

# Utjecaj ultrazvučne ekstrakcije na fizikalna svojstva ekstrakta osušene kore rajčice

---

**Dilber, Monika**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*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:159:772849>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-13**



*Repository / Repozitorij:*

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



**Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Monika Dilber  
0058216966**

**UTJECAJ ULTRAZVUČNE EKSTRAKCIJE NA  
FIZIKALNA SVOJSTVA EKSTRAKTA OSUŠENE  
KORE RAJČICE**

**ZAVRŠNI RAD**

**Naziv znanstveno-istraživačkog ili stručnog projekta:  
PRIMA H2020 GA2032, FunTomP—Functionalized Tomato Products**

**Mentor:** prof. dr. sc. Anet Režek Jambrak

**Zagreb, 2022.**

*Ovaj rad financiran je sredstvima projekta PRIMA H2020 GA2032, FunTomP—Functionalized Tomato Products (<https://funtomp.com/>). FunTomP je multidisciplinarni projekt koji uključuje 16 zemalja, a koji ima za cilj preformulirati tradicionalne mediteranske proizvode od rajčice, u različite funkcionalne namirnice koristeći proteine lista (nusproizvodi prerade šećerne repe) i maslina u prahu. U projektu se koriste i nove, te ekološki prihvatljive tehnologije prerade koje će minimalno utjecati na hranjive tvari, s dodatnim zdravstvenim prednostima uz održavanje održivog ciklusa proizvoda i procesa te valoriziranjem poljoprivrednog otpada.*

*This work was financed by the ongoing project PRIMA H2020 GA2032, FunTomP—Functionalized Tomato Products (<https://funtomp.com/>), a multidisciplinary project involving 16 countries, that aims to reformulate traditional Mediterranean tomato products into different functional foods using leaf proteins (by-products of sugar beet processing) and olive powder and novel and eco-friendly processing technologies that will minimally affect nutrients, with extra health benefits while keeping a sustainable product and process cycle and by valorising agricultural waste.*

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za opće programe  
Laboratorij za održivi razvoj

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

**Utjecaj ultrazvučne ekstrakcije na fizikalna svojstva ekstrakta osušene kore rajčice**

**Monika Dilber, 0058216966**

**Sažetak:**

U sklopu 'zero waste' proizvodnje nastoji se iskoristiti kora rajčice koja se inače odbacuje prilikom proizvodnje. Postupkom ekstrakcije se iz kore mogu izdvojiti bioaktivni spojevi. Cilj ovog rada je odrediti optimalne vrijednosti električne provodljivosti i pH kore rajčice nakon ultrazvučne ekstrakcije u usporedbi s konvencionalnom metodom ekstrakcije. 27 uzoraka je tretirano ultrazvukom, a 9 zagrijavano u vodenoj kupelji pri 60 °C te su korišteni različiti udjeli etanola (0 %, 25 %, 50 %), vrijeme tretiranja (3 min, 6 min, 9 min) i amplituda (50 %, 75 %, 100 %). Rezultati mjerenja obrađeni su u software-skom programu STATGRAPHICS Centurion. Optimalni uvjeti se odnose na najveću pH-vrijednost i električnu provodljivost. Obradom rezultata ustanovljeno je da je najveći pH postignut konvencionalnim zagrijavanjem, a najveća električna provodljivost ultrazvučnim tretmanom.

**Ključne riječi:** kora rajčice, ekstrakcija, ultrazvuk, pH-vrijednost, električna provodljivost

**Rad sadrži:** 32 stranice, 14 slika, 12 tablica, 25 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:** prof. dr. sc. Anet Režek Jambrak

**Pomoć pri izradi:** mag. ing. Josipa Dukić

**Datum obrane:** 18. srpnja 2022.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

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

**Department of General Programs**  
**Laboratory for Sustainable Development**

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

**The Effect of Ultrasound Assisted Extraction (UAE) on the Physical Properties of Dried Tomato Peel Extract**

**Monika Dilber, 0058216966**

**Abstract:**

As part of 'zero waste' production, attempts are made to find usage of tomato peel, which is generally discarded during production. Bioactive compounds can be separated from the tomato peel by extraction processes. The aim of this work is to determine the optimal values of electrical conductivity and pH of tomato peel after ultrasound-assisted extraction (UAE) in comparison with the conventional extraction method. 27 samples were treated with ultrasound and 9 were heated in a water bath at 60 °C with different proportions of ethanol (0 %, 25 %, 50 %), treatment time (3 min, 6 min, 9 min) and amplitude (50 %, 75 %, 100 %). The results were processed in the STATGRAPHICS Centurion software program. Optimal conditions refer to the highest pH value and electrical conductivity. The results established that conventional heating achieved the highest pH, while higher electrical conductivity was achieved by UAE treatment.

**Keywords:** tomato peel, extraction, ultrasound, pH value, electrical conductivity

**Thesis contains:** 32 pages, 14 figures, 12 tables, 25 references

**Original in:** Croatian

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

**Mentor:** Anet Režek Jambrak, PhD, Full Professor

**Technical support and assistance:** Josipa Dukić, MSc

**Thesis defended:** July 18, 2022

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. 'ZERO WASTE' PROIZVODNJA .....	2
2.2. KORA RAJČICE .....	3
2.3. ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA.....	4
2.3.1. UREĐAJ SA SONDOM.....	5
2.3.2. KUPELJ .....	6
2.4. VAKUUMSKA FILTRACIJA .....	7
2.5. FIZIKALNA SVOJSTVA.....	8
2.5.1. ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST.....	8
2.5.2. PH-VRIJEDNOST .....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	11
3.1. MATERIJALI .....	11
3.1.1. UZORCI.....	11
3.1.2. KEMIKALIJE .....	11
3.1.3. LABORATORIJSKI PRIBOR I UREĐAJI.....	11
3.2. METODE .....	12
3.2.1. PRIPREMA UZORAKA .....	12
3.2.2. ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA – UREĐAJ SA SONDOM.....	12
3.2.3. EKSTRAKCIJA KONVENCIONALNOM METODOM – VODENA KUPELJ.....	14

3.2.4.	VAKUUMSKA FILTRACIJA.....	15
3.2.5.	MJERENJE ELEKTRIČNE PROVODLJIVOSTI I pH-VRIJEDNOSTI.....	16
3.2.5.	OBRADA PODATAKA .....	16
4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	17
4.1.	REZULTATI MJERENJA.....	17
4.2.	STATISTIČKI OBRAĐENI PODATCI.....	21
4.2.1.	pH-VRIJEDNOST .....	21
4.2.2.	ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST.....	25
5.	ZAKLJUČCI.....	29
6.	POPIS LITERATURE .....	30

## 1. UVOD

'Zero waste' proizvodnja u prehrambenoj industriji odnosi se na proizvodnju prilikom koje se nastoji umanjiti količina odbačene hrane. Tijekom prerade hrane često se uklanjaju dijelovi sirovine koji nisu potrebni ili koji bi mogli zasmetati u proizvodnji. Međutim, ti nusproizvodi mogu biti korisni, stoga je nužno istražiti svojstva različitih nusproizvoda kako bi se oni mogli dalje iskoristiti, a ne odbaciti.

S obzirom na to da je rajčica među najkonzumiranijim proizvodima u svijetu, prilikom njezine prerade također dolazi do uklanjanja 'nepotrebnih dijelova' sirovine, među kojima je i kora rajčice. Kora rajčice bogata je polifenolima i likopenom te bi uključivanje ovog nusproizvoda u prehranu imalo pozitivan utjecaj na zdravlje čovjeka, ali i na okoliš (zbog smanjenja otpada).

Postupkom ekstrakcije se navedene bioaktivne komponente mogu izdvojiti iz kore rajčice. Ekstrakcija se često provodi konvencionalnim metodama (zagrijavanjem u vodenoj kupelji), ali se zbog brojnih nedostataka sve više koriste alternativne metode, primjerice ultrazvuk.

Kako bi se odabrao adekvatan način prerade kore rajčice nužno je odrediti njezina fizikalna svojstva električnu provodljivost i pH-vrijednost. Električna provodljivost daje uvid u mikrostrukturu proizvoda i njegova mehanička svojstva, dok pH-vrijednost utječe na trajnost proizvoda i njegovu kvalitetu. Određivanjem ova dva svojstva olakšana je proizvodnja novih proizvoda. Također, time je omogućeno podešavanje parametara uređaja (amplituda, vrijeme tretiranja) kako bi se postigla optimalna vrijednost električne provodljivosti i pH-vrijednosti nužnih za dobivanje odgovarajućeg finalnog proizvoda.

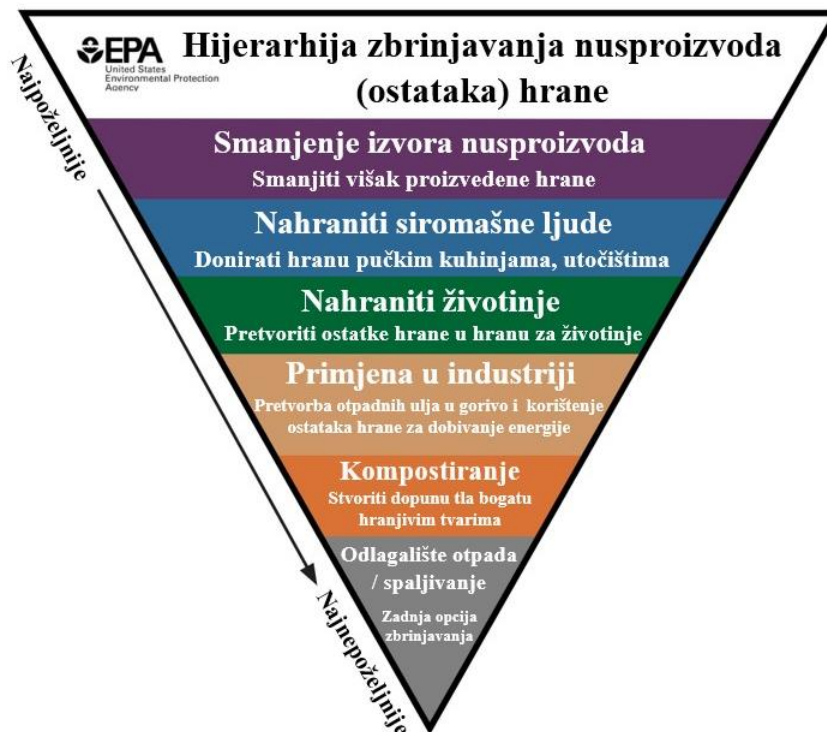


## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. 'ZERO WASTE' PROIZVODNJA

'Zero waste' proizvodnja je koncept koji naglašava primjenu što veće održivosti prilikom cijele proizvodnje neke namirnice, ali i tijekom transporta i konzumacije. Time je naglašeno da nije rješenje samo umanjiti količinu ostataka hrane prilikom proizvodnje, već da se mora razmotriti cijeli životni vijek proizvoda. Treba obratiti pozornost već od samog početka kada se otpadci hrane skupljaju prilikom pripreme sirovine te proizvodnje i pakiranja proizvoda, ali i konzumiranja te odlaganja od strane potrošača (Anonymous 1, 2021).

Iako se i u drugim industrijama javlja želja za što manjom količinom otpada, u prehrambenoj industriji se javlja poseban problem – nusproizvodi imaju kratak rok trajnosti. Environmental Protection Agency (EPA) je osmislila obrnutu piramidu (Slika 1) koja pokazuje načine iskorištenja dobivenih nusproizvoda kako bi bacanje u odlagalište otpada uvijek bio posljednji izbor (Labs, 2016).



Slika 1. Zbrinjavanje nusproizvoda hrane (prema EPA, 2021)

Food and Agriculture Organization (FAO) definira ostatke hrane (engl. *Food waste*) kao smanjenje kvantitete ili kvalitete hrane odlukama i postupcima proizvođača ili od strane potrošača, dok je gubitak hrane (engl. *Food loss*) slučajno smanjenje kvantitete ili kvalitete hrane isključivo prilikom proizvodnje (npr. zaostajanje hrane na strojevima) (FAO, 2019).

Postoje ogromne količine ostataka sirovine i hrane koji su odbačeni prilikom proizvodnje, skladištenja i rukovanja željenog proizvoda. Takav otpad globalno čini oko 780 milijuna tona. Organizacija naglašava kako je problem uklanjanja otpada hrane kompleksan jer od potrošača zahtijeva promjenu u načinu na koji cijene i konzumiraju hranu. Otpad hrane je povezan sa zahtjevima potrošača koji su podložni brojnim promjenama (kultura, utjecaj društva) koje ne prate ekonomske ili ekološke potrebe. Stoga se kao jedan od glavnih koraka javlja i podizanje svijesti potrošača (FAO, 2016).

U ovom konceptu na važnost dolazi i proširena odgovornost proizvođača (engl. *Extended producer responsibility*; *EPR*). Ovime odgovornost postojanja otpadaka hrane ne snose potrošači, već se ona vraća u ruke samih proizvođača. Takvo napredno razmišljanje o mogućim načinima popravka, recikliranja te ponovnog korištenja proizvoda kojeg se namjerava staviti na tržište, ključno je za postizanje 'zero waste' proizvodnje (Anonymous 1, 2021).

## 2.2. KORARAJČICE

Rajčica (*Solanum lycopersicum* L.) je biljka koja pripada zeljastim trajnicama i porodici pomoćnica. Stabljika joj je uspravna i veoma razgranata, listovi naizmjenični, a cvijet se sastoji od 5 žutih latica. Plod je sjajan, glatke teksture, crvene boje i sočnog okusa (Anonymous 2, 2014). Jedna je od najkonzumiranijih namirnica u svijetu, bilo u sirovom ili procesiranom obliku (sok, umak, pasta, pire...) (Navarro-González i sur., 2011). Predstavlja odličan izvor brojnih nutrijenata i sekundarnih metabolita kao što su flavonoidi, vitamini, minerali, organske kiseline, a sadrže i neke esencijalne aminokiseline (Elbadrawy i Sello, 2011). U posljednje vrijeme se primjena rajčica u prehrani asocira s prevencijom brojnih bolesti i poboljšanjem ljudskog zdravlja zbog visokog udjela antioksidanasa, a to su tokoferoli, askorbinska kiselina, fenoli i karoteni (likopen i  $\beta$ -karoten). Budući da su tokoferoli i askorbinska kiselina termolabilni, u procesiranoj rajčici prevladavaju polifenoli i likopen, osobito u njezinoj kori (Navarro-González i sur., 2011).

Međutim, prilikom proizvodnje raznih proizvoda od rajčice, odbacuje se 10-30% sirovine. Kora rajčice, ali i općenito voća i povrća, obično je odstranjena jer postoji manjak informacija o sadržaju kore i o količini antioksidanasa koje ona sadrži te je nužno provođenje analiza kako bi se ustanovio sastav kore rajčice i pronašao način za njezino zbrinjavanje (Elbadrawy i Sello, 2011). Otprilike 16 milijuna tona rajčice je procesirano u Europskoj Uniji 2005. godine, a od toga je izdvojeno oko 200 tisuća tona ostataka od rajčice. Ti ostatci su nusprodukti koji sadrže bioaktivne komponente te kao takvi predstavljaju dobru sirovinu za daljnje korištenje u prehrambenoj industriji umanjujući pritom zagađenost okoliša. U nusproduktima rajčice se također ističu dijetalna vlakna koja svoju primjenu mogu naći ne samo u prehrambenoj, već i u farmaceutskoj industriji kao dodatak prehrani (Navarro-González i sur., 2011).

Kao što je već spomenuto, u kori rajčice se u velikoj količini nalaze polifenoli i likopen. Polifenolne komponente se nalaze uz staničnu stijenku, a likopen unutar kromoplasta, stoga je potrebno provesti ekstrakciju kako bi se ove bioaktivne komponente uspjele izdvojiti iz rajčice. Konvencionalne metode nisu se pokazale učinkovitima, ali se zato mogu koristiti alternativne metode kao što je djelovanje ultrazvuka. Ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom pokazuje dobre rezultate te je našla primjenu u laboratorijima, a ujedno je i jednostavnija u usporedbi s djelovanjem drugih alternativnih metoda - mikrovalovi ili superkritični fluidi (Navarro-González i sur., 2011).

### **2.3. ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA**

Ultrazvuk je mehanički val koji zahtijeva prisutnost elastičnog medija kroz koji se može širiti. Ultrazvuk se nalazi na frekvencijama između 20kHz i 10MHz, dok ljudi čuju od 16Hz do 20kHz. Postoje 2 skupine ultrazvuka i obje se koriste u prehrambenoj industriji; ultrazvuk niske frekvencije (20 – 100 kHz) i visoke frekvencije (2-10 MHz) (Pingret i sur., 2013).

Kao efekt ultrazvuka javlja se kavitacija. Kavitacija je postupak stvaranja, rasta i implodiranja mjehurića plina u tekućinu. Kako ultrazvučni valovi prolaze kroz tekući medij, dolazi do pucanja međumolekulskih veza u tekućini i nastaju uzdužni pomaci s nizom kompresija i širenja u tekućem mediju. U takvom području se javljaju promijenjivi tlakovi te se polako stvaraju mjehurići. Prilikom faza kompresije i širenja dolazi do promjene u veličini mjehurića, a kada dosegnu kritičnu veličinu, naglo implodiraju oslobađajući veliku količinu energije (Rutkowska i sur., 2017).

Kada mjehurići implodiraju na površinu krutog materijala, uslijed visokog tlaka i temperature se stvaraju mikrostrujanja i udarni valovi prema površini tog materijala. U prehrambenoj industriji, ovaj efekt ima široku primjenu za ekstrakciju npr. spojeva iz biljnih izvora. Kavitacijski mjehurić se stvara blizu površine biljnog matriksa, dolazi do faze kompresije i njegovog implodiranja uslijed čega dolazi do usmjeravanja mikromlaznica i udarnih valova prema površini biljke. Dolazi do razaranja stanične stijenke te se sadržaj iz biljke otpušta u okolni medij (Pingret i sur., 2013).

Ekstrakcija je postupak odvajanja tvari iz smjese na temelju različite topljivosti u različitim otapalima. Kod odabira ekstrakcije, najviše se koriste konvencionalne metode kao što su maceracija, digestija ili metoda po Soxhletu. Ove metode jesu jednostavne, ali su ujedno i dugotrajne, slabo selektivne, troše više energije, a dolazi i do gubitka termolabilnih komponenti. Ovi nedostaci se nastoje nadomjestiti alternativnim metodama. Ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom ima brojne prednosti upravo zato što razaranjem stanične stijenke omogućava prodiranje otapala u materijal i time poboljšava ekstrakciju. Primjenom ultrazvuka je skraćeno vrijeme ekstrakcije i količina korištenog otapala te je utrošak energije manji. Još jedna važna prednost je zamjena organskih otapala sa sigurnim otapalima koja daju dobar prinos pa su se tako brojne bioaktivne komponente uspjele ekstrahirati sa smjesom etanola i vode (Lavilla i Bendicho, 2017).

Ultrazvučni uređaji koji se često koriste u laboratorijima su ultrazvučni aparati (sonde) i ultrazvučne kupelji.

### 2.3.1. Uređaj sa sondom

Ultrazvučni aparat sastoji se od 4 glavna dijela – generator, pretvornik (transduktor), rogovi i sonda. Generator služi za prevođenje napona u električnu energiju visoke frekvencije, koju transduktor prevodi u mehaničke vibracije. Rogovi povećavaju amplitudu ultrazvučne ekstrakcije, a sonde prenose ultrazvučnu energiju u uzorak (Slika 2).

Sonde su obično napravljene od legure titanija (iako se nastoji zamijeniti s drugim materijalom zbog mogućnosti kontaminacije medija) te su otporne na temperature i koroziju. Neki od bitnih faktora koji utječu na efikasnost su oblik sonde, vrsta uzorka i njegov volumen te udaljenost između sonde i stijenki posude (Rutkowska i sur., 2017).



**Slika 2.** Ultrazvučni aparat (Anonymous 3, n.d.)

Neke od prednosti korištenja aparata nad kupelji su manji gubitak energije zbog uranjanja sonde u uzorak te korištenje većeg intenziteta ultrazvuka (Rutkowska i sur., 2017). To dovodi do smanjenja vremena ekstrakcije. Međutim, korištenje sonde može uzrokovati gubitke zbog razvoja topline u mediju te izdvajanja bitnih komponenti iz uzorka. Stoga je potrebno imati sustave za kontrolu temperature u uređaju. Također je veća mogućnost kontaminacije zbog direktnog djelovanja ultrazvuka dok je to kod ultrazvučnih kupelji umanjeno zbog indirektno ekstrakcije (Lavilla i Bendicho, 2017).

### 2.3.2. Kupelj

Ultrazvučna kupelj sastoji se od kupelji, pretvornika (transduktora) i generatora. Najčešće je nekoliko transduktora povezano na strane i/ili ispod kupelji. Ultrazvučne kupelji također mogu imati i termostatski kontroliran grijač (Slika 3). Prilikom provođenja ultrazvuka je posuda s materijalom i otapalom smještena u kupelj. Dakle, riječ je o indirektnoj ekstrakciji ultrazvukom i snaga ultrazvuka mora biti dovoljno velika kako bi se postigla ekstrakcija u posudi s materijalom (Lavilla i Bendicho, 2017).

Raspodjela intenziteta ultrazvuka u kupelji je heterogena te je stoga potrebno postaviti posudu s uzorkom upravo na mjesto najvećeg intenziteta (ono se može odrediti pomoću testa s aluminijskom folijom). Za što bolji efekt, posuda s uzorkom bi trebala imati ravno dno i što manju debljinu stijenke (Rutkowska i sur., 2017).



**Slika 3.** Ultrazvučna kupelj s grijanjem (Anonymous 4, n.d.)

## 2.4. VAKUUMSKA FILTRACIJA

Filtracija je tehnika odvajanja kruto-tekuće smjese. Pokretačka sila je sila teža. Kako se vrijeme filtracije povećava, tako je filtracija sve sporija zbog nakupljanja taloga na filter papiru koji začepljuje pore. Radi ubrzanja filtracije, u prostoru ispod lijevka se može stvoriti podtlak. Prilikom provođenja ove filtracije koristi se poseban, keramički lijevak koji ima perforirano dno – Büchnerov lijevak (Iveković, 2018). Vakuumska filtracija se obično provodi ako je potrebno očuvati krutu fazu. Ova tehnika učinkovito uklanja zaostalu tekuću fazu i osigurava odvojenu krutu fazu dobre čistoće. Osim toga, brzina vakuumske filtracije je puno veća u odnosu na običnu filtraciju. Kao sredstvo za stvaranje vakuuma može se koristiti vakuum pumpa ili propuštanje mlaza vode kroz vodenu sisaljku (Nichols, 2022).

## 2.5. FIZIKALNA SVOJSTVA

### 2.5.1. Električna provodljivost

Električna provodljivost predstavlja mjeru sposobnosti materijala da se prilagodi strujanju električne struje, odnosno označava s kojom lakoćom električna struja prolazi kroz neki materijal (Arana, 2016). To je obrnuta vrijednost električne otpornosti i kao mjerna jedinica se koristi Siemens po metru [ $S\ m^{-1}$ ] (Banti, 2020).

Riječ je o veoma korisnom parametru jer su njegova svojstva određena kemijskim sastavom uzorka. Stoga se ovo fizikalno svojstvo može koristiti prilikom određivanja stupnja čistoće vode, razvrstavanja materijala, istraživanja prigodnih toplinskih tretmana nekih metala i toplinskih oštećenja nekih materijala (Arana, 2016).

Postoje različiti faktori koji utječu na električnu provodljivost hrane. Oni najčešći su temperatura, udio vlage i masti te poroznost (Banti, 2020). Ustanovljeno je da električna provodljivost linearno raste s porastom temperature, udjelom vlage i sadržajem iona, a smanjuje se s porastom udjela masti. Promjene u škrobu i strukturne promjene stanice također utječu na električnu provodljivost (Arana, 2016). Kod voća i povrća nakon berbe dolazi do opadanja stupnja tvrdoće te dolazi do povećanja električne provodljivosti zbog gubitka integriteta membrane (Banti, 2020).

Električna provodljivost nije smatrana važnim parametrom u prehrambenoj industriji sve do 1980. – ih godina. Razlog porasta interesa za ovaj parametar je razvitak dviju tehnologija procesiranja hrane: omsko zagrijavanje i pulsirajuće električno polje, ali i saznanje da električna provodljivost namirnice dozvoljava proizvođačima da dobiju informacije o strukturi uzorka, uključujući njegovu mikrostrukturu i mehanička svojstva. Time se dobije uvid u prikladnost materijala za proizvodnju željenog proizvoda čime je olakšana proizvodnja hrane (Anonymous 5, 2021; Banti, 2020).



**Slika 4.** Istraživački Multiparametarski Mjerač pH/ORP i EC/TDS/Otpor/Salinitet i Temperatura (Anonymous 6, n.d.)

#### 2.5.2. pH-vrijednost

pH označava potencijal vodika (engl. *Hydrogen potential*) i daje podatak o stupnju koncentriranosti nekog medija s vodikovim ionima. pH-vrijednosti se kreću od 0 do 14; 7 predstavlja neutralnu tvar, sve manje od 7 je kiselo, dok je sve veće od 7 lužnato (Anonymous 7, n.d.). Svakoj tvari se može mjeriti kiselost, odnosno lužnatost uz pomoć koncentracije vodikovih i hidroksidnih iona. Omjer tih brojeva omogućava označavanje neke otopine kao kisele, ako ima više vodikovih iona, ili bazične, ako ima više hidroksidnih iona (Bekermeier, 2021).

Kako bi se održao poželjan pH nužno je učestalo i detaljno mjerenje. pH određivanje mora biti precizno te se stoga u svakom dijelu proizvodnje koriste uređaji koji prate promjenu pH čime se osigurava dobivanje ispravnog proizvoda (Bekermeier, 2021). Vrijednost pH se može mjeriti pomoću indikatorskih papirića koji dodirrom s tvari, kojoj se mjeri pH, mijenjaju boju u crvenu ako je riječ o kiselom mediju ili plavu ako je medij bazičan. Drugi način je uz pomoć pH metra koji je u usporedbi s papirićem preciznija, osjetljivija i točnija metoda. Također, kod otopina koje sadrže nekoliko uzoraka je mjerenje pomoću papirića otežano i nepouzđano (Anonymous 7, n.d.).



Ovaj parametar je od izrazite važnosti u prehrambenoj industriji jer se zbog malih promjena u pH mogu javiti promjene u proizvodu koje su bitne za sigurnost i kvalitetu proizvoda (Bekermeier, 2021). Usporedbe radi, razlika između pH vrijednosti 5 i 6 predstavlja deseterostruko povećanje koncentracije kiselosti (Anonymous 8, 2007).

pH hrane omogućava proizvođačima bolji uvid u interakcije jednog sastojka s drugim i objašnjava kako će se finalan proizvod ponašati u određenom okolišu (Anonymous 9, 2021). Mjerenje pH se provodi kako bi se uspješno proizveli proizvodi točno definiranih svojstava uz što niže troškove, kako bi se dostigli određeni zahtjevi proizvodnje te kako bi se spriječilo narušavanje zdravlja potrošača (Anonymous 8, 2007).

pH utječe na proizvodnju i na sigurnost hrane, ali i na njen okus, teksturu i izgled. Kod proizvodnje je već sam način pripreme sirovine određen njenom razinom kiselosti, a kiselost je također bitna za određivanje brzine i vremena trajanja reakcija nužnih za dobivanje gotovog proizvoda. Okushrane uvelike ovisi o pH, ako je on niži okus je kiselkast, a ako je viši je gorak. Potrošačima je prilikom konzumacije bitna i tekstura proizvoda (Anonymous 9, 2021). Sniženje pH uzrokuje promjene u strukturi proteina te dolazi do promjene u teksturi hrane bogate proteinima, a dodatak kiselog medija pri visokim temperaturama može dovesti do smanjenja viskoznosti nekih proizvoda, primjerice umaka (Anonymous 7, n.d.). Što se izgleda tiče, proizvođači imaju mogućnost usporiti promjenu boje hrane podešavanjem pH razine pomoću raznih tvari ili sastojaka. Ovaj parametar ima bitnu ulogu i u utvrđivanju trajnosti proizvoda. S vremenom svježi proizvodi gube svoju prirodnu razinu kiselosti/lužnatosti te su podložni kvarenju zbog prisustva mikroorganizama. Stoga je bitno učestalo mjerenje i kontroliranje pH-vrijednosti kako bi se očuvala sigurnost hrane (Anonymous 9, 2021).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Uzorci

Za rad u laboratoriju uzeta je osušena, liofilizirana, kora rajčice (*Solanum lycopersicum* L.). Uzorak je dobiven od voditelja projekta FunTomP. Podatci pripreme uzorka su poznati isključivo voditelju projekta te ih nije moguće objaviti u javnost.

##### 3.1.2. Kemikalije

Prilikom rada u laboratoriju od kemikalija je korišten etanol (25 % i 50 %) i deionizirana voda.

##### 3.1.3. Laboratorijski pribor i uređaji

Korišteni stakleni pribor obuhvaća menzure, laboratorijske čaše, bocu za odsisavanje, Petrijeve zdjelice i kivete. Od porculanskog pribora je korišten Büchnerov lijevak, a od plastičnog Falcon epruvete, boca štrcaljka i stalci za Falcon epruvete. Od ostalog pribora još je korištena metalna žličica i metalna spatula, aluminijska folija te filter papir i staničevina.

Upotrebljavani su sljedeći uređaji:

- Sjeckalica povrća
- Analitička vaga (model: NBL – 254i; proizvođač: Adam Equipment; zemlja podrijetla: UK, Oxford)
- Ultrazvučni aparat sa sondom (model: SONICATOR Q700; proizvođač: QSONICA; zemlja podrijetla: SAD, Connecticut)
- Ultrazvučna kupelj s grijanjem (model: DT 100 H; proizvođač: Bandelin; zemlja podrijetla: Njemačka)
- Vakuum pumpa (model: Rocker 300; proizvođač: Witeg; zemlja podrijetla: Njemačka)
- Istraživački Multiparametarski Mjerač pH/ORP i EC/TDS/Otpor/Salinitet i Temperatura (model: HI5521-02; proizvođač: HANNA instruments; zemlja podrijetla: SAD, Rhode Island)

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Priprema uzorka

Osušena (liofilizirana) kora rajčice stavila se u sjeckalicu povrća i usitnila. Zatim se uzela laboratorijska čaša od 250 mL i postavila na analitičku vagu te se odvagalo 4 g usitnjenog uzorka uz pomoć metalne žličice. Laboratorijska čaša se zatvorila s aluminijskom folijom i skladištila do uporabe uzoraka.

### 3.2.2. Ultrazvučna ekstrakcija – uređaj sa sondom

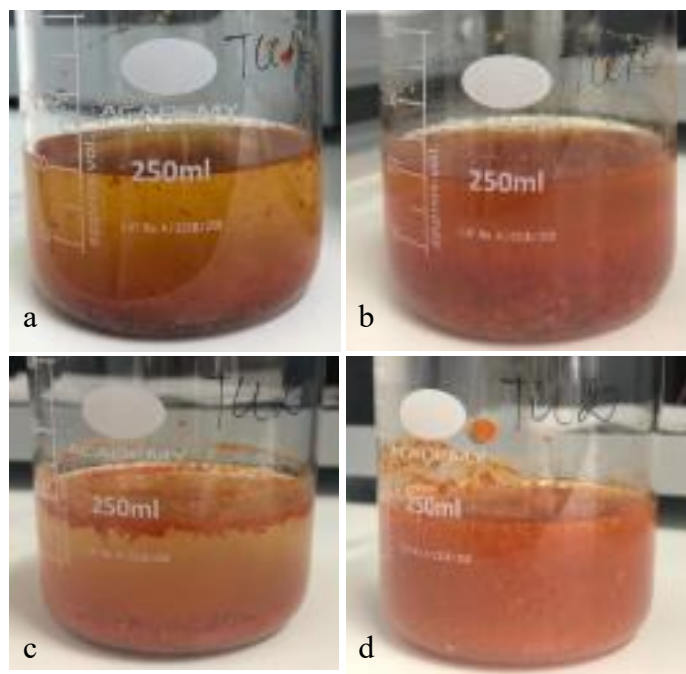
Prije tretiranja ultrazvukom potrebno je ukloniti aluminijsku foliju i u čašu uliti 100 mL deionizirane vode s 0 %, 25 % ili 50 % etanola, ovisno o korištenom uzorku (Tablica 1). Pripremljen uzorak se postavi u aparaturu u kojoj se nalazi ultrazvuk. Ultrazvuk se uroni do sredine uzorka te se podese amplituda i vrijeme tretiranja karakteristično za tretirani uzorak. Nakon isteka vremena tretiranja nužno je isprati sondu ultrazvuka prije uranjanja u sljedeći uzorak. Eksperiment je dizajniran primjenom software-skog paketa STATGRAPHICS Centurion (StatPoint technologies, Inc., VA 20186, USA).

**Tablica 1.** Parametri tretiranja uzoraka ultrazvukom

Uzorak	Amplituda [%]	Vrijeme tretiranja [min]	Udio EtOH [%]
TU1	50	6	25
TU2	100	3	25
TU3	50	9	0
TU4	75	3	25
TU5	75	6	50
TU6	100	3	50
TU7	50	3	0
TU8	100	3	0
TU9	75	9	50
TU10	50	3	50
TU11	100	9	25

**Tablica 1.** Parametri tretiranja uzoraka ultrazvukom - *nastavak*

<b>Uzorak</b>	<b>Amplituda [%]</b>	<b>Vrijeme tretiranja [min]</b>	<b>Udio EtOH [%]</b>
TU12	100	6	0
TU13	100	6	25
TU14	75	6	0
TU15	50	3	25
TU16	50	6	50
TU17	50	9	25
TU18	100	9	0
TU19	50	9	50
TU20	75	9	0
TU21	75	6	25
TU22	75	3	0
TU23	75	9	25
TU24	100	9	50
TU25	50	6	0
TU26	100	6	50
TU27	75	3	50



**Slika 5.** Uzorak TU16 prije (a) i poslije (b) tretmana ultrazvukom; uzorak TU20 prije (c) i poslije (d) tretmana ultrazvukom (vlastita fotografija)

### 3.2.3. Ekstrakcija konvencionalnom metodom – vodena kupelj

Prije tretiranja potrebno je ukloniti aluminijsku foliju i u čašu uliti 100 mL deionizirane vode s 0 %, 25 % ili 50 % etanola, ovisno o korištenom uzorku (Tablica 2), a zatim ponovno vratiti aluminijsku foliju preko uzoraka. Uzorci se urone u vodenu kupelj koja je prethodno zagrijana na 60 °C. Kada se u uzorcima postigne temperatura od 60 °C započinje se s mjerenjem 3, 6 ili 9 minuta ovisno o tome koliko je vrijeme tretiranja uzorka. Nakon isteka vremena, iz kupelji se uklone uzorci i zamijene s novima.

**Tablica 2.** Parametri tretiranja uzoraka u vodenoj kupelji

Uzorak	Vrijeme tretiranja [min]	Udio EtOH [%]
T0/3	3	0
T0/6	6	0
T0/9	9	0
T25/3	3	25
T25/6	6	25

**Tablica 2.** Parametri tretiranja uzoraka u vodenoj kupelji – *nastavak*

Uzorak	Vrijeme tretiranja [min]	Udio EtOH [%]
T25/9	9	25
T50/3	3	50
T50/6	6	50
T50/9	9	50



**Slika 6.** Tretiranje uzoraka s 50 % etanola u vodenoj kupelji (vlastita fotografija)

#### 3.2.4. Vakuumska filtracija

Boca za odsisavanje se uz pomoć gumene cijevi spoji s vakuum pumpom. Zatim se na bocu za odsisavanje postavi Büchnerov lijevak i u njega se stavi prethodno izrezan filter papir. Uzorak tretiran ultrazvukom ili vodenom kupelji prelije se u lijevak uz pomoć metalne spatule. Uzorak se lagano u lijevku prevrće kako bi se u potpunosti profiltrirao. Nakon što je filtracija završena, filter papir se uklanja i zaostali talog se stavlja u Petrijevu zdjelicu. Gumena cijev se odvaja od boce za odsisavanje, a sadržaj iz boce za odsisavanje se prelije u Falcon epruvete. Bocu za odsisavanje i Büchnerov lijevak potrebno je isprati prije filtriranja sljedećeg uzorka.

#### 3.2.5. Mjerenje električne provodljivosti i pH-vrijednosti

pH-vrijednost i električna provodljivost mjere se nakon pripreme uzorka te nakon provedene vakuum filtracije. Mjerenje se provodi na način da se pH elektroda uroni u uzorak, pričekava se stabilizacija na uređaju te se nakon očitane vrijednosti pH elektroda ispiru s deioniziranom vodom i lagano pobriše staničevinom prije uranjanja u drugi uzorak. Električna provodljivost se mjeri istim postupkom. U slučaju da ne dolazi do stabilizacije na uređaju, uzima se srednja vrijednost najčešćih vrijednosti.

#### 3.2.6. Obrada podataka

Dobiveni podatci obrađuju se u statističkom programu STATGRAPHICS Centurion. Izmjerene vrijednosti se upisuju u program koji ih obrađuje i prikaže statističku analizu. Iz dobivenih rezultata se mogu donijeti zaključci o utjecaju konvencionalnih metoda i ultrazvuka na pH i električnu provodljivost kore rajčice.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Eksperiment je proveden s ciljem utvrđivanja utjecaja ultrazvuka i konvencionalne metode na pH-vrijednost i električnu provodljivost osušene kore rajčice. 27 uzoraka kore rajčice podvrgnuto je djelovanju ultrazvuka, a 9 uzoraka je tretirano u ultrazvučnoj kupelji pri 60 °C. Zavisne varijable su pH-vrijednost i električna provodljivost, dok su nezavisne varijable amplituda ultrazvuka (50 %, 75 % i 100 %) te vrijeme zadržavanja (3, 6 i 9 minuta) i udio etanola (0 %, 25 % i 50 %). Mjerenja su izvršena pomoću pH elektrode i elektrode za električnu provodljivost, a zatim su dobiveni podatci obrađeni primjenom software-skog paketa STATGRAPHICS Centurion.

### 4.1. Rezultati mjerenja

**Tablica 3.** Izmjerene pH-vrijednosti i električna provodljivost prije i poslije tretmana konvencionalnom metodom zagrijavanja u vodenoj kupelji

Uzorak	Vrijeme tretiranja [min]	Udio EtOH [%]	pH-vrijednost		Električna provodljivost [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	
			Prije	Poslije	Prije	Poslije
T0/3	3	0	4,050	4,053	1270	1927
T0/6	6	0	4,050	4,031	1270	2042
T0/9	9	0	4,050	4,057	1270	1743
T25/3	3	25	4,339	4,355	444,4	730,8
T25/6	6	25	4,339	4,333	444,4	907,9
T25/9	9	25	4,339	4,303	444,4	858,8
T50/3	3	50	4,780	4,650	252,5	420,8
T50/6	6	50	4,780	4,627	252,5	444,0
T50/9	9	50	4,780	4,612	252,5	486,7

Zagrijavanjem uzoraka u vodenoj kupelji uočavaju se promjene u pH-vrijednosti i električnoj provodljivosti s obzirom na vrijeme tretiranja i udio etanola u uzorku. Promatrajući pH-vrijednosti prije toplinskog tretmana, izmjerene vrijednosti se povećavaju s povećanjem udjela etanola u uzorku. Nakon toplinskog tretmana, kod uzoraka s 25 % i 50 % etanola, došlo je do smanjenja vrijednosti pH. Također, što je dulje vrijeme tretiranja, pH-vrijednost se smanjuje. Međutim, u uzorcima u kojima nema etanola došlo je do povećanja pH-vrijednosti nakon



tretmana te se ona povećava s vremenom tretiranja, s iznimkom za tretman od 6 minuta. Najveća pH-vrijednost je postignuta nakon 3-minutnog tretmana uzorka s 50 % etanola. Što se tiče električne provodljivosti, prije tretiranja je ona najveća u uzorcima bez etanola, a smanjuje se s porastom udjela etanola u uzorcima. Nakon toplinskog tretmana dolazi do povećanja električne provodljivosti kod svih uzoraka. U uzorcima s etanolom dolazi do povećanja električne provodljivosti s duljim vremenom tretiranja, dok je kod uzoraka bez etanola situacija obrnuta – dolazi do smanjenja električne provodljivosti s porastom vremena tretiranja, ponovno uz iznimku tretmana od 6 minuta kada je postignuta najveća vrijednost električne provodljivosti.

**Tablica 4.** Izmjerene pH-vrijednosti i električna provodljivost prije i poslije tretmana ultrazvukom

Uzorak	Amplituda [%]	Vrijeme tretiranja [min]	Udio EtOH [%]	pH-vrijednost		Električna provodljivost [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	
				Prije	Poslije	Prije	Poslije
TU7	50	3	0	4,050	3,962	1270	2689
TU25	50	6	0	4,050	3,961	1270	2646
TU3	50	9	0	4,050	3,931	1270	2895
TU22	75	3	0	4,050	3,990	1270	2695
TU14	75	6	0	4,050	3,958	1270	2773
TU20	75	9	0	4,050	3,962	1270	2720
TU8	100	3	0	4,050	3,954	1270	2673
TU12	100	6	0	4,050	3,956	1270	2800
TU18	100	9	0	4,050	3,972	1270	2650
TU15	50	3	25	4,339	4,256	444,4	1259
TU1	50	6	25	4,339	4,250	444,4	1452
TU17	50	9	25	4,339	4,211	444,4	1483
TU4	75	3	25	4,339	4,248	444,4	1362
TU21	75	6	25	4,339	4,182	444,4	1514
TU23	75	9	25	4,339	4,175	444,4	1640
TU2	100	3	25	4,339	4,232	444,4	1423
TU13	100	6	25	4,339	4,193	444,4	1531

**Tablica 4.** Izmjerene pH-vrijednosti i električna provodljivost prije i poslije tretmana ultrazvukom - *nastavak*

Uzorak	Amplituda [%]	Vrijeme tretiranja [min]	Udio EtOH [%]	pH-vrijednost		Električna provodljivost [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	
				Prije	Poslije	Prije	Poslije
TU11	100	9	25	4,339	4,194	444,4	1608
TU10	50	3	50	4,780	4,648	252,5	722,6
TU16	50	6	50	4,780	4,610	252,5	840,2
TU19	50	9	50	4,780	4,602	252,5	780,4
TU27	75	3	50	4,780	4,610	252,5	684,8
TU5	75	6	50	4,780	4,638	252,5	848,6
TU9	75	9	50	4,780	4,604	252,5	915,3
TU6	100	3	50	4,780	4,645	252,5	742,1
TU26	100	6	50	4,780	4,565	252,5	806,3
TU24	100	9	50	4,780	4,637	252,5	847,2

Tretiranjem uzoraka ultrazvukom uočavaju se promjene u pH-vrijednosti i električnoj provodljivosti s obzirom na korištenu amplitudu, vrijeme tretiranja i udio etanola u uzorku. Kod svih uzoraka dolazi do smanjenja pH-vrijednosti nakon tretmana. Najprije se gledaju uzorci bez etanola. Uspoređujući uzorke s istim amplitudama, a različitim vremenom tretiranja dolazi do smanjenja pH s duljim vremenom tretiranja kod amplituda od 50 %, dok kod 100 % dolazi do povećanja pH s duljim vremenom tretiranja. Promatrajući uzorke s 25 % etanola, dolazi do smanjenja vrijednosti pH s porastom vremena tretiranja kod istih amplituda. Uspoređujući vrijednosti s obzirom na različite amplitude, najveće pH-vrijednosti se javljaju kod amplituda od 50 %. Kod uzoraka s 50 % etanola i pri amplitudi od 50 % dolazi do pada pH-vrijednosti s porastom vremena tretiranja, dok kod ostalih amplituda nema linearne ovisnosti pada ili rasta između vrijednosti pH i korištene amplitude ili vremena tretmana. Što se tiče električne provodljivosti prije djelovanja ultrazvuka, ona je najveća kod uzoraka bez etanola, a smanjuje se s porastom udjela etanola u uzorcima. Nakon ultrazvučnog tretmana dolazi do povećanja električne provodljivosti kod svih uzoraka. U uzorcima bez etanola dolazi do većeg porasta u električnoj provodljivosti u odnosu na ostale uzorke nakon tretmana. Međutim, dolazi do variranja u izmjerenim vrijednostima te nema linearnog rasta ili pada s obzirom na vrijeme tretiranja ili amplitudu. Kod uzoraka s 25 % etanola dolazi do porasta

vrijednosti električne provodljivosti s povećanjem vremena tretiranja kod istih amplituda. Također, usporedbom istog vremena tretiranja pri različitim amplitudama, dolazi do povećanja električne provodljivosti s povećanjem amplitude (TU15, TU4, TU2). Kod uzoraka s 50 % etanola dolazi do povećanja vrijednosti električne provodljivosti s povećanjem vremena tretiranja kod uzoraka tretiranih na amplitudi od 75 % i 100 %.

Kod ultrazvučnog tretmana je najveća pH-vrijednost zabilježena kod uzorka s 50 % etanola, TU10, tretiranog 3 minute na amplitudi od 50 %, a najmanja kod uzorka bez etanola, TU3, tretiranog 9 minuta na amplitudi od 50 %. Najveća vrijednost električne provodljivosti nakon tretmana ultrazvukom je zabilježena kod uzorka bez etanola, TU3, kod kojeg je zabilježen najveći pH, a najmanja kod uzorka s 50 % etanola, TU27, tretiranog 3 minute na amplitudi od 75 %.

Peres i sur. (2015) su u rezultatima svog istraživanja također dobili smanjene vrijednosti pH i povećane vrijednosti električne provodljivosti nakon tretmana ultrazvukom. Razlog tome je što se tijekom tretmana ultrazvukom stvaraju slobodni radikali koji uzrokuju povećanje električne vodljivosti i smanjenje pH vrijednosti. Također, povećanje amplitude ultrazvuka uzrokuje povećanje intenziteta kavitacije koja je odgovorna za stvaranje slobodnih radikala.

Jambrak i sur. (2007) promatrali su učinak ultrazvuka i blanširanja na pH i električnu provodljivost šampinjona, prokulica i cvjetače. Zabilježili su pad u vrijednosti pH nakon tretmana ultrazvukom, dok je nakon blanširanja došlo do porasta u pH kod šampinjona i cvjetače, odnosno smanjenja kod prokulica. Električna provodljivost je porasla nakon tretmana ultrazvukom i nakon blanširanja što ukazuje na gubitke elektrolita. Do povećanja kod tretmana blanširanja u svim uzorcima došlo je zbog toplinske denaturacije biljnih tkiva.

Usporedbom rezultata mjerenja dobivenih toplinskim tretmanom (Tablica 3) i ultrazvučnim tretmanom (Tablica 4), može se primijetiti kako je najveća pH-vrijednost postignuta zagrijavanjem u vodenoj kupelji kod uzorka s 50 % etanola, T50/3, tretiranog 3 minute. Međutim, ultrazvučnim tretmanom su postignute približno jednake vrijednosti kod uzoraka s 50 % etanola. S druge strane, najveća vrijednost električne provodljivosti postignuta je ultrazvučnim tretmanom uzorka s 0 % etanola, TU3, tretiranog 9 minuta na amplitudi od 50 %. Tretman ultrazvukom za uzorke bez etanola pokazao je veće vrijednosti električne provodljivosti nego svi rezultati kod konvencionalnih metoda.

#### 4.2. Statistički obrađeni podatci

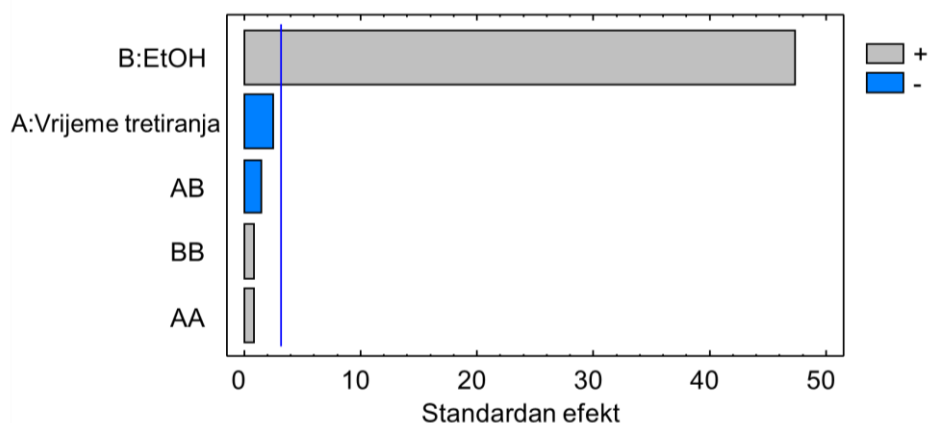
#### 4.2.1. pH-vrijednost

**Tablica 5.** Statistička značajnost varijabli na pH-vrijednost – konvencionalna metoda

Izvor	Zbroj kvadrata	D <sub>f</sub>	Srednja vrijednost kvadrata	F-omjer	p-vrijednost
A:Vrijeme tretiranja	0,00123267	1	0,00123267	5,39	0,1029
B:EtOH	0,509251	1	0,509251	2228,13	<b>0,0000</b>
AA	0,000128	1	0,000128	0,56	0,5086
AB	0,000441	1	0,000441	1,93	0,2590
BB	0,000128	1	0,000128	0,56	0,5086
Ukupna pogreška	0,000685667	3	0,000228556		
Ukupna korekcija	0,511866	8			

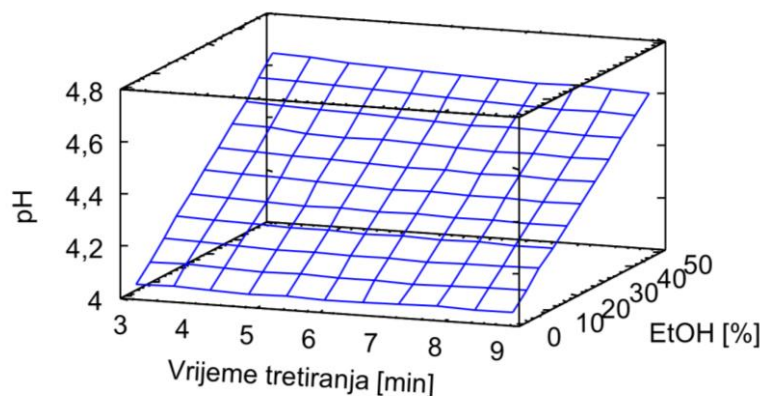
$R^2 = 99,866\%$ ;  $R^2$  (prilagođeno D<sub>f</sub>) = 99,6428 %

ANOVA tablica (Tablica 5) primjer je analize varijance s dva promijenjiva faktora (vrijeme tretiranja i udio etanola) i efektom interakcije. P-vrijednost predstavlja empirijsku razinu značajnosti. Teorijska razina značajnosti ( $\alpha$ ) je 5 %, odnosno 0,05. Za udio etanola je p-vrijednost manja od 0,05, odnosno udio etanola je statistički značajan za pH-vrijednost.  $R^2$  označava kako navedeni model objašnjava 99,866 % varijabilnosti pH, odnosno 99,6428 % ako je prilagođen D<sub>f</sub>.



**Slika 7.** Pareto dijagram za pH za uzorke tretirane konvencionalnom metodom

Na dijagramu (Slika 7) se kao statistički značajni podatci uzimaju oni koji su desno od plave linije. U ovom slučaju je to udio etanola, što je ustanovljeno i u ANOVA tablici (Tablica 5).



**Slika 8.** Procjena površine odziva za pH kod uzoraka tretiranih u vodenoj kupelji

Ovakav prikaz (Slika 8) omogućuje uvid u dobivene rezultate uključujući sve moguće kombinacije nezavisnih varijabli. Na slici je jasno vidljivo da je pH-vrijednost najveća tijekom 3-minutnog tretmana uzorka s 50 % etanola, dok je najmanja kod uzoraka s 0 % etanola.

**Tablica 6.** Optimizacija pH – vrijednosti konvencionalnom metodom

Polinom optimizacije	Optimalan odziv			
$\text{pH} = 4,08133 - 0,0119444 \cdot \text{Vrijeme tretiranja} + 0,0118533 \cdot \text{EtOH} + 0,000888889 \cdot \text{Vrijeme tretiranja}^2 - 0,00014 \cdot \text{Vrijeme tretiranja} \cdot \text{EtOH} + 0,0000128 \cdot \text{EtOH}^2$	Faktor	Nisko	Visoko	Optimalno
	Vrijeme tretiranja	3,0	9,0	3,0
	Udio EtOH	0,0	50,0	50,0
	Optimalan pH: 4,65717			

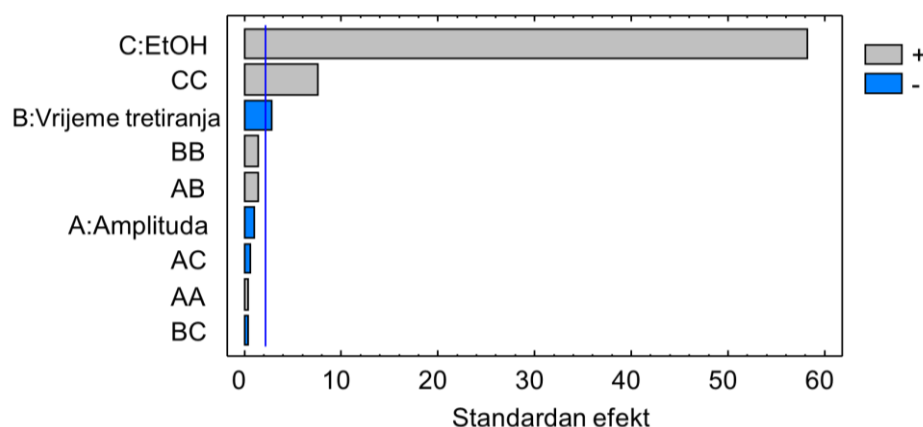
Prema provedenoj statističkoj analizi optimalna pH-vrijednost za uzorke tretirane u vodenoj kupelji iznosi 4,65717. Optimalni uvjeti tretiranja uključuju udio etanola od 50 % te vrijeme tretiranja od 3 minute (Tablica 6). Optimizacija je provedena s ciljem postizanja najvećeg pH.

**Tablica 7.** Statistička značajnost varijabli na pH-vrijednost – ultrazvuk

Izvor	Zbroj kvadrata	Df	Srednja vrijednost kvadrata 22222	F-omjer	p-vrijednost
A:Amplituda	0,000382722	1	0,000382722	0,66	0,4275
B:Vrijeme tretiranja	0,00366939	1	0,00366939	6,34	<b>0,0222</b>
C:EtOH	1,94242	1	1,94242	3354,31	<b>0,0000</b>
AA	0,0000375	1	0,0000375	0,06	0,8022
AB	0,000736333	1	0,000736333	1,27	0,2751
AC	0,000140083	1	0,000140083	0,24	0,6291
BB	0,0007935	1	0,0007935	1,37	0,2579
BC	0,0000300833	1	0,0000300833	0,05	0,8224
CC	0,0324135	1	0,0324135	55,97	<b>0,0000</b>
Ukupna pogreška	0,00984439	17	0,000579082		
Ukupna korekcija	1,99047	26			

$R^2 = 99,5054 \%$ ;  $R^2$  (prilagođeno  $D_f$ ) =  $99,2436 \%$

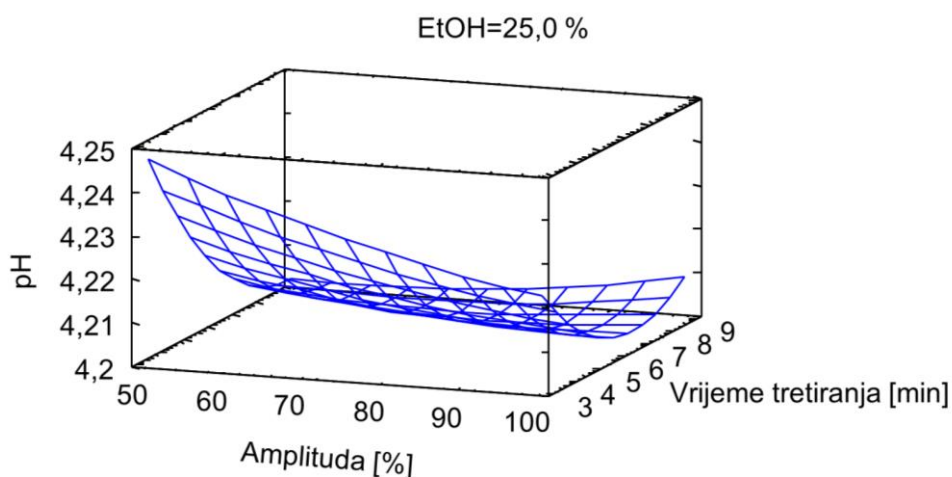
Tablica 7 primjer je analize varijance s tri promijenjiva faktora (amplituda, vrijeme tretiranja i udio etanola) i efektom interakcije. P-vrijednost je manja od 0,05 za vrijeme tretiranja, za udio etanola i kod interakcije udjela etanola te su navedeni faktori statistički značajni za pH-vrijednost.  $R^2$  je za ovaj model nešto niži nego za konvencionalne metode,  $99,5054 \%$ , odnosno  $99,2436 \%$  (prilagođen za  $D_f$ ).



**Slika 9.** Pareto dijagram za pH za uzorke tretirane ultrazvukom

Područje desno od plave linije (Slika 9) ukazuje na statistički značajne faktore koji su

poredani po značajnosti; udio etanola i interakcije udjela etanola te vrijeme tretiranja. Ovaj dijagram može poslužiti i kao vizualni prikaz prethodno izračunatih statistički važnih faktora putem ANOVE (Tablica 7).



**Slika 10.** Procjena površine odziva za pH kod uzoraka s 25 % etanola tretiranih ultrazvukom

S grafa (Slika 10) se može očitati kako je pH-vrijednost najveća kod tretmana od 3 minute i amplitude od 50 %, a najmanja kod tretmana od 9 minuta i amplitude od 50 %.

**Tablica 8.** Optimizacija pH-vrijednosti ultrazvučnim tretmanom

Polinom optimizacije	Optimalan odziv			
$\text{pH} = 4,09581 - 0,00127444 \cdot \text{Amplituda} - 0,0273981 \cdot \text{Vrijeme tretiranja} + 0,00779667 \cdot \text{EtOH} + 0,000004 \cdot \text{Amplituda}^2 + 0,000104444 \cdot \text{Amplituda} \cdot \text{Vrijeme tretiranja} - 0,00000546667 \cdot \text{Amplituda} \cdot \text{EtOH} + 0,00127778 \cdot \text{Vrijeme tretiranja}^2 - 0,0000211111 \cdot \text{Vrijeme tretiranja} \cdot \text{EtOH} + 0,0001176 \cdot \text{EtOH}^2$	Faktor	Nisko	Visoko	Optimalno
	Amplituda	50,0	100,0	50,0
	Vrijeme tretiranja	3,0	9,0	3,0
	Udio EtOH	0,0	50,0	50,0
	Optimalan pH: 4,65406			

S obzirom na provedenu statističku analizu izračunata je optimalna pH-vrijednost za uzorke tretirane ultrazvukom koja iznosi 4,65406. Optimalni uvjeti tretiranja su amplituda od 50 %, udio etanola od 50 % te vrijeme tretiranja od 3 minute (Tablica 8). Postupak optimizacije proveden je s ciljem maksimiziranja pH.

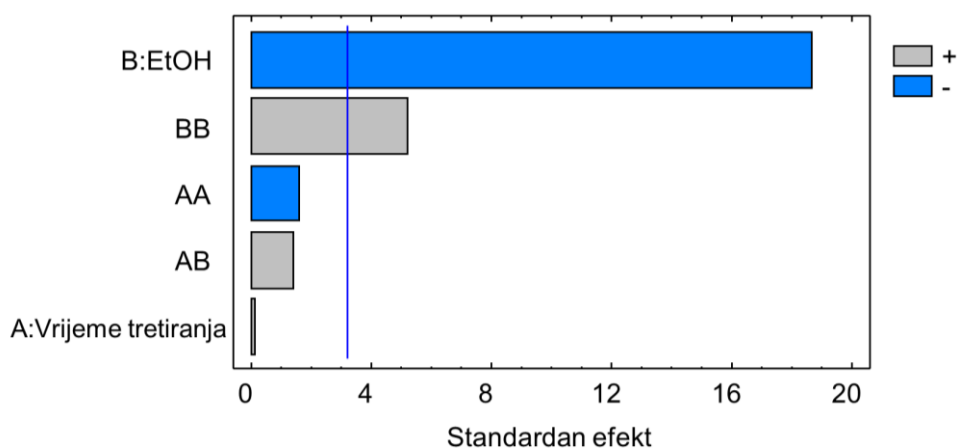
#### 4.2.2. Električna provodljivost

**Tablica 9.** Statistička značajnost varijabli na električnu provodljivost – konvencionalna metoda

Izvor	Zbroj kvadrata	D <sub>f</sub>	Srednja vrijednost kvadrata	F-omjer	p-vrijednost
A:Vrijeme tretiranja	16,335	1	16,335	0,00	0,9689
B:EtOH	3,16899E6	1	3,16899E6	346,77	<b>0,0003</b>
AA	21403,8	1	21403,8	2,34	0,2234
AB	15612,5	1	15612,5	1,71	0,2824
BB	237705,	1	237705,	26,01	<b>0,0146</b>
Ukupna pogreška	27415,9	3	9138,63		
Ukupna korekcija	3,47115E6	8			

$R^2 = 99,2102\%$ ;  $R^2$  (prilagođeno D<sub>f</sub>) = 97,8938 %

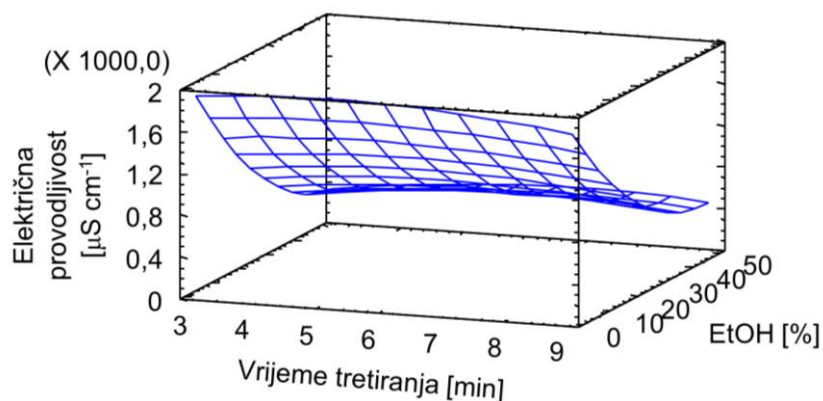
ANOVA tablica (Tablica 9) prikazuje analizu varijance s dva promijenjiva faktora (vrijeme tretiranja i udio etanola) i efektom interakcije. P-vrijednost je manja od 0,05 za udio etanola i interakciju udjela etanola što te faktore čini statistički značajnima za električnu provodljivost. Prema  $R^2$ , ovaj model objašnjava 99,2102 % varijabilnosti električne provodljivosti, odnosno 97,8938 % ako je prilagođen za D<sub>f</sub>.



**Slika 11.** Pareto dijagram za električnu provodljivost kod konvencionalne metode

Na dijagramu (Slika 11) je prikaz udjela etanola i interakcija udjela etanola kao statistički značajnih parametara. Isti zaključak doveden je i analizom varijance (Tablica 9).





**Slika 12.** Procjena površine odziva za električnu provodljivost za tretman u vodenoj kupelji

Grafički su prikazane vrijednosti električne provodljivosti s obzirom na udio etanola i vrijeme tretiranja (Slika 12). Vidljivo je kako je njezina najveća vrijednost pri tretmanu od 6 minuta kod uzorka s 0 % etanola, a najmanja kod uzorka s 50 % etanola tretiranog 3 minute.

**Tablica 10.** Optimizacija električne provodljivosti konvencionalnom metodom

Polinom optimizacije	Optimalan odziv			
$\begin{aligned} \text{Električna provodljivost} = & 1680,82 + \\ & 117,658 \cdot \text{Vrijeme tretiranja} - 61,648 \cdot \text{EtOH} - \\ & 11,4944 \cdot \text{Vrijeme tretiranja}^2 + \\ & 0,833 \cdot \text{Vrijeme tretiranja} \cdot \text{EtOH} + \\ & 0,5516 \cdot \text{EtOH}^2 \end{aligned}$	Faktor	Nisko	Visoko	Optimalno
	Vrijeme tretiranja	3,0	9,0	5,1184
	Udio EtOH	0,0	50,0	1,48552E-7
	Optimalna električna provodljivost: 1981,91 $\mu\text{S cm}^{-1}$			

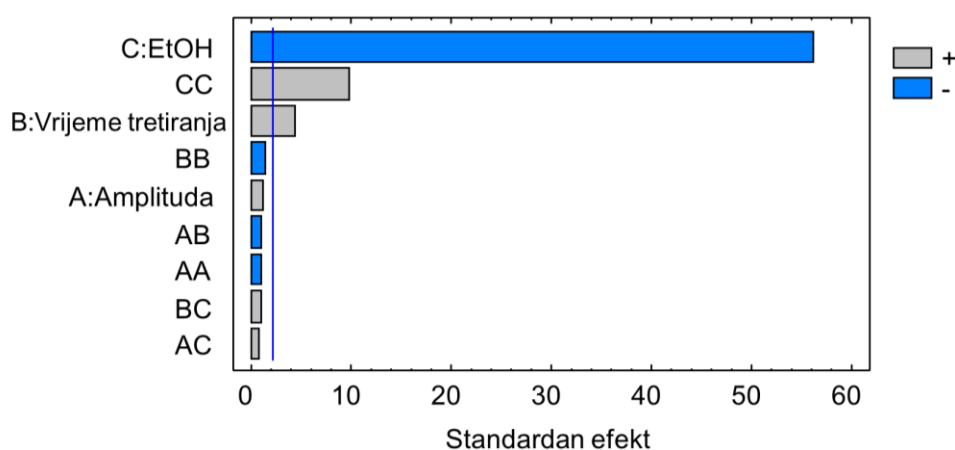
Pomoću STATGRAPHICS-a dobivena je optimalna vrijednost za električnu provodljivost za uzorke tretirane u vodenoj kupelji koja iznosi 1981,91  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Optimalni uvjeti tretiranja uključuju udio etanola od 1,48552E-7 te vrijeme tretiranja od 5,1184 minuta (Tablica 10). Uvjeti optimizacije su usmjereni na postizanje maksimalne vrijednosti električne provodljivosti.

**Tablica 11.** Statistička značajnost varijabli na električnu provodljivost – ultrazvuk

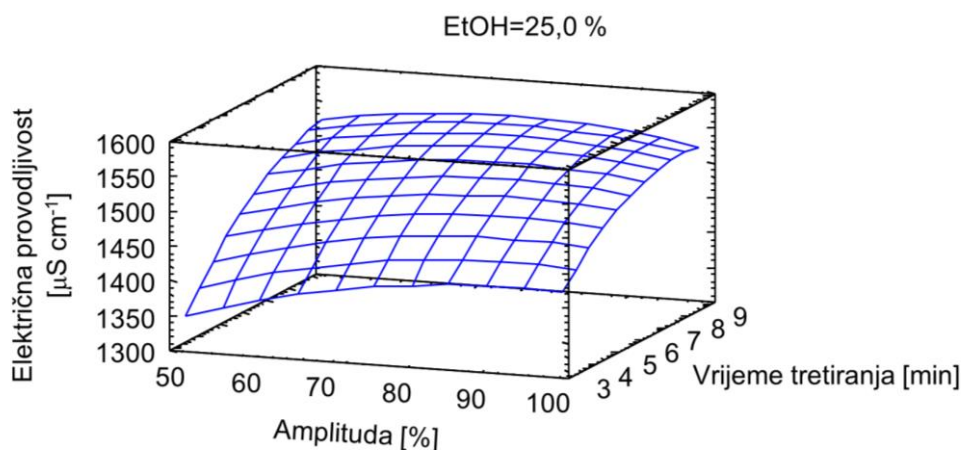
Izvor	Zbroj kvadrata	Df	Srednja vrijednost kvadrata	F-omjer	p-vrijednost
A:Amplituda	5456,64	1	5456,64	1,03	0,3252
B:Vrijeme tretiranja	92220,8	1	92220,8	17,34	<b>0,0006</b>
C:EtOH	1,67302E7	1	1,67302E7	3146,42	<b>0,0000</b>
AA	3877,74	1	3877,74	0,73	0,4050
AB	4059,04	1	4059,04	0,76	0,3944
AC	2117,36	1	2117,36	0,40	0,5364
BB	7415,48	1	7415,48	1,39	0,2539
BC	2864,43	1	2864,43	0,54	0,4730
CC	497760,	1	497760,	93,61	<b>0,0000</b>
Ukupna pogreška	90392,7	17	5317,22		
Ukupna korekcija	1,74364E7	26			

$R^2 = 99,4816\%$  ;  $R^2$  (prilagođeno  $D_f$ ) =  $99,2071\%$

Tablica 11 primjer je ANOVE s tri promijenjiva faktora (amplituda, vrijeme tretiranja i udio etanola) i efektom interakcije. P-vrijednost je manja od 0,05 za vrijeme tretiranja, za udio etanola i kod interakcije udjela etanola te su navedeni faktori statistički značajni za električnu provodljivost. Isti faktori bili su značajni i kod ANOVE za pH (Tablica 7).  $R^2$  za ovaj model je nešto viši nego za konvencionalne metode i iznosi 99,4816 %, odnosno 99,2071 % (prilagođen za  $D_f$ ).

**Slika 13.** Pareto dijagram za električnu provodljivost kod tretmana ultrazvukom

U dijagramu se (Slika 13), kao i u prethodno analiziranoj tablici (Tablica 11), javljaju udio etanola, interakcije udjela etanola i vrijeme tretiranja kao statistički značajni faktori.



**Slika 14.** Procjena površine odziva za električnu provodljivost kod uzoraka s 25 % etanola tretiranih ultrazvukom

Sa slike je moguće očitati najveću vrijednost električne provodljivosti koja se javlja kod uzorka tretiranog 9 minuta na amplitudi od 75 % te najmanju vrijednost dobivenu tretmanom od 3 minute na amplitudi od 50 % (Slika 14).

**Tablica 12.** Optimizacija električne provodljivosti ultrazvučnim tretmanom

Polinom optimizacije	Optimalan odziv			
$\begin{aligned} \text{Električna provodljivost} = & 2162,75 + \\ & 7,73778 \cdot \text{Amplituda} + 83,975 \cdot \text{Vrijeme} \\ & \text{tretiranja} - 64,4356 \cdot \text{EtOH} - \\ & 0,0406756 \cdot \text{Amplituda}^2 - \\ & 0,245222 \cdot \text{Amplituda} \cdot \text{Vrijeme tretiranja} + \\ & 0,0212533 \cdot \text{Amplituda} \cdot \text{EtOH} - \\ & 3,90617 \cdot \text{Vrijeme tretiranja}^2 + \\ & 0,206 \cdot \text{Vrijeme tretiranja} \cdot \text{EtOH} + \\ & 0,460844 \cdot \text{EtOH}^2 \end{aligned}$	Faktor	Nisko	Visoko	Optimalno
	Amplituda	50,0	100,0	69,3302
	Vrijeme tretiranja	3,0	9,0	8,56254
	Udio EtOH	0,0	50,0	9,90106E-8
	Optimalna električna provodljivost:			2790,77 $\mu\text{S cm}^{-1}$

Statističkom obradom dobivena je optimalna vrijednost za električnu provodljivost za uzorke tretirane ultrazvukom u iznosu od 2790,77  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Optimalni uvjeti tretiranja su amplituda od 69,3302 %, udio etanola od 9,90106E-8 te vrijeme tretiranja od 8,56254 minuta (Tablica 12). Optimizacija je provedena s ciljem dobivanja maksimalne vrijednosti električne provodljivosti.

## 5. ZAKLJUČCI

S obzirom na dobivene rezultate dovedeni su sljedeći zaključci:

1. Nakon tretmana konvencionalnom metodom i ultrazvučnim tretmanom dolazi do smanjenja pH-vrijednosti i porasta vrijednosti električne provodljivosti. Kod ultrazvučnog tretmana je ovakva pojava objašnjena stvaranjem slobodnih radikala zbog djelovanja ultrazvuka. Zagrijavanjem uzoraka u vodenoj kupelji dolazi do razaranja staničnog tkiva pod utjecajem topline što uzrokuje izdvajanje otopljene tvari iz uzorka, a time i povećanje električne provodljivosti.
2. Statističkom obradom podataka dobiveni su optimalni uvjeti za tretiranje uzoraka u vodenoj kupelji te je optimalna pH-vrijednost 4,65717 i električna provodljivost 1981,91  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Kod ultrazvučnog tretmana je optimalna vrijednost pH 4,65406 i električna provodljivost od 2790,77  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .
3. Usporedbom konvencionalne i alternativne metode, najveća pH-vrijednost zabilježena je zagrijavanjem u vodenoj kupelji i iznosi 4,650 te se postiže 3-minutnim tretiranjem uzorka s 50 % etanola. Najveća vrijednost električne provodljivosti postignuta je ultrazvučnim tretmanom uzorka bez etanola na amplitudi od 50 % u trajanju od 9 minuta i iznosi 2895  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . S obzirom na to da su pH-vrijednosti dobivene ultrazvučnim tretmanom zanemarivo manje u odnosu na najveću vrijednost kod zagrijavanja u vodenoj kupelji, kao bolja metoda dobivanja što većih pH-vrijednosti i vrijednosti električne provodljivosti uzeta je alternativna metoda tretiranja ultrazvukom.

## 6. POPIS LITERATURE

Anonymous 1 (2021) Zero Waste Manufacturing – What is it and how does it work? zerowaste. <https://www.zerowaste.com/blog/zero-waste-manufacturing-what-is-it-and-how-does-it-work/>.

Pristupljeno 25. svibnja 2022.

Anonymous 2 (2014) Rajčica. Plantea. <https://www.plantea.com.hr/rajcica/>. Pristupljeno 28. svibnja 2022.

Anonymous 3 (n.d.) Q700CA Sonicator. Qsonica. <https://www.sonicator.com/products/q700ca-sonicator>. Pristupljeno 10. lipnja 2022.

Anonymous 4 (n.d.) Medical ultrasonic bath SONOREX DIGITEC. medicalEXPO. <https://www.medicaexpo.com/prod/bandelin-electronic/product-67724-431881.html>.

Pristupljeno 10. lipnja 2022.

Anonymous 5 (2021) Importance of Electrical Conductivity Testing | Measuring Conductivity. Helmut Fischer. <https://www.helmut-fischer.com/helmut-fischer-blog/importance-of-electrical-conductivity-testing>. Pristupljeno 9. lipnja 2022.

Anonymous 6 (n.d.) Istraživački Multiparametarski Mjerač pH/ORP i EC/TDS/Otpor/Salinitet i Temperatura HI5521-02. HANNAinstruments. <https://www.hannainst.hr/research-grade-meter-ph-orp-and-ec-tds-resistivity-salinity-and-temperature-hi5521-02-product>. Pristupljeno 17. lipnja 2022.

Anonymous 7 (n.d.) The role of pH in food and the effect of acidity in canned food and ready meals. TERRA Food-Tech. <https://www.terrafoodtech.com/en/effects-of-ph-in-preserves-and-ready-meals/>. Pristupljeno 8. lipnja 2022.

Anonymous 8 (2007) The Importance of pH Measurement in Assuring Product Quality. Manufacturing.net. <https://www.manufacturing.net/home/article/13183102/the-importance-of-ph-measurement-in-assuring-product-quality>. Pristupljeno 8. lipnja 2022.

Anonymous 9 (2021) Importance of pH Testing for the Food Industry. Labtek Services Ltd. <https://labtekservices.co.uk/electro-chemistry/ph-testing-in-the-food-industry/>. Pristupljeno 8. lipnja 2022.

Arana I (2016) Physical properties of foods : novel measurement techniques and applications. Boca Raton, Fla. Crc Press. str. 121-124.

Banti M (2020) Review on Electrical Conductivity in Food, the Case in Fruits and Vegetables. World J. Food Sci. Technol. **4**, str. 80–89. <https://doi.org/10.11648/j.wjfst.20200404.11>.

Bekermeier C (2021) Importance of pH in Food Production. PacMoore. <https://www.pacmoore.com/blog/importance-of-ph-in-food-production/>. Pristupljeno 8. lipnja 2022.

Elbadrawy E, Sello A (2011) Evaluation of nutritional value and antioxidant activity of tomato peel extracts. Arabian Journal of Chemistry. doi:10.1016/j.arabjc.2011.11.011

EPA (2021) Food Recovery Hierarchy. US EPA - United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/sustainable-management-food/food-recovery-hierarchy>. Pristupljeno 26. svibnja 2022.

FAO (2019) The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction. Rome. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. str. 5.

FAO (2016) SAVE FOOD: Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction. Food losses and waste: a challenge to sustainable development. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.fao.org/save-food/news-and-multimedia/news/news-details/en/c/429182/>. Pristupljeno 24. svibnja 2022.

Iveković D (2018) Laboratorijske vježbe iz "Opće kemije". Prehrambeno – biotehnoški fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 50.

Jambrak AR, Mason TJ, Paniwnyk L, Lelas V (2007) Ultrasonic effect on pH, electric conductivity, and tissue surface of button mushrooms, Brussels sprouts and cauliflower. Czech J. Food Sci., **25**, str. 90–99. <https://doi.org/10.17221/757-cjfs>.

Labs W (2016) Achieving Zero Waste. FOOD ENGINEERING. <https://www.foodengineeringmag.com/articles/95204-achieving-zero-waste?fbclid=IwAR00iK171LokuuqJnBNy1W80mzY4pLx9ODFqSDoFV3-yIwUidyNOAM-5iek>. Pristupljeno 25. svibnja 2022.

Lavilla I, Bendicho C (2017) Fundamentals of Ultrasound-Assisted Extraction. U: Dominguez González H, Jesús González Muñoz M (ured.) Water Extraction of Bioactive Compounds: From Plants to Drug Development, Elsevier, Amsterdam/Kidlington/Cambridge, str. 291–316.

Navarro-González I, García-Valverde V, García-Alonso J, Periago MJ (2011) Chemical profile, functional and antioxidant properties of tomato peel fiber. Food Res. Int. **44**, str. 1528–1535. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.005>

Nichols L (2022) 1.5D: Suction Filtration. Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry\\_Lab\\_Techniques\\_\(Nichols\)/01%3A\\_General\\_Techniques/1.05%3A\\_Filtering\\_Methods/1.5D%3A\\_Suction\\_Filtration](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_Lab_Techniques_(Nichols)/01%3A_General_Techniques/1.05%3A_Filtering_Methods/1.5D%3A_Suction_Filtration). Pristupljeno 29. svibnja 2022.

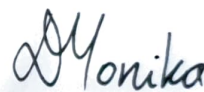
Pingret D, Fabiano-Tixier A-S, Chemat F (2013) Ultrasound-assisted Extraction. U: Rostagno MA, Prado JM (ured.) Natural Product Extraction: Principles and Applications, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, str. 89–112.

Peres GL, Leite DC, da Silveira NP (2015) Ultrasound effect on molecular weight reduction of amylopectin. Starch/Stärke, **67**, str. 407–414. <https://doi.org/10.1002/star.201400230>.

Rutkowska M, Namieśnik J, Konieczka P (2017) Ultrasound-Assisted Extraction. U: Pena-Pereira F, Tobiszewski M (ured.) The Application of Green Solvents in Separation Processes, Elsevier, Amsterdam/Kidlington/Cambridge, str. 301–324.

## Izjava o izvornosti

Ja Monika Dilber izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



---

Vlastoručni potpis