{mm}^3 \text{s}^{-1}$  došlo je do pojave puknuća na printanom objektu, dok je brzina ekstruzije od 28  $\text{mm}^3 \text{s}^{-1}$  uzrokovala izlazak prevelike količine materijala iz mlaznice. Brzina ekstruzije koja je bila u skladu sa brzinom mlaznice iznosila je 24  $\text{mm}^3 \text{s}^{-1}$  i rezultirala je glatkom površinom i ujednačenim promjerom linija. Na kraju eksperimenta zaključeno je da su najbolji

uvjeti za printanje gela od limuna uz brzinu mlaznice od  $30 \text{ mm s}^{-1}$  i brzinu ekstruzije od  $24 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Svojstva lasera, kao što su vrsta lasera, promjer i snaga lasera, brzina skeniranja, gustoća energije lasera te laserski promjer zrake, također utječu na kvalitetu i preciznost printanja hrane SLS-om. Međudjelovanje laserske zrake i materijala odlučujući je faktor kod izrade 3D printane hrane ovim postupcima. Snaga tih odnosa ovisi o vrsti korištenog lasera, a spajanje materijala ovisi o gustoći energije lasera (Gu i sur., 2012). Primjenom veće gustoće energije lasera, koja se dobiva podešavanjem brzine skeniranja i snage lasera, dobivaju se strukture s gušćim dijelovima i većom čvrstoćom. Primjenom slabije gustoće energije lasera, konačna struktura je poroznija i lomljivija (Fred i sur., 2014).

### 3.2. Karakteristike materijala

Rezultati istraživanja pokazuju da reološka svojstva materijala također utječu na 3D ispis materijala. Viskoznost namirnice koja se printa mora biti takva da namirnica može lako teći kroz iglu printera te se istovremeno oduprijeti sili deformacije (Liu i sur., 2018c). An i sur. (2019) su istraživali kako reološka svojstva utječu na kvalitetu ispisa tri vrste biomase *Nostoc aphaeroides* (svježa masa, rehidrirana masa i rehidrirana masa s dodatkom škroba). U istraživanju su istaknuli kako je ravnoteža između elastičnosti i viskoznosti nužna za zadovoljavajući ispis. Povećanjem elastičnosti, konstrukcija ispisa je bila bolja. Hidrokoloidi i topljivi proteini se mogu, u skladu s zakonskim propisima i standardima hrane, dodavati hrani kako bi se postigla idealna reološka svojstva za 3D ispis (Liu i sur., 2017).

Chen i suradnici (2018) su proučavali kako reološka svojstva škroba utječu na njegovo printanje. U eksperimentu su korištene otopine rižinog škroba (RŠ), krumpirovog škroba (KŠ) i kukuruznog škroba (UŠ) u homogenim suspenzijama slijedećih udjela 5, 10, 15, 20, 25 i 30% (w/w). Parametri za 3D printanje u zdjelice dimenzija  $28 \times 28 \times 49 \text{ mm}$  podešeni su na slijedeće postavke: visina mlaznice 2,0 mm, promjer mlaznice 0,8 mm, brzina mlaznice  $20 \text{ mm s}^{-1}$  te brzina ekstruzije  $30 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Pokusom je utvrđeno da su sve pripremljene suspenzije posjedovale svojstva nenjutnovskih tekućina te da se njihova viskoznost povećavala zajedno s povećanjem masenog udjela. Suspenzije RŠ udjela 15-25% su, zbog povoljnih  $G'$  i  $T_y$  vrijednosti, omogućile isprint objekata glatke površine koji su mogli zadržati svoj oblik i nakon printanja. Korištenjem suspenzija viših masenih udjela, isprintani su objekti niže kvalitete zbog visoke  $T_f$ . Suspenzije UŠ masenih udjela 20-25% dale su slične rezultate, ali zbog niže mehaničke snage u usporedbi s RŠ, ovi objekti nisu uspjeli zadržati svoj oblik nakon printanja. Slično se dogodilo i sa suspenzijama KŠ masenih udjela 15-20%, pomoću kojih su se printali objekti zadovoljavajuće kvalitete, ali su se zbog niske  $T_y$

vrijednosti, raspali prije nego objekti isprintani od RŠ. Nadalje, kada se maseni udio suspenzije poveća na 30%, u slučaju UŠ, ali i KŠ, došlo je do otežane ekstruzije kroz mali promjer mlaznice zbog visoke  $T_f$  vrijednosti. U konačnici je zaključeno da bi za zadržavanje željenog oblika nakon isprinta, suspenzije škroba trebale imati povoljne  $G'$  i  $T_y$  vrijednosti. Nadalje, bitno je da suspenzije škroba imaju dovoljno nisku  $T_f$  vrijednosti kako bi mogle proći kroz odabrani promjer mlaznice.

Temperatura 3D printanja izravno utječe na reološka svojstva namirnica, tj. na njihovu viskoznost (Liu i sur., 2017). S porastom temperature viskoznost namirnica se smanjuje (Attalla i sur., 2016). Prilikom printanja čokolade, temperaturu je potrebno podesiti tako da se čokolada može ekstrudirati i učvrstiti za postojeće slojeve (Periarad i sur., 2007).

Zajedno s reološkim svojstvima, udio vode je također jedan od bitnih svojstava materijala, ključan za uspješno printanje na principu ekstruzije, ali i za printanje primjenom tekućeg vezivnog sredstva (Liu i sur., 2017). Prah koji se koristi kod ove vrste printanja ne smije sadržavati više od 6% vode (Von i sur., 2015). S druge strane, moguće je vlaženje praha kako bi se pomicanje praha koje se nije vezalo za printani objekt svelo na minimum (Hunter i sur., 2008.).

Zbog visokog udjela vode, kao i zbog visoke kvarljivosti uzrokovane okolišnim uvjetima, voće i povrće se smatra jednim od najzahtjevnijih materijala za printanje (Yang i sur., 2018). Unatoč tome, nusproizvodi zaostali nakon prerade voća i povrća sadrže snižen udio vode te visok udio zaostalih funkcionalnih sastojaka, stoga predstavljaju izvrsnu tintu za 3D printanje hrane. Printanje i iskorištavanje nusproizvoda agroindustrije moglo bi omogućiti razvoj održivog printanja hrane (Rossi i sur., 2019).

Čokolada je jedna od najčešće korištenih materijala za 3D printanje hrane zbog svoje niske temperature taljenja koja omogućuje olakšanu ekstruziju. A može li se čokoladom isprintati objekt sa samostojećim slojevima, ovisit će o kristalnim polimorfim oblicima kakao maslaca. Postoji šest polimorfnih oblika kakao maslaca i printanjem je potrebno temperirati čokoladu kako bi nastao stabilan oblik kristala koji bi osigurao najbolja svojstva teksture, najbolje topljenje i produžen rok trajanja (Liu i sur., 2019). „V ( $\beta_2$ ) oblik“ daje čokoladi sjajnu površinu i bolje karakteristike zbog čega je u proizvodnji čokoladnih proizvoda, pa tako i u 3D printanju čokolade, poželjno da kakao maslac sadrži ovaj polimorfni oblik (Mantihal i sur., 2017). „V oblik“ se postiže temperiranjem čokolade na temperaturu između 33,8 i 35°C (primarna nukleacija) ili dodatkom čvrstih centara kristalizacije „V oblika“ u otopljenu čokoladnu masu (sekundarna nukleacija). Čvrsti „V oblik“ na sebe veže otopljene masti kakao maslaca te one poprimaju isti polimorfni oblik kao centri kristalizacije. Ovaj način postizanja željenog kristalnog oblika je brži, jednostavniji, omogućava

kontrolu količine i vrste polimorfni oblika te može spriječiti povećanje viskoznosti čokoladne mase (Lanaro i sur., 2019). Ovo svojstvo materijala nije ključno samo za printanje čokolade, već i za maslac. Polimorfni oblici maslaca, zajedno sa veličinom i količinom kristala te vezama između kristala, utječu na njegovu teksturu, a samim time i na izgled, funkcionalnost te mazivost (Rønholt i sur., 2013). Smatra se da maslac ima poželjna svojstva printanja jer može zadržati svoj oblik na sobnoj temperaturi kad se i lako oblikuje (Ross i sur., 2019). Mogućnost printanja maslaca nije još dovoljno ispitana i moguće je da pritisak, koji nastaje kad materijal izlazi iz mlaznice tijekom printanja, razori veze između kristala i nepovratno naruši strukturu maslaca (Rønholt i sur., 2013).

Kod printanja hrane SLS-om i pomoću tekućeg vezivnog sredstva potrebno je obratiti pažnju na svojstva praha. Idealni prah bi se trebao „izliti“ bez nakupljanja te slobodno „teći“. Praškasti materijal ne bi trebao biti ljepljiv, kako ne bi došlo da aglomeracije čestica ili njihove adsorpcije na površinu (Diaz i sur., 2014). Veličina čestica također utječe na kvalitetu ispisa (Duan i sur., 2010). Bolja struktura i poroznost isprintanog materijala postignuta je s manjom debljinom sloja, dok se minimalna debljina sloja može odrediti pomoću najveće veličine čestice praha (Fred i sur., 2014).

#### **4. PRIMJENA ADITIVNE TEHNOLOGIJE U PROIZVODNJI FUNKCIONALNIH VOĆNIH SOKOVA**

##### *4.1. Sastav i dostupnost voća*

U voću je najzastupljenija voda, koje može biti više od 90 g 100 g<sup>-1</sup> voća, npr. dinja (90.1 g 100 g<sup>-1</sup>), breskva (90.7 g 100 g<sup>-1</sup>), jagoda (90.5 g 100 g<sup>-1</sup>) i lubenica (95.3 g 100 g<sup>-1</sup>) te manje od 80 g 100 g<sup>-1</sup> voća poput banane (76.8 g 100 g<sup>-1</sup>). Udio vode značajno utječe na viskoznost voćne paste tijekom printanja (Ricci i sur., 2019). S druge strane, zbog visokog udjela mikronutrijenata, kao što su kalij (400 mg 100 g<sup>-1</sup>) i vitamin C (85 mg 100 g<sup>-1</sup>) u kiwiju, kalcij (43 mg 100 g<sup>-1</sup>) i fosfor (70 mg 100 g<sup>-1</sup>) u šljivama, željezo (1.6 mg 100 g<sup>-1</sup>) u kupinama, vitamin B1 (0.09 mg 100 g<sup>-1</sup>) i B2 (0.09 mg 100 g<sup>-1</sup>) u šipku, vitamin B3 (0.7 mg 100 g<sup>-1</sup>) u bananama te provitamin A (0.5 mg 100 g<sup>-1</sup>) u mangu (Ricci i sur., 2019), voće je visoko poželjna namirnica za preradu. Kako je voće namirnica koja nije dostupna tijekom cijele godine, primjenom tehnologije 3D printanja mogli bi se proizvesti različiti funkcionalni proizvodi na bazi voća s produljenim rokom trajanja. Ipak, vanjski čimbenici poput klime i okolišnih uvjeta utjecat će na kvalitetu i sezonsku dostupnost voća (Ricci i sur., 2019).



## 4.2. Koraci printanja voća

Prilikom postupka printanja voćnih sokova potrebno je: definirati voćne vrste, odrediti recepturu smjese, pripremiti voćnu pastu za printanje, odrediti parametre printanja te određenim postupcima produljiti trajanje isprintane strukture (Ricci i sur., 2019).

### 4.2.1. Odabir voćnih vrsta

Na samom početku printanja 3D proizvoda, ključan je odabir voća i/ili povrća koje će se printati. Osim reoloških svojstava, važni su nutritivni sastav te senzorska svojstva sirovine kako bi konačan proizvod bio što kvalitetniji. Obzirom da se voće i povrće ne može printati u svom prirodnom obliku, prije samog printanja potrebno je pripremiti pire ili kašu od voća i/ili povrća koji će se koristiti kao tinta printera (Ricci i sur., 2019). Kako bi se pire mogao koristiti za printanje 3D objekata, on mora imati odgovarajuću viskoznost te sposobnost zadržavanja oblika i vezanja na prethodne slojeve (Godoi i sur., 2016). Pravilan odabir voća i povrća, kao i njihov udjel u pireu, omogućio bi prilagodbu 3D printane hrane određenim ciljanim skupinama potrošača (Ricci i sur., 2019).

3D printanje personalizirane hrane moglo bi se koristiti za proizvodnju zdravih i nutritivno bogatih grickalica za djecu (Dankar i sur., 2018). Ova ideja je motivirala Derossija i suradnike (2018) da pomoću 3D printera kreiraju proizvod na bazi voća za djecu i adolescente. Proizvod je osmišljen kako bi se povećao unos vitamina D, željeza i kalcija, a sastojao se od banana, gljiva, bijelog graha i nemasnog mlijeka u prahu. Smjesa namirnica se pasirala i nakon toga printala kako bi proizvod imao zanimljiv i djeci privlačan izgled. Gotovi proizvod je zadovoljavao 5-10% dnevnih energetske potrebe djeteta u dobi od 3 do 10 godina. Povećanjem udjela jedne namirnice u proizvodu povećao bi se i udjel pripadajućeg nutrijenta te bi se proizvod mogao u potpunosti prilagoditi potrebama potrošača. Korištenjem 3D printanja u ove svrhe osigurala bi se nutritivno bogatija prehrana djece i adolescenata što bi moglo pozitivno utjecati na njihovo zdravlje u (Derossi i sur., 2018).

### 4.2.2. Proizvodnja

Nakon odabira i miješanja voća, ono se mora homogenizirati u kašastu smjesu (Ricci i sur., 2019). U mnogim slučajevima se homogenizacijom ili pasiranjem dobije pasta (kaša) s manjom veličinom čestica, koja tako lakše može proći kroz mlaznicu (Severini i sur., 2018).

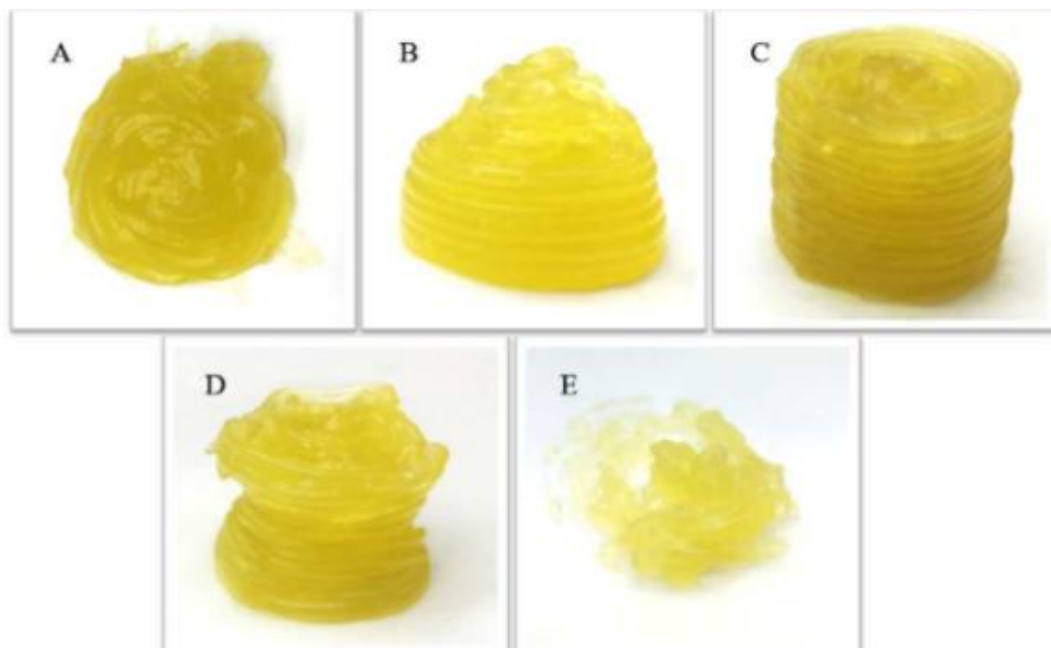
Također, proces printanja možemo unaprijediti tako da smanjimo udio vode. Udio vode nije poželjno smanjivati sušenjem jer može doći do narušavanja nutritivne i senzorske kvalitete voćne

paste, stoga je poželjno udio vode smanjiti separatorom koji odvaja tekuću (sok) i čvrstu fazu (pulpu). Sok se potom može dodati u pulpu u odgovarajućem udjelu (Severini i sur., 2018). Udio se može podesiti dodavanjem hidrokoloida, koji mogu djelovati kao zgušnjivači ili za stvaranje stabilnog gela (Burey i sur., 2008; Morell i sur., 2014). Hidrokoloidi koji se dodaju u prehrambenoj industriji su agar, alginati, karagenan guma, derivati celuloze, gelan guma, ksantan guma, želatina, mikrokristalna celuloza, škrob, pektin i gume iz sjemenka (Ricci i sur., 2019).

Pektin se može dodavati voćnim pastama kako bi se postigla željena viskoznost. On se dobiva ekstrakcijom iz kore jabuke i agruma (Ricci i sur., 2019; Putnik i sur., 2017b). Vancauwenberghe i sur. (2015, 2017) su koristili otopinu pektina za pripremu bio-tinti, gdje se 11%-tna otopina pektina dodavala voćnoj pasti na bazi banane koja se printala u obliku kockica za prehranu djece.

Krumpirov škrob se do sada pokazao kao najbolji zgušnjivač za 3D printanje zbog dobrog kapaciteta zadržavanja vode, transparentnosti i otpornosti na kvarenje (Ricci i sur., 2019). Liu i sur. (2018b) su pire krumpiru dodavali različite koncentracije škroba (0%, 1%, 2% i 4%) te određivali koji uzorak je bio najkvalitetnije isprintan. Pire i škrob su se kuhali na 97 °C tijekom 20 min, ohladili i čuvali na 4 °C jedan dan. Uzorak s 2% škroba imao je zadovoljavajuću kvalitetu i mogućnost ispisa, glatki oblik, dobru rezoluciju te je imao sposobnost duljeg zadržavanja strukture.

U ranije spomenutom istraživanju Yanga i sur. (2018a), proučavano je kako se reološka i mehanička svojstva soka od limuna mijenjaju s dodatkom različitih masenih udjela krumpirova škroba (10, 12.5, 15, 17.5 i 20 g 100 g<sup>-1</sup>) (Slika 2). Smjesa je kuhana na 86 °C tijekom 20 min te je ostavljena na sobnoj temperaturi da se postigne određena viskoznost i stabilnost.



**Slika 2.** Isprintani sok od limuna s različitim dodatcima krumpirova škroba (A=10 g 100 g<sup>-1</sup>, B=12.5 g 100 g<sup>-1</sup>, C=15 g 100 g<sup>-1</sup>, D=17.5 g 100 g<sup>-1</sup>, E=20 g 100 g<sup>-1</sup>) (Yang i sur., 2018a).

Najbolja kvaliteta ispisa je postignuta s dodatkom 15 g škroba u 100 g voća. Struktura je bila najgladja, imala najveće podudaranje s originalnim dizajnom te nije došlo do deformacije (Yang i sur., 2018a).

Zbog sprječavanja posmeđivanja, u voćnu pastu je poželjno dodati spojeve koji usporavaju tu reakciju. To su askorbinska i limunska kiselina koje se prirodno nalaze u agrumima. Također se mogu koristiti kuhinjska sol, kalcijev klorid, etanol, L-cistein, etilenendiamintetraoctena kiselina (EDTA) te kalcijev-askorbat (Garcia i Barret, 2002; Putnik i sur., 2016; Barba i sur., 2017;). Derossi i sur. (2018) su u voćnu pastu za 3D printanje dodavali limunski sok (2.1%) i askorbinsku kiselinu (0.35%) kako bi spriječili posmeđivanje smjese.

#### 4.2.3. Konzerviranje isprintane strukture

U današnje vrijeme potrošači zahtijevaju minimalno obrađene, visoko kvalitetne prehrambene proizvode svježeg okusa i izgleda, koji su spremni za konzumaciju. 3D printana hrana od voća i povrća zadovoljava ove kriterije, ali to ujedno znači da ima kratak rok trajanja. Kako bi rok trajanja ove hrane bio duži, bitno je da se svi dijelovi 3D printera koji dolaze u kontakt sa pireom od voća i povrća (mlaznica, spremnik, ekstruder i cijev) redovito dezinficiraju, što bi smanjilo rast mikroorganizama (Ricci i sur., 2019, Severini i sur., 2018). Kako bi se povećala trajnost ovih proizvoda, bitna je i pravilna obrada voća i povrća prije 3D printanja. Ovo uključuje pranje sirovog voća i povrća u kloriranoj vodi, dezinfekciju strojeva za rezanje, održavanje niske

temperature tijekom izrade pirea i tijekom njegova skladištenja (Derossi i sur., 2018, Severini i sur., 2018). Još jedan način kojim se može produžiti rok trajanja 3D printane hrane od voća i povrća je pred-obrađivanje s mikrovalovima i UV svjetlom (Ricci i sur., 2019). Nadalje, na stabilnost tijekom skladištenja utječe vrsta ambalažnog materijala, sastav atmosfere i temperatura koji se mogu prilagoditi namirnici i na taj način produžiti njenu trajnost (Severini i sur., 2018).

#### *4.3. Primjeri printanja funkcionalnih proizvoda na bazi voća*

Severini i sur. (2018) su u svom istraživanju printali smoothie sokove, tj. homogeniziranu mješavinu voća, povrća i po potrebi mlijeka ili vode. Smoothiji se zbog svog sastava mogu smatrati „superhranom“ (Medina, 2011). U istraživanju su promatrali kako brzina printanja i protok utječu na izgled isprintane strukture, je li konačna struktura senzorski i mikrobiološki prihvatljiva te je li došlo do njene promjene tijekom skladištenja. Smoothie se sastojao od mrkve (36.5%), kruške (45%), kiwija (7%), raab listova brokule (10%) i avokada (1.5%). Nakon miješanja sastojka, dio tekućine se odvojio pomoću sokovnika, kako bi se podesio udio vode. Smoothie se potom homogenizirao i dodatno usitnio, a 1% ribljeg kolagena je dodano smoothieu kako bi se podesila viskoznost. Smoothie je printan uz brzine printanja  $11.2 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $16.2 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $21.2 \text{ mm s}^{-1}$  te protoke 71.4%, 101.4% i 131.4%. Nakon printanja uzorak je čuvan na zraku (20% kisika i 80% dušika) i modificiranoj atmosferi (5% kisika i 95% dušika) te analiziran nakon 0, 3, 6 i 8 dana skladištenja. Povećanjem protoka, pri bilo kojoj brzini printanja, povećala se masa isprintane strukture za 1.5 - 3.5 g. Kod protoka od 71.4% primijećeno je značajno odstupanje dobivene strukture od virtualnog modela, dok su kod protoka od 101.4% i 131.4% dobivene strukture morfološki slične virtualnoj strukturi. Primjenom protoka od 71.4% nedovoljno smoothieja se ekstrudiralo kroz mlaznicu. Također, cijela sredina strukture se urušila pod težinom gornjih dijelova. S protokom od 101.4% ispisani slojevi su bili homogeniji, no kod nekih manjih križanja slojeva zapažene su manje nepravilnosti. S najvećim protokom, od 131.4%, došlo je do značajnog narušavanja strukture, jer su gornji slojevi narušili stabilnost donjih slojeva. Nakon printanja, antioksidacijski kapacitet je bio  $10.91 \pm 1.24 \text{ mg Trolox } 100 \text{ g}^{-1}$ , a ukupni fenoli  $18.8 \pm 2.72 \text{ mg GAE } 100 \text{ g}^{-1}$ , dok je nakon 8 dana skladištenja antioksidacijski kapacitet bio  $7.78 \pm 1.34 \text{ mg Trolox } 100 \text{ g}^{-1}$ , a ukupni fenoli  $10.5 \pm 3.12 \text{ mg GAE } 100 \text{ g}^{-1}$ . Nije zapažena razlika u antioksidacijskom kapacitetu, kao ni udjelu ukupnih fenola između uzoraka čuvanih u zraku i modificiranoj atmosferi. Nakon 8 dana došlo je do smanjenja koncentracije psihrofilnih bakterija, dok se koncentracija mezofilnih bakterija i plijesni nije značajno promijenila. Iako su svi uzorci oprani prije pokusa, moguće je da je došlo do kontaminacije zbog nedovoljne sanitacije printera. 3D isprintani smoothie je ispitanicima bio senzorski privlačniji ( $4.60 \pm 0.74$ ), nego običan neprintani smoothie ( $3.37 \pm 1.10$ ). Time je potvrđena hipoteza da se 3D printanjem hrane može poboljšati vizualni doživljaj hrane.

Azam i suradnici (2018) su ispitivali kako različite vrste gume (guar, ksantan, karagenan i arabika) i škrob utječu na printanje koncentrata naranče obogaćenog vitaminom D. Za pripremu uzoraka, 100 g koncentrata od naranče pomiješalo se s 15 g škroba i 1 g gume. Dobivena smjesa kuhala se na pari te je, nakon hlađenja, u nju dodan 1 mL vitamina D. Mjerenjem reoloških svojstava uočeno je da je u svim uzorcima, osim onog sa gumom arabikom (GA), došlo do povećanja viskoznosti. U uzorku s GA je došlo do smanjenja viskoznosti, dok je guar guma (GG) uzrokovala najveće povećanje viskoznosti. Povećanje viskoznosti je nužno kako bi printani 3D objekt mogao zadržati svoj oblik nakon printanja. Nadalje, dodatkom guma povećala se količina vodikovih veza te je struktura koncentrata postala čvršća tj. nastao je gel. Svim uzorcima je vrijednost tan $\delta$  bila manja od 1 zbog čega su svi uzorci imali nisku fluidnost i svojstva krutine. Najbolje rezultate printanja imao je uzorak sa karagenan gumom (KG). Naime, korištenjem uzorka s KG, nastali su objekti najbliži zadanom modelu. Uz to, printani objekti su imali jako glatku površinu i najbolje su zadržali svoj oblik nakon printanja. 3D printanjem uzoraka sa GG nastali su objekti nepravilnog oblika i grube površine. Nadalje, GG je imala najveću vrijednost tan $\delta$  što znači da je imala svojstva najbliža tekućini te zbog toga objekti nisu mogli zadržati svoj oblik. Objekti nastali od uzoraka s GA su, zbog dobre povezanosti GA i škroba, imali glatku površinu, ali zbog niske viskoznosti također nisu mogli zadržati svoj oblik. Slično kao i kod GG, objekti nastali printanjem uzoraka sa ksantan gumom (SA) imali su nepravilnu teksturu što je posljedica bubrenja SA u vodi. Dodatak gume u viskozne voćne proizvode omogućava njihovo printanje i znatno povećava primjenu 3D printera. Ovim radom je dokazano da je moguće printati obogaćene voćne koncentrate ili funkcionalne sokove u neobične oblike prilagođene potrošačima.

## 5. ZAKLJUČCI

- Funkcionalni voćni sok se može proizvesti dodatkom antioksidanasa, prebiotika, probiotika, višestrukonezasićenih masnih kiselina, fitosterola i drugih funkcionalnih dodataka u izvorni voćni sok.
- Zadnjih godina je sve popularnija primjena aditivne tehnologije za izradu 3D struktura od raznih prehrambenih sirovina i/ili nusproizvoda prehrambene industrije, stoga ova tehnologija sve više zaokuplja interes industrije kako bi se razvijali prehrambeni proizvodi prema individualnim i sve zahtjevnijim potrebama potrošača.
- Najčešće korištena metoda 3D printanja hrane je printanje na principu ekstruzije, dok je u počecima najkorištenija metoda bila printanje na principu tintnih pisača.
- Na 3D printanje hrane utječu karakteristike printera (npr. visina, promjer i brzina mlaznice, brzina ekstruzije) i svojstva materijala (npr. reološka svojstva materijala, temperatura, udio

vode u materijalu) koji se želi isprintati. Optimiranjem svih parametara je moguće značajno unaprijediti sam proces 3D printanja te sastav i izgled konačne strukture.

- Detaljnim pregledom literature je utvrđeno da nema dovoljno istraživanja s tematikom printanja funkcionalnih voćnih sokova. Dosadašnji rezultati znanstvenih radova upućuju da je 3D printanje funkcionalnih voćnih sokova moguće je uz dodatak optimalnog udjela odgovarajućih zgušnjavala (na bazi pektina, guma, i dr.) i sredstava protiv posmeđivanja (limunska kiselina, askorbinska kiselina i dr.) formirati u željeni oblik prema računalnom modelu. 3D printani voćni sokovi su senzorski prihvatljivi potrošačima, no poseban fokus je potrebno usmjeriti na mikrobiološku sigurnost ovakvih proizvoda, obzirom istraživanja ukazuju da je zdravstvena ispravnost ovakvih proizvoda tijekom skladištenja još uvijek kritični parametar kvalitete.

## 6. LITERATURA

A.I. Committee, ASTM International Committee F42 - Additive Manufacturing Technologies, ASTM F2792-12 Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2009.

Alemaný-Costa L., González-Larena M., García-Llata G., Alegría A., Barberá R., Sánchez-Siles L.M., Lagarda M.J. (2012) Sterol stability in functional fruit beverages enriched with different plant sterol sources. *Food Research International* **48**: 265 – 270.

An Y., Zhang M., Godoi F.C., Zhong Z. (2019) Investigation on characteristics of 3D printing using *Nostoc aphaeroides* biomass. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **99(2)**: 639 - 646

Assmann G., Buono P., Daniele A., Della Valle E., Farinara E., Ferns G., Krogh V., Kromhout D., Masana L., Merino J., Misciagna G., Panico S., Riccardi G., Rivellese A.A., Rozza F., Salvatore F., Salvatore V., Stranges S., Trevisan M., Trimarco B., Vetrani C. (2014) Functional foods and cardiometabolic diseases. *Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases* **24**: 1272 – 3000.

Attalla R., Ling C., Selvaganapathy P. (2016) Fabrication and characterization of gels with integrated channels using 3D printing with microfluidic nozzle for tissue engineering applications. *Biomedical Microdevices* **18(1)**: 17.

Azam R. S. M., Zhang M., Bhandari B., Yang, C. (2018) Effect of different gums on features of 3D printed object based on vitamin-D enriched orange concentrate. *Food Biophysics* **13(3)**: 250 – 262.

Barba F.J., Putnik P., Bursać Kovačević D., Poojary M., Roohinejad S., 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.

Bardwaj R.L., Nandal U. (2015) Nutraceuticals and Functional Foods: Chemistry And Health Promoting Properties Of Fruits And Beverages Involved In Prevention Of Chronic Diseases U: Nutritional value, functional properties and industrial applications of fruit juice, 1.izd., Jayaprakasha G. K., Patil B. S., ur., EOLSS Publications, str. 87 – 209.

Burey P., Bhandari B., Howes T., Gidley M. (2008) Hydrocolloid gel particles: formation, characterization, and application. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **48**: 361 - 377.

Bursać Kovačević D., Putnik P., Dragović-Uzelac V., Pedisić S., Režek Jambrak A., Herceg Z. (2015) Effects of cold atmospheric gas phase plasma on anthocyanins and color in pomegranate juice. *Food Chemistry* **190**: 317 – 323.

Bursać Kovačević D., Bilobrk J., Buntić B., Bosiljkov T., Karlović S., Rocchetti G., Lucini L., Barba F.J., Lorenzo J.M., Putnik P. (2019) High power ultrasound altered the polyphenolic content and antioxidant capacity in cloudy apple juice during storage. *Journal of Food Processing and Preservation* **43(8)**: e14023.

Bursać Kovačević D., Brdar D., Fabečić P., Barba F.J., Lorenzo J.M., Putnik P. (2020) Strategies to Achieve a Healthy and Balanced Diet: Fruits and Vegetables as a Natural Source of Bioactive Compounds. In: *Agri-Food Industry Strategies for Healthy Diets and Sustainability*. 1. izd., Barba F.J., Putnik P., Bursać Kovačević D., ur., Academic Press, str. 51-88.

CandyFab (2009) The CandyFab project <<https://candyfab.org/>> Pristupljeno 25.5.2020

Carocho M., Morales P., Ferreira I.C.F.R. (2018) Antioxidants: reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives. *Trends in Food Science & Technology* **71**: 107 – 120.

Champagne C.P., Gomes da Cruz A., Daga M. (2018) Strategies to improve the functionality of probiotics in supplements and foods. *Current Nutrition & Food Science* **22**: 160 – 166.

Chen H., Xie F., Chen L., Zheng B. (2018) Effect of rheological properties of potato, rice and corn starches on their hot-extrusion 3D printing behaviors. *Journal of Food Engineering* **244**: 150 – 158.

Cömert E.D., Gökmen V. (2018) Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century. *Food Research International* **105**: 76 – 93.

- Dankar I., Haddarah A., Omar F.E.L., Sepulcre F., Pujolà M. (2018) 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration. *Trends in Food Science & Technology* **75**: 231 – 242.
- Davide S., Xavier T. (2015) Review of 3D food printing. Core. <<https://core.ac.uk/reader/39016190>> Pristupljeno 9.6.2020.
- Derossi A., Caporizzi R., Azzollini D., Severini C. (2018) Application of 3D printing for customized food: A case on the development of a fruit-based snack for children. *Journal of Food Engineering* **220**: 65 - 75.
- Dias C.O., de Almeida J.D.S.O., Pinto S.S., de Oliveira Santana F.C., Verruckt S., Müller C.M.O., Prudêncio E.S., Amboni R.D.D.M.C. (2018) Development and physico-chemical characterization of microencapsulated bifidobacteria in passion fruit juice: A functional non-dairy product for probiotic delivery. *Food Bioscience* **24**: 26 – 36.
- Diaz J.V., Van B.K.J.C., Noort M.W.J., Henket J., Brier P. (2014) Method for the production of edible objects using sls and food products. Google patents. <<https://patents.google.com/patent/WO2014193226A1/en>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.
- Dohrmann D.D., Putnik P., Bursać Kovačević D., Simal-Gandara J., Lorenzo J.M., Barba F.J. (2019) Japanese, Mediterranean and Argentinean diets and their potential roles in neurodegenerative diseases. *Food Research International* **120**: 464 - 477.
- Duan B., Wang M., Zhou W.Y., Cheung W.L., Li Z.Y., Lu W.W. (2010) Three-dimensional nanocomposite scaffolds fabricated via selective laser sintering for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia* **6**: 4495 – 4500.
- Eratte D., Dowling K., Barrow C., Adhikari B. (2017) Recent advances in the microencapsulation of omega-3 oil and probiotic bacteria through complex coacervation: A review. *Trends in Food Science & Technology* **71**: 121 - 131.
- Feng C., Zhang M., Bhandari B. (2018) Materials properties of printable edible inks and printing parameters optimization during 3D printing: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **59(19)**: 1 - 25
- Fidelis M., Santos J., Escher G., Carmo M., Azevedo L., Silva M., Putnik P., Granato D. (2018) In vitro antioxidant and antihypertensive compounds from camu-camu (*Myrciaria dubia* McVaugh, *Myrtaceae*) seed coat: A multivariate structure-activity study. *Food and Chemical Toxicology*. **120**: 479 - 490.



- Fidelis M., de Moura C., Kabbas Junior T., Pap N., Mattila P., Mäkinen, S., Putnik P., Bursać Kovačević D., Tian Y., Yang B., Granato D. (2019) Fruit seeds as sources of bioactive compounds: sustainable production of high value-added ingredients from by-products within circular economy. *Molecules* **24**: DOI:10.3390/molecules24213854
- Filannino P., Azzi L., Cavoski I., Vincentini O., Rizzello C. G., Gobetti M., Di Cagano R. (2013) Exploitation of the health-promoting and sensory properties of organic pomegranate (*Punica granatum L.*) juice through lactic acid fermentation. *The International Journal of Food Microbiology* **163**: 184 – 192.
- Fred L.A., Lohregel A., Neubert V., Camila F.H., Czelusniak T., (2014) Selective laser sintering of Mo-CuNi composite to be used as ED electrode. *Rapid Prototyping Journal* **20**: 59 – 68.
- Gabrić D., Barba F., Roohinejad S., Mohammad S., Gharibzahedi T., Radojčin M., Putnik P., Bursać Kovačević D. (2017) Pulsed electric fields as an alternative to thermal processing for preservation of nutritive and physicochemical properties of beverages: A review. *Journal of Food Process Engineering* **41(1)**: e12638.
- Gandomi, H., Abbaszadeh, S., Misaghi, A., Bokaie, S., Noori, N. (2016) Effect of chitosan-alginate encapsulation with inulin on survival of *Lactobacillus rhamnosus GG* during apple juice storage and under simulated gastrointestinal conditions. *LWT - Food Science and Technology* **69**: 365 – 371.
- Garcia E., Barrett D. (2002) Preservative Treatments for Fresh-Cut Fruits and Vegetables. University of California, Davis. <<http://www.fruitandvegetable.ucdavis.edu/files/217061.pdf>> Pristupljeno 17. lipnja 2020.
- García-Alonso, F.J., Jorge-Vidal, V., Ros, G. (2012) Effect of consumption of tomato juice enriched with n-3 polyunsaturated fatty acids on the lipid profile, antioxidant biomarker status, and cardiovascular disease risk in healthy women. *European Journal of Nutrition* **51**: 415 – 424.
- Gibson G.R., Hutkins R., Sanders M.E., Prescott S.L., Reimer R.A., Salminen S.J., Scott K., Stanton C., Swanson K.S., Cani P.D., Verbeke K., Reid G. (2017) Expert consensus document: the International Scientific Association for Probiotics And Prebiotics (ISAPP) consensus statement on the definition and scope of prebiotics. *Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology* **14(8)**: 491 – 502.
- Godoi F., Prakash S., Bhandari B. (2016) 3D printing technologies applied for food design: status and prospects. *Journal of Food Engineering* **179**: 44 - 54.

Granato D., Nunes D.S., Barba F.J. (2017) An integrated strategy between food chemistry, biology, nutrition, pharmacology, and statistics in the development of functional foods: a proposal. *Trends in Food Science & Technology* **62**: 13 – 22.

Granato D., Putnik P., Bursać Kovačević D., Santos J.S., de Araújo Calado V.M., Rocha R.S., Cruz A.G., Jarvis B., Rodionova O.Y., Pomerantsev A. (2018) Trends in chemometrics: food authentication, microbiology, and effects of processing. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **17**: 663 - 677.

Granato D., Barba F.J., Bursać Kovačević D., Lorenzo J.M., Cruz A.G., Putnik P. (2020) Functional foods: product development, technological trends, efficacy testing, and safety. *The Annual Review of Food Science and Technology* **11**: 93 – 118.

González-Larena M., Cilla A., García-Llatas G., Barberá R., Lagarda M.J. (2012) Plant sterols and antioxidant parameters in enriched beverages: storage stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **60(18)**: 4725 – 4734.

Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. (2012) Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms. *International Materials Reviews* **57**: 133 – 164.

Halliwell B., Gutteridge J.M.C. (2015) Free Radicals in Biology and Medicine U: Antioxidant defenses synthesized in vivo, 5.izd., Halliwell B., Gutteridge J.M.C, ur., Oxford University Press, str. 77 – 152.

Hao L., Mellor S., Seaman O., Henderson J., Sewell N., Sloan M. (2010) Material characterisation and process development for chocolate additive layer manufacturing. *Virtual and Physical Prototyping* **5**: 57 – 64.

Hasseln K.W. (2013) Apparatus and method for producing a three-dimensional food product. Free patents. <<http://www.freepatentsonline.com/y2013/0034633.html>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Hasseln K.W., Hasseln E.M., Williams D.X. (2014) Apparatus and method for producing a three-dimensional food product. Google patents <<https://patents.google.com/patent/US20140154378A1/en>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

He C., Zhang M., Guo C. (2020) 4D printing of mashed potato/purple sweet potato puree with spontaneous color change. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **59**: 102250.

Hill C., Guarner F., Reid G., Gibson G.R, Merenstein D.J., Pot B., Morelli L., Berni Canani R., Flint H.J., Salminen S., Calder P.C., Sanders M.E. (2014) The International Scientific Association for

Probiotics and Prebiotics consensus statement on the scope and appropriate use of the term probiotic. *Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology* **11**: 506 – 514.

Hunter S.D., Kasperchik V.P., Nielsen J.A., Collins D.C., Cruz-Uribe T. (2008) Fabricating a three-dimensional object. Google patents <<https://patents.google.com/patent/US20060071367A1/en?q=Fabricating+a+three-dimensional+object&inventor=Kasperchik&assignee=Cruz-Uribe>> Pristupljeno 4. lipnja 2020.

Irvin, D. (2013) 3D printed food system for long duration space missions. Sbir Str <<https://www.sbir.gov/sbirsearch/detail/411892>> Pristupljeno 26. svibnja 2020.

Khezri S., Mahmoudi R., Dehghan P. (2018) Fig juice fortified with inulin and *Lactobacillus delbrueckii*: a promising functional food. *Applied Food Biotechnology* **5(2)**: 97 – 106.

Kostelac D., Putnik P., Markov K., Frece J., Bursać Kovačević D. (2020) Effects of electrotechnologies on enzymes in foods and food model systems. *Current opinion in food science* **31**: 47 - 56.

Koubaa, M., Barba, F.J., Bursać-Kovačević, D., Putnik, P., Santos, M.D., Queirós, R.P., Moreira, S.A., Inácio, R.S., Fidalgo, L.G., Saraiva, J.A. (2018) Pulsed Electric Field Processing of Fruit Juices. U: *Fruit Juices*, 1.izd., Izdavač: Academic Press, Urednici: Gaurav Rajauria, Brijesh Tiwari, str. 437 - 449.

Kruth J.P., Levy G., Klocke F., Childs T. H. C. (2007) Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *CIRP Annals* **56(2)**: 730 – 759.

Lachowicz S., Oszmiański J. (2018) The influence of addition of cranberrybush juice to pear juice on chemical composition and antioxidant properties. *Journal of Food Science Technology* **55**: 3399 – 3407.

Lai W.H., Cheng C.I. (2008) Manufacturing method of three-dimensional food by rapid prototyping. Google patents <<https://patents.google.com/patent/US20080260918A1/en>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Lanaro M., Dessele M.R., Woodruff M.A. (2019) Fundamentals of 3D food printing and applications U: *3D printing chocolate: Properties of formulations for extrusion, sintering, binding and ink jetting*, 1.izd., Godoi F.C., Bhandari B.R., Prakash S., Zhang M., Academic Press, str. 152 - 158.

Lin C. (2015) 3D Food Printing: A Taste of the Future. *Journal of Food Science Education* **14(3)**: 86 – 87.

Lipton J. I., Arnold D., Nigl F., Lopez N., Cohen D., Norén N., Lipson H. (2010) Multi-material food printing with complex internal structure suitable for conventional post-processing Sff symposium.

<<https://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2010/2010-68-Lipton.pdf>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Lipton J. I., Cutler M., Nigl F., Cohen D., Lipson H. (2015) Additive manufacturing for the food industry. *Trends in Food Science & Technology* **43(1)**: 114 – 123.

Liu Z., Zhang M., Bhandari B., Wang Y. (2017) 3D printing: Printing precision and application in food sector. *Trends in Food Science & Technology* **69**: 83 - 94.

Liu Z., Zhang M., Bhandari B., Yang C. (2018a) Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing. *Journal of Food Engineering* **220**: 76 - 82.

Liu Z., Zhang M., Bhandari B. (2018b) Effect of gums on the rheological, microstructural and extrusion printing characteristics of mashed potatoes. *International Journal of Biological Macromolecules* **117**: 1179 – 1187.

Liu Z., Bhandari B., Prakash S., Mantihal S., Zhang M. (2018c) Linking rheology and printability of a multicomponent gel system of carrageenan-xanthan-starch in extrusion based additive manufacturing. *Food Hydrocolloids* **87**: 413 - 424.

Liu Z., Zhang M. (2019) Fundamentals of 3D food printing and applications U: 3D food printing technologies and factors affecting printing precision, 1.izd., Godoi F.C., Bhandari B.R., Prakash S., Zhang M., Academic Press, str. 6 - 290.

Lorenzo J.M., Munekata P.E., Putnik P., Bursać Kovačević D., Muchenje V., Barba F.J. (2018) Sources, Chemistry and Biological Potential of Ellagitannins and Ellagic Acid Derivatives. U: Studies in Natural Product Chemistry, Atta-ur-Rahman., ur., Elsevier, str. 189 - 221.

Lorenzo J.M., Putnik P., Bursać Kovačević D., Petrović, M., Munekata P.E., Gómez B., Marszałek K., Roohinejad S., Barba F.J. (2019) Silymarin Compounds: Chemistry, Innovative Extraction Techniques and Synthesis. U: Studies in Natural Products Chemistry, 1.izd., Atta-ur-Rahman., ur., Elsevier, str. 111 - 130.

Mandery K. (2010) Method, formulas and product for biocidal treatment of a cooling lubricant. Google patents

<<https://patents.google.com/patent/WO2010121606A2/en?q=method+formulas+product+biocidal+treatment+cooling+lubricant&oq=method+formulas+and+product+for+biocidal+treatment+of+a+cooling+lubricant>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Mantihal S., Prakash S., Godoi F.C., Bhandari B. (2017) Optimization of chocolate 3D printing by correlating thermal and flow properties with 3D structure modeling. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **44**: 21 – 29.

Martí, N., Mena P., Cánovas J., Micol V., Saura D. (2009) Vitamin C and the role of citrus juices as functional food. *Natural product communications* **4**: 677 - 700.

Medina M.B. (2011) Determination of the total phenolics in juice and superfruits by a novel chemical method. *Journal of Functional Foods* **3**: 79 - 87.

Mokhtari S., Jafari S.M., Khomeiri M. (2019) Survival of encapsulated probiotics in pasteurized grape juice and evaluation of their properties during storage. *Food Science and Technology International* **25**: 120 – 129.

Monteiro S., Albertina Y., Lisboa H., Pasquali M. (2020) Production of probiotic passion fruit (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg.) drink using *Lactobacillus reuteri* and microencapsulation via spray drying. *Foods* **9(3)**: 335.

Montesano D., Rocchetti G., Putnik P., Lucini L. (2018) Bioactive profile of pumpkin: An overview on terpenoids and their health-promoting properties. *Current Nutrition & Food Science* **22**: 81 - 87.

Moreau R.A., Nyström L., Whitaker B.D., Winkler-Moser J.K., Baer D.J., Gebauer S.G., Hicks K.B. (2018) Phytosterols and their derivatives: structural diversity, distribution, metabolism, analysis, and health-promoting uses. *Progress in Lipid Research* **70**: 35 – 61.

Morell P., Fiszman S., Varela P., Hernando I. (2014) Hydrocolloids for enhancing satiety: relating oral digestion to rheology, structure and sensory perception. *Food Hydrocolloids* **41**: 343 - 353.

Musina O., Putnik, P., Koubaa M., Barba F.J., Greiner R., Granato D., Roohinejad S. (2017) Application of modern computer algebra systems in food formulations and development : A case study. *Trends in food science & technology* **64**: 48 - 59

Noort M.W.J., Diaz J.V., Van B.K.J.C., Renzetti S., Henket J., Hoppenbrouwers M.B. (2016) Method for the production of an edible object using sls. Patent scope. <<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2016085344>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Olivares A., Soto C., Caballero E., Altamirano C. (2019) Survival of microencapsulated *Lactobacillus casei* (prepared by vibration technology) in fruit juice during cold storage. *Electron. The Journal of Biotechnology* **42**: 42 – 48.

Renes E., Ladero V., Tornadijo M.E., Fresno J.M. (2019) Production of sheep milk cheese with high  $\gamma$ -aminobutyric acid and ornithine concentration and with reduced biogenic amines level using autochthonous lactic acid bacteria strains. *Food Microbiology* **78**: 1 - 10.

- Ricci I., Derossi A., Severini C. (2019) Fundamentals of 3D food printing and applications U: 3D printed food from fruits and vegetables, 1.izd., Godoi F.C., Bhandari B.R., Prakash S., Zhang M., Academic Press, str. 119 - 143.
- Ross M.M., Kelly A.L., Crowley S.V. (2019) Fundamentals of 3D food printing and applications U: Potential applications of dairy products, ingredients and formulations in 3D printing, 1.izd., Godoi F.C., Bhandari B.R., Prakash S., Zhang M., Academic Press, str. 181 - 186.
- Rønholt S., Mortensen K., Knudsen J.C. (2013) The effective factors on the structure of butter and other milk fat-based products. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **12**: 468 - 482.
- Pellegrini N., Vitaglione P., Granato D., Fogliano V. (2019) Twenty-five years of total antioxidant capacity measurement of foods and biological fluids: merits and limitations. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2019: 1 - 15. DOI: 10.1002/jsfa.9550
- Pérez B., Nykvist H., Brøgger A., Larsen M., Falkeborg M. (2019) Impact of macronutrients printability and 3D-printer parameters on 3D-food printing: A review. *Food Chemistry* **287**: 249 - 257.
- Periard D., Schaal N., Schaal M., Malone E., Lipson H., (2007) Printing food. In: Proceedings of the 18th solid freeform fabrication symposium, Austin TX. Citeseer, str. 564 – 574.
- Pontonio E., Montemurro M., Pinto D., Marzani B., Trani A., Ferrara G., Mazzeo A., Gobbetti M., Rizzello C.G. (2019) Lactic acid fermentation of pomegranate juice as a tool to improve antioxidant activity. *Frontiers in Microbiology* **10**: 1550.
- Priyadarshini A. (2018) Fruit juices - extraction, composition, quality and analysis. U:Market Dimensions of the fruit juice industry, 1.izd., Rajauria G., Tiwari B.K., ur., Academic Press, str. 15 - 31.
- Putnik P., Bursać Kovačević D., Herceg K., Pavkov I., Zorić Z., Levaj B. (2016) Effects of modified atmosphere, anti-browning treatments and ultrasound on the polyphenolic stability, antioxidant capacity and microbial growth in fresh-cut apples. *Journal of Food Process Engineering* **40(5)**: 1 – 12.
- Putnik P., Bursać Kovačević D., Herceg K., Levaj B. (2017a) Influence of antibrowning solutions, air exposure, and ultrasound on color changes in fresh-cut apples during storage. *Journal of Food Processing and Preservation* **41(6)**: 1 - 12.
- Putnik P., Barba F.J., Gabrić D., Shpigelman A., Cravotto G., Bursać Kovačević D. (2017b) An Integrated Approach to Mandarin Processing: Food Safety and Nutritional Quality, Consumer

Preference, and Nutrient Bioaccessibility. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **16**: 1345 - 1358.

Putnik P., Gabrić D., Roohinejad S., Barba F.J., Granato D., Lorenzo J.M., Bursać Kovačević D. (2019a) Bioavailability and food production of organosulfur compounds from edible *Allium* species. U: Innovative Thermal and Non-Thermal Processing, Bioaccessibility and Bioavailability of Nutrients and Bioactive Compounds. Barba, F.J., Saraiva, J.M.A., Cravotto, G., Lorenzo, J.M., ur., Elsevier, str. 293 - 308.

Putnik P., Gabrić D., Roohinejad S., Barba F.J., Granato D., Mallikarjuna K., Lorenzo J.M., Bursać Kovačević D. (2019b). An overview of organosulfur compounds from *Allium* spp.: From processing and preservation to evaluation of their bioavailability, antimicrobial, and anti-inflammatory properties. *Food Chemistry* **276**: 680 - 691.

Putnik P., Bezuk I., Barba F.J., Lorenzo J.M., Polunić I., Bursać Kovačević D. (2020a) Sugar Reduction: Stevia rebaudiana Bertoni as a Natural Sweetener. U: Agri-Food Industry Strategies for Healthy Diets and Sustainability, 1. izd., Barba F.J., Putnik P., Bursać Kovačević, D., ur., Academic Press, str. 123 - 152.

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)**: DOI:10.3390/foods9060699

Rocchetti G., Senizza B., Putnik P., Bursać Kovačević D., Barba F.J., Trevisan M., Lucini L. (2019) Untargeted screening of the bound/free phenolic composition in tomato cultivars for industrial transformation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **99**: 6173 – 6181.

Roselló-Soto E., Barba F.J., Putnik P., Bursać Kovačević D., Lorenzo J.M., Cantavella-Ferrero Y. (2018) Enhancing bioactive antioxidants' extraction from "Horchata de Chufa" by-products. *Foods* **7**: 1 - 12.

Sachs E.M., Haggerty J.S., Cima M.J., Williams P.A. (1994) Three-dimensional printing techniques. Google patents <<https://patents.google.com/patent/US5204055A/en>> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Severini C., Derossi A., Ricci I., Caporizzi R., Fiore A. (2018) Printing a blend of fruit and vegetables: New advances on critical variables and shelf life of 3D edible objects. *Journal of Food Engineering* **220**: 89 - 100.

Shastry A.V., Ben Y.E., Collins T.M. (2006) Ink-jet printing on a surface modified edibles and products made. Google patents <<https://patents.google.com/patent/US7500744B2/en?q=ink->

[jet+printing+surface+modified+edibles+products+made&oq=ink-](#)

[jet+printing+on+a+surface+modified+edibles+and+products+made](#)> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Shirazi S.F.S., Gharehkhani S., Mehrali M, Yarmand H., Metselaar H.S.C., Adib Kadri N. (2015) A review on powder based additive manufacturing for tissue engineering: Selective laser sintering and inkjet printing 3D printing. *Science and Technology of Advanced Materials* **16**: 033502.

Sun J., Zhou W., Huang D., Fuh J.Y.H., Hong G.S. (2015) An overview of 3D printing technologies for food fabrication. *Food and Bioprocess Technology* **8**: 1605 – 1615.

Sun J., Zhou W., Yan L., Huang D., Lin L. (2017) Extrusion-based food printing for digitalized food design and nutrition control. *Journal of Food Engineering* **220**: 1 - 11.

Šojić B., Tomović V., Kocić-Tanackov S., Bursać Kovačević D., Putnik P., Mrkonjić Ž., Đurović S., Jokanović M., Ivić M., Škaljac S., Pavlić B. (2020) Supercritical extracts of wild thyme (*Thymus serpyllum* L.) by-product as natural antioxidants in ground pork patties. *LWT - Food Science and Technology* **30**: 109661, DOI: [10.1016/j.lwt.2020.109661](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109661)

Terze Z. (2015) Aditivne tehnologije –4. Industrijska revolucija?. *Bulletin of the Croatian Academy of Engineering* **19(1)**: 1 – 16.

Vancauwenberghe V., Mbong-Mfortaw V.B., Kokalj T., Wang Z., Verboven P., Lammertyn J., Nicolai B. (2015) Pectin based bio-ink formulations for 3-D printing of porous foods. In: Proceedings of 29<sup>th</sup> EFFoST Conference, 10-12 November, Athens, Greece, str. 409 - 414.

Vancauwenberghe V., Katalagarianakis L., Wang Z., Meerts M., Hertog M., Verboven P., Moldenaers P., Hendrickx M.E., Lammertyn J., Nicolai B. (2017) Pectin based food-ink formulations for 3-D printing of customizable porous food simulants. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **42**: 138 - 150.

Von H.K.W., Von H.E.M., William, D.X., Gale R.R. (2015) Procédé de production d'un produit alimentaire en trois dimensions. Google patents. <<https://patents.google.com/patent/WO2015106059A1/fr>> Pristupljeno 26. svibnja 2020.

Wang L., Zhang M., Bhandari B., Yang C. (2018) Investigation on fish surimi gel as promising food material for 3D printing. *Journal of Food Engineering* **220**: 101 – 108.

Willcocks N.A., Shastry A.V., Collins T.M., Camporini A.V., Suttle J.M. (2011) High resolution ink-jet printing on edibles and products made. Google patents <<https://patents.google.com/patent/EP2314456A2/en?q=high+resolution+ink->



[jet+printing+edibles+products+made&og=high+resolution+ink-](#)

[jet+printing+on+edibles+and+products+made](#)> Pristupljeno 25. svibnja 2020.

Wurlitzer N.J., Dionísio A.P., Lima J.R., dos Santos Garruti D., da Silva Araújo I.M., da Rocha R.F.J., Lima Maia J. (2019) Tropical fruit juice: effect of thermal treatment and storage time on sensory and functional properties. *The Journal of Food Science and Technology* **56**: 5184 – 5193.

Yang F., Zhang M., Bhandari B. (2015) Recent development in 3D food printing. *Critical reviews in food science and nutrition* **57(14)**: 3145 - 3153.

Yang F., Zhang M., Bhandari B., Liu Y. (2018a) Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters. *LWT - Food Science and Technology* **87**: 67 – 76.

Yang F., Zhang M., Prakash S., Liu Y. (2018b) Physical properties of 3D printed baking dough as affected by different compositions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **49**: 202 – 210.

Young, R.J. (2000) Machine and method for printing on surfaces of edible substrates. United States Patent 6058843.

Yeung A.W.K., Mocan A., Atanasov A.G. (2018) Let food be thy medicine and medicine be thy food: a bibliometric analysis of the most cited papers focusing on nutraceuticals and functional foods. *Food Chemistry* **269**: 455 – 465.

Zoran, A., Coelho, M. (2011) Cornucopia: The concept of digital gastronomy. *Leonardo* **44**: 425 – 431.

Žučko J., Starčević A., Diminić J., Oros D., Mortazavian A., Putnik P. (2020) Probiotic – friend or foe?. *Current Nutrition & Food Science* **32**: 45 - 49.

## 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.*



---

Dora Kitonić