

Određivanje fizikalnih svojstava smjesa jagode i maginje kao potencijalnih sirovina za 3D ispis

Kaurinović, Jelena

Master's thesis / Diplomski 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:159:296651>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

Jelena Kaurinović

**ODREĐIVANJE FIZIKALNIH
SVOJSTAVA SMJESA JAGODE I
MAGINJE KAO POTENCIJALNIH
SIROVINA ZA 3D ISPIS**

Rad je izrađen u Laboratoriju za tehnološke operacije na Zavodu za procesno inženjerstvo te u Laboratoriju za kemiju i tehnologiju voća i povrća Zavoda za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Tomislava Bosiljkova uz pomoć mag. ing. Anice Bebek Markovinović.



Istraživanje je provedeno u sklopu znanstveno-istraživačkog projekta „Tehnologija preprekama i 3D printanje za ekološki prihvatljivu proizvodnju funkcionalnih voćnih sokova (3D-SustJuice)“ (IP-2019-04-2105), voditeljice izv. prof. dr. sc. Danijele Bursac Kovačević.

ZAHVALA

Prije svega bih se željela zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Tomislavu Bosiljkovu koji je bio od velike pomoći tijekom pisanja ovog rada. Hvala Vam što ste uvijek bili spremni pomoći, dati korisne savjete i što ste podijelili sa mnom svoje znanje i iskustvo.

Željela bih se još zahvaliti i doktorandici Anici Bebek Markovinović, Darjanu Pipiću i Goranu Bosancu koji su mi pomogli u izvedbi eksperimentalnog dijela ovog rada. Hvala Vam na pristupačnosti i ugodnom društvu u laboratoriju.

Hvala i svim ostalim djelatnicima PBF-a od kojih sam također naučila jako puno, ne samo o struci, nego i o životnim vrijednostima.

Hvala i mojim prijateljima, posebno prijateljicama s fakulteta bez kojih studiranje ne bi bilo ni upola tako zabavno. Uljepšali ste mi studentske dane i učinili ih nezaboravnima.

Na kraju bih se željela zahvaliti i svim članovima svoje obitelji koji su uvijek vjerovali u mene i pružali mi beskrajnu potporu i ljubav!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za procesno inženjerstvo
Laboratorij za tehnološke operacije

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

ODREĐIVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA SMJESA JAGODE I MAGINJE KAO POTENCIJALNIH SIROVINA ZA 3D ISPIS

Jelena Kaurinović, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058212717

Sažetak: Cilj ovog istraživanja bio je ispitati mogućnost korištenja jagoda i maginja kao potencijalnih sirovina za 3D ispis te utvrditi utjecaj odabranih programa ispisa (program 1 i 2) i vrsta škrobova (kukuruzni i pšenični) u različitim udjelima (4, 6, 8, 10, 15 i 20 %) na fizikalna svojstva ispisanih proizvoda: pH, boju, dimenzije ispisa, teksturu i raspodjelu veličine čestica. Kukuruzni i pšenični škrob, kao niti različiti programi ispisa, nisu doveli do značajne promjene u vrijednosti pH. Uzorci s maginjama ispisani pomoću programa 2 bili su širi nego uzorci ispisani programom 1. Dodatak škroba uzrokovao je smanjenje duljine ispisanih oblika s maginjama, povećanje svjetline proizvoda s jagodama i povećanje vrijednosti b^* parametra boje proizvoda s maginjama. Također, povećanje udjela kukuruznog i pšeničnog škroba u uzorcima s obje vrste voća rezultiralo je povećanjem udjela sitnijih čestica u ispisanim proizvodima što je posljedično dovelo do povećanja tvrdoće ispisanih motiva.

Ključne riječi: *3D ispis hrane, jagoda, maginja, fizikalna svojstva*

Rad sadrži: 62 stranice, 38 slika, 7 tablica, 58 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Pomoć pri izradi: Anica Bebek Markovinović, mag. ing.

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Danijela Bursać Kovačević (predsjednica)
2. izv. prof. dr. sc. Tomislav Bosiljkov (mentor)
3. izv. prof. dr. sc. Sven Karlović (član)
4. izv. prof. dr. sc. Davor Valinger (zamjenski član)

Datum obrane: 29. rujna 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Process Engineering
Laboratory for Unit Operations

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Engineering

DETERMINATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF A STRAWBERRY AND STRAWBERRY TREE FRUIT MIXTURES AS POTENTIAL RAW MATERIALS FOR 3D FOOD PRINTING

Jelena Kaurinović, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058212717

Abstract: The aim of this study was to investigate the applicability of strawberries and strawberry tree fruits as potential raw materials for 3D food printing and determine the influence of the selected printing programs (programs 1 and 2) and starch types of (corn and wheat starch) in different levels (4, 6, 8, 10, 15 and 20 %) on the physical properties of the printed products: pH, color, dimensions, texture and particle size distribution. Corn and wheat starch, as well as different printing programs, did not significantly change pH. Printed constructs resulted in a decrease in the length of the printed figures containing strawberry tree fruits, an increase in the lightness of samples containing strawberries, and the increase in the yellowness (b^*) of strawberry tree fruit products. Also, as the amount of corn and wheat starch in the samples from both types of fruit increased, the amount of smaller particles in the samples also increased, which consequently led to an increase in the hardness of the printed objects.

Keywords: *3D food printing, strawberries, strawberry tree fruit, physical properties*

Thesis contains: 62 pages, 38 figures, 7 tables, 58 references

Original in: Croatian

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

Mentor: Tomislav, Bosiljkov, PhD, Associate professor

Technical support and assistance: *Anica, Bebek Markovinović, mag. ing.*

Reviewers:

1. Danijela, Bursać Kovačević, PhD, Associate professor (president)
2. Tomislav, Bosiljkov PhD, Associate professor (mentor)
3. Sven, Karlović, PhD, Associate professor (member)
4. Davor, Valinger, PhD, Associate professor (substitute)

Thesis defended: September 29th, 2022

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. JAGODA.....	2
2.2. MAGINJA.....	3
2.3. 3D ISPIS PREHRAMBENIH PROIZVODA	6
2.3.1. Tehnike ispisa	6
2.3.2. Voće kao sirovina za 3D ispis	8
2.3.3. Optimiranje procesnih parametra	9
2.4. TEKSTURA HRANE.....	11
2.5. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. MATERIJALI	16
3.2. METODE RADA.....	16
3.2.1. Priprema smjese za 3D ispis.....	16
3.2.2. Ispis pomoću 3D pisaa	18
3.2.3. Određivanje pH vrijednosti	19
3.2.4. Određivanje parametara boje.....	20
3.2.5. Određivanje dimenzija ispisanih proizvoda	21
3.2.6. Mikroskopska analiza	22
3.2.7. Određivanje teksturnih svojstava.....	23
3.2.8. Određivanje raspodjele veličine čestica	25
3.2.9. Obrada podataka	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. pH.....	28
4.2. OBOJENJE.....	30
4.3. DIMENZIJE	35
4.4. TEKSTURA.....	39
4.5. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA	46
1. ZAKLJUČCI	55
2. LITERATURA	56

1. UVOD

Trodimenzionalni (3D) ispis je aditivna tehnologija koja se za proizvodnju prehrambenih proizvoda primjenjuje od 2007. godine. U početcima se tehnologija koristila u svrhu kreiranja kompleksnih geometrijskih oblika koji se nisu mogli postići konvencionalnim metodama, no s vremenom se fokus s vizualnog prebacio na proizvodnju personalizirane hrane visoke nutritivne vrijednosti. Zbog brojnih prednosti koje nudi, interes za 3D ispis hrane se svake godine povećava. Neke od svjetski poznatih korporacija koje su uvrstile tehnologiju 3D ispisa u proizvodnju su: Oreo (keksi), Barilla (tjestenina), Ruffles (čips), Hershey's (čokolade).

Jagode i maginje su voće bogato vitaminom C i fenolnim spojevima zaslužnim za očuvanje zdravlja. Izvrsne su sirovine za proizvodnju funkcionalne hrane koja je na tržištu sve više tražena. Tehnologija 3D ispisa pruža mogućnost stvaranja proizvoda raznih geometrijskih oblika što bi posebno moglo privući djecu i približiti im konzumaciju zdrave hrane, ali i mogućnost stvaranja proizvoda modificirane teksture što je od izrazite važnosti za osobe koje pate od poremećaja gutanja. Limitirajući čimbenik kod ispisa voća je visok udio vode te posljedično smanjena viskoznost zbog čega je prije ispisa iz smjese nužno ukloniti dio vode ili dodati hidrokoloide poput škroba.

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost korištenja jagoda i maginja kao potencijalnih sirovina za 3D ispis, utvrditi utjecaj odabranih programa ispisa i vrsta škrobova u različitim udjelima na fizikalna svojstva ispisanih proizvoda: pH, boju, dimenzije, teksturu i raspodjelu veličine čestica.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JAGODA

Vrtna jagoda (lat. *Fragaria x ananassa* Duch.) predstavlja hibridno potomstvo virdžinijske (*Fragaria virginiana*) i čileanske jagode (*Fragaria chiloensis*) nastalo u Francuskoj tijekom 18. stoljeća. Zbog velikog broja naknadno razvijenih sorti koje pokazuju toleranciju na različite okolišne uvjete, jagode se mogu uzgajati unutar širokih ekoloških uvjeta te se površine uzgoja postupno povećavaju (Sharma i sur., 2019; Adak i sur., 2017). Glavni proizvođači jagoda u svijetu su Kina (40,3 % ukupne svjetske proizvodnje), Sjedinjene Američke Države (15,7 %) i Meksiko (7,14 %); dok se u Europi ističu Turska (4,34 %) i Španjolska (3,9 %) (Fierascu i sur., 2020).

Jagode su izrazito osjetljive na mehanička oštećenja nastala tijekom rukovanja, skladištenja ili transporta koja mogu dovesti do ubrzanog propadanja cijelog ploda što ih čini lako kvarljivom namirnicom. Veliki broj plodova s naizgled malim oštećenjima odbacuje se tijekom berbe, ali i u lancu opskrbe, što rezultira značajnim gubicima i rasipanjem hrane (An i sur., 2020). Atraktivne senzorske karakteristike (okus, boja i miris), ali i visoka nutritivna vrijednost čine jagode cijenjenom među velikim brojem potrošača. Osim u svježem, jagode se na tržištu mogu naći i u prerađenom obliku: smrznute, u obliku želiranih proizvoda, sokova, osvježavajućih bezalkoholnih pića i sl. (Paparozzi i sur., 2018).

Jagode se ističu visokom udjelom vode (oko 90 %) te posljedično tome i niskom energetsom vrijednošću (27 kcal 100 g⁻¹ svježeg ploda) (Ricci i sur., 2019). Najveći udio suhe tvari topljive u vodi čine šećeri od kojih dominiraju glukoza i fruktoza (80-90 %) u omjeru 1:1. Od organskih kiselina najzastupljenija je limunska kiselina koja uz ostale prisutne kiseline utječe na pH vrijednost ploda te doprinosi stabilnosti boje i aktivnosti oksidacijskih enzima (Sood i Bandral, 2019). Jagode su dobar izvor minerala poput mangana, joda, željeza, bakra i fosfora neophodnih za održavanje životnih funkcija svih živih organizama. Posebno su poznate po visokom sadržaju vitamina C, no jagode također pružaju i nekoliko drugih vitamina u manjoj mjeri kao što su: tiamin (B1), riboflavin (B2) i niacin (B3) te vitamine E, K i A (Miller i sur., 2019). Detaljan kemijski sastav svježeg ploda jagode prikazan je u Tablici 1.

Nadalje, jagode, kao i proizvodi od jagode, sadrže značajan udio polifenolnih spojeva kao što su flavonoidi, među kojima poseban značaj imaju antocijani, zatim fenolne kiseline (derivati hidroksicimetnih i hidroksibenzojevih kisleina), stilbeni, lignani, tanini i drugi (Bursać

Kovačević i sur., 2015). Navedeni bioaktivni spojevi djeluju kao antioksidansi sudjelovanjem u reakcijama uklanjanja i/ili neutralizacije slobodnih radikala kisika zbog čega sprječavaju oštećenja DNA (Baby i sur., 2018). Osim antioksidacijskog učinka, fenolni spojevi djeluju protuupalno te imaju antidijabetički, antimikrobni, kardioprotektivni i neuroprotektivni učinak, stoga jagoda posjeduje veliki potencijal u proizvodnji funkcionalne hrane koja je na tržištu sve više tražena (Bebek Markovinović i sur., 2022; Kobi i sur., 2018).

Tablica 1. Kemijski sastav svježeg ploda jagode (Ricci i sur., 2019; Sood i Bandral, 2019)

Komponenta	100 g svježeg ploda
Voda (g)	90,5
Proteini (g)	0,9
Lipidi (g)	0,4
Ugljikohidrati (g)	5,3
Topljivi šećeri (g)	5,3
Vlakna (g)	1,6
Natrij (mg)	2
Kalij (mg)	160
Željezo (mg)	0,8
Kalcij (mg)	35
Fosfor (mg)	28
Vitamin B1 (mg)	0,02
Vitamin B2 (mg)	0,04
Vitamin B3 (mg)	0,5
Vitamin C (mg)	54
Vitamin A (IU)	27
Vitamin E (mg)	0,14

2.2. MAGINJA

Maginja je crveni mesnati plod nalik jagodi, promjera 2-3 cm koji raste na niskom drvetu ili grmu poznatim pod nazivom obična planika (*Arbutus unedo* L.) (slika 1). Prirodno stanište planike je na području mediteranske klime, no može se pronaći i u regijama za koje su

karakteristična vruća ljeta s blagim kišnim zimama. Plodovi su jestivi, ali tek u odmakloj fazi zrelosti poprimaju sladak okus što ograničava njihovu uporabu u svježem obliku. Obično se konzumiraju prerađeni u obliku džema, pekmeza ili se koriste za proizvodnju jakih alkoholnih pića. Također, svježi plodovi tradicionalno se koriste i u alternativnoj medicini u svrhu liječenja bolesti bubrega, uroloških problema, gastritisa te gastrointestinalnih poremećaja (Boussalah i sur., 2018; Morgado i sur., 2018).

Poznato je da kemijski sastav voća uvelike ovisi o okolišnim uvjetima, što je posebno izraženo u slučaju nekultiviranog voća poput maginje. Prema objavljenoj literaturi, može se utvrditi kako općenito za kemijski sastav maginje vrijedi sljedeće: udio vode je otprilike 60 %, a najveću količinu suhe tvari čine ugljikohidrati (skoro 40 % ukupne težine svježeg ploda). Većinu ugljikohidrata čine glukoza i fruktoza u omjeru oko 0,6. Maginje se posebno ističu po količini dijetetskih vlakana čija ukupna količina u plodu prelazi 6 g 100 g⁻¹ bez obzira na različito geografsko podrijetlo. Od mineralnih tvari najzastupljeniji je kalij, ali značajna je i prisutnost natrija, kalcija i magnezija. Također, maginje sadrže i znatnu količinu komponenti s antioksidativnim djelovanjem kao što su vitamin C, vitamin E i karotenoidi te razne fenolne spojeve kao što su fenolne kiseline, flavonoidi, proantocijani, antocijani i dr. čija je prisutnost uvelike zaslužna za brojne zdravstvene benefite koje maginja pruža (Boussalah i sur., 2018; Morgado i sur., 2018).

Tablica 2 prikazuje detaljni kemijski sastav maginja s područja Republike Hrvatske koje se ističu po udjelu dijetalnih vlakana od 18 g 100 g⁻¹ ploda. Uzimajući u obzir kako je preporučeni dnevni unos vlakana za muškarce 38 g dan⁻¹ te za žene 25 g dan⁻¹ (Ait Ihaj i sur., 2021), unos 100 g maginja muškim osobama može pružiti 47 % te ženskim osobama čak 72 % preporučenog dnevnog unosa zbog čega se maginje smatraju bogatim izvorom vlakana.

Maginje mogu poslužiti kao izvrsna sirovina u proizvodnji dodatka prehrani ili funkcionalne hrane (visok udio vitamina C, vlakana i bioaktivnih komponenti). Unatoč tome, nedovoljno su iskorištene u prehrani ljudi i njihova upotreba još uvijek nije dosegla industrijske razmjere, zbog čega je potrebo poduzeti mjere koje bi povećale korištenje ove vrste (Ait Ihaj i sur., 2021; Morgado i sur., 2018).



Slika 1. Obična planika (A); zrela maginja (B); nezreli plod (C); cvjetovi (D) (Morgado i sur., 2018)

Tablica 2. Kemijski sastav maginje s područja Republike Hrvatske (Vidrih i sur., 2013)

Komponenta	100 g svježeg ploda
Voda (g)	46,7
Ugljikohidrati (g)	21,05
Proteini (g)	0,82
Lipidi (g)	0,43
Vlakna (g)	18,49
Kalij (mg)	118,61
Kalcij (mg)	36,05
Fosfor (mg)	19,99
Magnezij (mg)	9,66
Natrij (mg)	20,63
Vitamin C (mg)	255,29

2.3. 3D ISPIS PREHRAMBENIH PROIZVODA

3D ispis je proces koji uključuje nanošenje materijala sloj po sloj kako bi se formirao dizajnirani objekt. Kvaliteta dobivenog proizvoda ovisi o svojstvima upotrijebljenog materijala, procesnim parametrima i postprocesnim radnjama (npr. pečenje ili sušenje). Tehnologija 3D ispisa pruža mogućnost kreiranja proizvoda posebnog izgleda, okusa i teksture te omogućuje stvaranje personalizirane hrane koja je prilagođena nutritivnim potrebama svakog pojedinca (Tomašević i sur., 2021). Osim toga, 3D ispis povećava upotrebu postojećih prehrambenih materijala, sprječava bacanje hrane korištenjem nusproizvoda (npr. mesni ostaci) i ostale hrane koja bi se inače odbacila (npr. voće i povrće s mehaničkim oštećenjima). Unatoč navedenim prednostima, dugotrajnost ispisa i visoka cijena uređaja predstavljaju neka od ograničenja zbog kojih 3D ispis trenutno nije u široj primjeni (Pereira i sur., 2021; Portanguen i sur., 2019; Feng i sur., 2018).

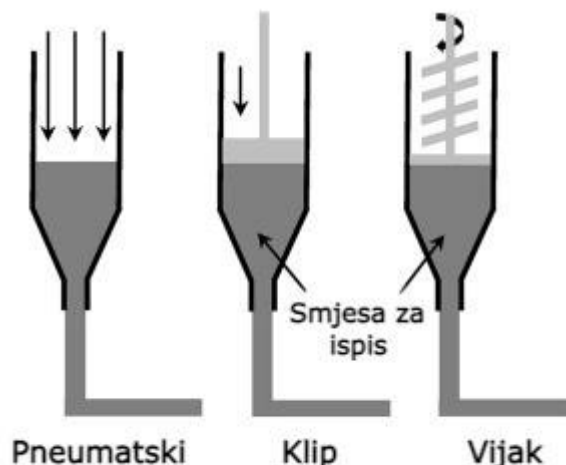
2.3.1. Tehnike ispisa

Trenutno postoji četiri različitih tehnika 3D ispisa hrane koje se koriste u komercijalne i istraživačke svrhe, a to su: ispis na principu ekstruzije (engl. *extrusion printing* ili *fused deposit modeling*), selektivno lasersko sinteriranje (engl. *selective sintering*), ispis primjenom tekućeg vezivnog sredstva (engl. *binder jetting*) i ispis na principu tintnih pisaa (engl. *inkjet printing*) (Tomašević i sur., 2021).

Odabir tehnike ispisa ovisi o vrsti materijala koji se namjerava koristiti (tekućine, prahovi ili polukruti materijali). Ispis na bazi ekstruzije zahtijeva materijale s visokom viskoznošću koji posjeduju odgovarajuću mehaničku čvrstoću za održavanje oblika, dok ispis na principu tintnih pisaa zahtijeva sirovine s nižom viskoznošću. U slučaju tehnika selektivnog laserskog sinteriranja i ispisa primjenom tekućeg vezivnog sredstva, kao sirovine se koriste prahovi (Pereira i sur., 2021).

Ispis na principu ekstruzije predmet je najvećeg broja istraživanja te ima najširu primjenu u proizvodnji hrane. Neki od primjera namirnica koje se mogu koristiti za ispis navedenom tehnikom su: rastopljena čokolada i materijali meke konzistencije poput tijesta, pire krumpira, sira, paste od mesa i sl. Tijekom procesa tiskanja rastopljeni materijal, kaša ili pasta kontinuirano se istiskuju kroz mlaznicu koja se pomiče u različitim smjerovima i formira željeni oblik nanoseći materijal sloj po sloj. Materijal se iz mlaznice može ekstrudirati pomoću tri različita mehanizma: vijkom, pneumatski i klipom (slika 2). U procesu ekstruzije s vijcima, prehrambeni

materijali se pune u hranilicu uzorka i transportiraju do vrha mlaznice pokretnim vijkom. Prilikom ekstruzije sirovina se može kontinuirano ubacivati u spremnik što omogućava kontinuirani ispis. Međutim, takav način ekstruzije nije prikladan za kaše izrazito visoke viskoznosti kod kojih je uočena pojava deformacija i loše razlučivosti ispisanih proizvoda. U slučaju pneumatske ekstruzije i ekstruzije uz pomoć klipa kontinuirano odvijanje procesa ispisa nije moguće, a materijal se iz prethodno napunjenih mlaznica istiskuje primjenom tlaka zraka odnosno klipom (Tejada-Ortigoza i Cuan-Urquizo, 2022; Liu i sur., 2017).



Slika 2. Ispis na principu ekstruzije (prema Portanguen i sur., 2019)

Selektivno lasersko sinteriranje (SLS) uključuje primjenu snage lasera za spajanje čestica praha u željenu 3D strukturu. Nanošenjem tankog sloja praha, laser skenira poprečni presjek površine sloja pri čemu dolazi do taljenja šećera i masti unutar praha te u konačnici selektivnog spajanja čestica. Nakon skeniranja ispušta se novi sloj materijala te se postupak ponavlja do postizanja željenog oblika, a nerastopljeni prah se uklanja i koristi za slijedeći postupak ispisa. SLS omogućava proizvodnju kompleksnih 3D struktura visoke razlučivosti, no raspoloživi materijal je ograničen na sirovine poput šećera, masti ili škrobnih zrnca (Tomašević i sur., 2021; Liu i sur., 2017).

Slično SLS-u, ispis primjenom tekućeg vezivnog sredstva također gradi strukture fuzijom čestica praha, no u ovom slučaju fuzija se postiže nanošenjem vezivnih tekućina koje u kontaktu s praškastim materijalima uzrokuju aglomeraciju čestica. Obje tehnike se koriste pretežito u pripravi konditorskih proizvoda (Mantihal i sur., 2020; Pereira i sur., 2021).

Ispis na principu tintnih pisaa odvija se doziranjem mlaza kapljica kroz toplinsku ili

piezoelektričnu glavu na površinu hrane kao što su keksi, kolači, torte, pizza i sl. Koriste se materijali niske viskoznosti koji ne posjeduju dovoljnu mehaničku čvrstoću da bi održale 3D strukturu, stoga se obično kreiraju dvodimenzionalne slike koje služe kao ukras na površini namirnica (Liu i sur., 2017).

2.3.2. Voće kao sirovina za 3D ispis

Sirovine koje se koriste za 3D ispis klasificirane su u tri kategorije: (1) prirodno pogodni materijali za ispis kao što su tijesto, glazure, čokolada i sir; (2) tradicionalni materijali koji se ne mogu tiskati u prirodnom obliku što uključuje meso, ribu, voće i povrće; (3) alternativni materijali - kukci i alge (Pallottino i sur., 2016).

Svojstva materijala od kojeg su pripremljene smjese za ispis ključna su za postizanje visoke kvalitete ispisanog proizvoda. Jestive tinte namijenjene za ispis moraju imati dovoljnu mehaničku čvrstoću za održavanje vlastite težine i težine gornjih slojeva, ali i dovoljno nisku viskoznost kako bi mogle neometano prolaziti kroz mlaznice. Voće je bogato mineralima i vitaminima te zbog toga ima veliki potencijal u proizvodnji personalizirane, nutritivno bogate hrane dobivene postupkom 3D ispisa. Neki od primjera uspješno tiskanih proizvoda koji sadrže voće objavljenih u znanstvenim časopisima su: grickalice na bazi voća (banana, limun) dizajnirane za djecu 3-10 godina, gel od limunovog soka i koncentrat naranče obogaćen vitaminom D (Baiano 2022; Cui i sur., 2022; Feng i sur., 2018).

Priprema voća za ispis započinje njegovim pranjem, usitnjavanjem (rezanje, drobljenje, gnječenje) i homogenizacijom. Također, u pripremu voćne smjese za ispis preporuča se uključiti i postupak prosijavanja kako bi se odstranile veće čestice i postigla bolja prilagodljivost prolaska smjese kroz mlaznice pisača različitih promjera. Zbog visokog udjela vode, voćne kaše imaju nisku viskoznost i nisu pogodne za ispis bez daljnjih modifikacija. Jedan od načina kojim se poboljšava mogućnost ispisa voćnih smjesa je odvajanje tekuće faze od pulpe pomoću sokovnika te naknadno vraćanje tekuće faze pulpi do koncentracije koja daje odgovarajuću viskoznost za ispis. Osim toga, viskoznost pripremljenih voćnih smjesa najčešće se povećava dodatkom hidrokoloida kao što su agar, alginati, karagenan i ksantan guma, derivati celuloze, želatina, pektini i škrobovi (Ricci i sur., 2019; Voon i sur., 2019; Azam i sur., 2018; Liu i sur., 2018).

Količina hidrokoloida koju je potrebno dodati smjesama za ispis ovisi o vrsti sirovine. Što sirovina ima veći udio škroba i manji udio vode, potrebno je dodati manje hidrokoloida (Pant i sur., 2021). Yang i sur. (2017) proučavali su utjecaj različitih udjela krumpirovog škroba (10; 12,5; 15; 17,5 i 20 g 100 g⁻¹) na reološka i mehanička svojstva gela sa sokom od limuna. Utvrdili

su kako previsoke koncentracije škroba (17,5 i 20 g 100 g⁻¹) dovode do prevelikog povećanja viskoznosti proizvoda, otežanog procesa ekstruzije i posljedično lošijeg izgleda proizvoda radi začepljenja mlaznica; dok su proizvodi s nižim udjelom škroba (10 i 12,5 g 100 g⁻¹) imali manju viskoznost, lakše su se ekstrudirali, ali nisu mogli očuvati oblik nakon ispisa. Pri optimalnoj koncentraciji škroba od 15 g 100 g⁻¹ proizvod je vizualno najbolje izgledao i imao glatku površinu s neznatnim defektima. Nadalje, potrebno je naglasiti kako visoke koncentracije hidrokoloida dovode do promjene okusa u smjesama za ispis. Percepcija arome i okusa opada s porastom njihove koncentracije. Lee i sur. (2019) utvrdili su kako je udio ksantan gume od 10 % u smjesama za 3D ispis pripremljenim od špinata u prahu rezultirao promjenom okusa proizvoda. Ranija istraživanja pokazala su kako dodatak ksantan gume smanjuje percipirani intenzitet kiselosti, slatkoće i gorčine limunske kiseline, saharoze i kofeina (Pant i sur., 2021).

Smjesama za ispis mogu se dodati i drugi aditivi kao što su sredstva protiv posmeđivanja. Najčešće su to askorbinska i limunska kiselina koje se prirodno nalaze u sokovima naranče i limuna. Osim njih, mogu se koristiti i druge organske kiseline (mliječna, jabučna, vinska i octena), natrijev klorid, kalcijev klorid, etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) i dr. (Ricci i sur., 2019).

S obzirom da je voće sirovina koja se brzo kvari, posebno je važno tijekom procesa proizvodnje paziti na higijenske uvjete. Kako bi se rok trajanja produžio, nužno je pranje sirovina u kloriranoj vodi, dezinfekcija uređaja za usitnjavanje voća i dijelova 3D pisaa koji dolaze u kontakt sa smjesom, održavanje niske temperature prilikom pripreme smjese za ispis, skladištenje pripremljene smjese u hladnjaku do procesa ispisa. Produljenje trajnosti ispisanih proizvoda moguće je postići korištenjem posebnih ambalažnih materijala te pakiranjem u modificiranoj atmosferi (Ricci i sur., 2019).

2.3.3. Optimiranje procesnih parametra

Pravilno postavljanje procesnih parametara, kao što su promjer i visina mlaznice, brzina kretanja mlaznice, brzina ekstruzije i temperatura ispisa, nužno je radi postizanja veće preciznosti ispisa i kvalitete proizvoda (Perez i sur., 2019).

Temperatura mlaznice utječe na fluidnost pripremljene formulacije: povećanje temperature dovodi do smanjenja viskoznosti smjese. Osim mlaznica, zagrijavati ili hladiti se može i platforma pisaa prilikom čega temperatura utječe na strukturu hrane nakon taloženja. Jedan od primjera procesa ispisa u kojem se regulira temperatura smjese unutar mlaznica je ispis

čokolade koja se rastali djelovanjem topline što omogućuje lakšu ekstruziju. Međutim, većina dosadašnjih izvedenih procesa 3D ispisa hrane odvija se na sobnoj temperaturi (Perez i sur., 2019; Feng i sur., 2018).

Promjer mlaznice značajno utječe na točnost tiska i izgled površine uzorka. Što je odabrani promjer mlaznice manji, veća je kvaliteta ispisanih uzoraka. Usprkos tome, korištenje mlaznica manjeg promjera iziskuje duži vremenski period ispisa i povećava pritisak snabdijevanja. Prekomjerni pritisak može dovesti do preopterećenja 3D pisača što rezultira trošenjem uređaja. Također, ukoliko je pritisak za ispis prevelik, dolazi do diskontinuiranog taloženja materijala te se samim time kvaliteta ispisa u velikoj mjeri smanjuje. Kako bi se izbjegla situacija u kojoj se materijal ne može kontinuirano ekstrudirati i prekomjerno trošenje stroja, potrebno je prilikom odabira promjera mlaznice uzeti u obzir viskoznost materijala i maksimalni pritisak koji uređaj može podnijeti (Wang i sur., 2022; Feng i sur., 2018).

Visina mlaznice predstavlja vrijednost udaljenosti između vrha mlaznice i platforme pisača. Vrijednost optimalne visine mlaznice (h_c) moguće je dobiti prema razvijenoj jednadžbi [1]:

$$h_c = \frac{V_d}{v_n d_n} \quad [1]$$

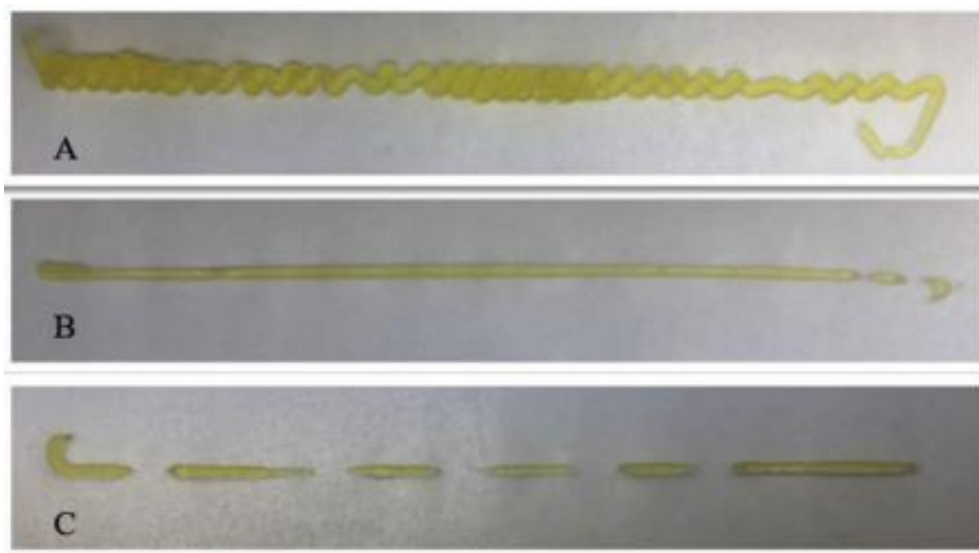
gdje je V_d ekstrudirani volumen smjese jedinici vremena ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), v_n brzina mlaznice (mm s^{-1}) i d_n promjer mlaznice (mm). Primjena niže visine mlaznice nego što je to h_c dovodi do stvaranja širih ekstrudiranih linija nego što je predviđeno, dok se u slučaju postavljanja visine mlaznice veće od h_c javlja značajan broj netočnih dijelova ispisanog oblika iz razloga što ekstrudirane linije ne uspiju doprijeti do građevne površine prije nego mlaznica skrene u drugi smjer (Dankar i sur., 2018; Liu i sur., 2017).

Za postizanje što veće preciznosti ispisa važno je i uskladiti vrijednost brzine kretanja mlaznice s brzinom ekstruzije materijala. Ukoliko je brzina ekstruzije postavljena na način da je brzina kretanja mlaznice znatno sporija, doći će do akumulacije ekstrudiranog materijala stvarajući valovite linije većeg promjera nego što je očekivano (slika 3 A). Nasuprot tome, kada je brzina kretanja mlaznice uvelike veća nego što je brzina ekstruzije materijala, doći će do pojave isprekidanih linija (slika 3 C). Postizanje glatke ravne linije ekstrudiranog materijala moguće je samo kada su vrijednosti navedenih parametara brzina prikladno usklađene (slika 3 B). Veza između brzine ekstruzije i brzine kretanja mlaznice određena je jednadžbom [2] te je

pomoću iste moguće izračunati optimalnu vrijednost brzine ekstruzije preko poznate vrijednosti postavljene brzine kretanja mlaznice i obrnuto.

$$V_d = \frac{\pi}{4} v_n d_n^2 = \frac{\pi}{4} V_n h_c^2 \quad [2]$$

gdje je V_d ekstrudirani volumen smjese jedinici vremena ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), v_n brzina mlaznice (mm s^{-1}), d_n promjer mlaznice (mm) i h_c visina mlaznice (mm) (Guo i sur., 2019; Feng i sur., 2018).



Slika 3. Utjecaj brzine ekstruzije materijala i brzine kretanja mlaznice na oblik linije (Yang i sur., 2017)

2.4. TEKSTURA HRANE

Prema Međunarodnoj organizaciji za standardizaciju (engl. *International Organization for Standardization, ISO*) tekstura obuhvaća sve mehaničke, geometrijske i površinske attribute proizvoda zamjetljive mehaničkim, taktilnim, vizualnim i slušnim receptorima. Mehanički atributi povezani su s reakcijom proizvoda na stres i podijeljeni su u 5 osnovnih karakteristika: tvrdoća, kohezivnost, viskoznost, elastičnosti i ljepljivost. Tvrdoća predstavlja mjeru sile potrebne da se izazove određena razina deformacije i sposobnost proizvoda da zadrži svoj oblik. Kohezivnost je vezana uz unutarnju adhezivnost samog uzorka i mjera je sposobnosti uzorka da se deformira prije nego pukne. Ljepljivost predstavlja silu potrebnu za prekid veze između površine uzorka i vanjskih dodirnih površina, a elastičnost predstavlja sposobnost uzorka da obnovi svoju izvornu strukturu nakon kompresije. Geometrijski atributi odnose se na veličinu, oblik i raspored čestica unutar proizvoda, dok su površinski atributi vezani uz osjećaje uzrokovane sadržajem vlage i/ili masti (Pereira i sur., 2021; ISO 11036, 2020).

Procjenu teksture prehrambenih proizvoda moguće je provesti senzorskim i/ili instrumentalnim analizama. U slučaju procjene kvalitete hrane i predviđanja preferencije potrošača prema proizvodu, prednost se daje senzorskim analizama u kojima se procjena atributa teksture često vrši u kombinaciji s drugim atributima hrane poput boje, arome i okusa. Senzorske analize odvijaju se uz pomoć educiranih stručnjaka (panel) zbog čega je za njihovu realizaciju potrebno izdvojiti veću količinu novca i uložiti više vremena, posebno ukoliko se radi o većoj količini uzoraka kada kod panela dolazi do zamora i adaptacije. Unatoč navedenom, prednost senzorskih analiza naspram instrumentalnih metoda je u tome što uređaji ne mogu u potpunosti oponašati procese koji se odvijaju u ustima prilikom žvakanja hrane, primjerice miješanje sa slinom. Ipak, instrumentalne metode su znatno brže i omogućavaju svrstavanje teksture u mjerljive jedinice koje se mogu standardizirati i povezati sa senzorskim testovima što je posebno korisno u slučaju kontrole kvalitete tijekom razvoja i proizvodnje hrane (Pereira i sur., 2021; Nishinari i Fang, 2018; Brnčić i sur., 2010).

Instrumentalne metode ispitivanja teksture mogu se podijeliti u tri skupine: fundamentalne, imitacijske i empirijske. Fundamentalne metode mjere svojstva poput modula elastičnosti, Poissonovog omjera i sl. Za njih je uočena loša korelacija u usporedbi sa senzorskom evaluacijom prehrambenih proizvoda. Imitacijskim testovima se nastoje oponašati uvjeti kojima je hrana izložena u ustima i toj skupini pripada test dvostrukog zagriža. Empirijske metode obuhvaćaju testove poput penetracije, smicanja i ekstruzije (Raheem i sur., 2021; Nishinari i Fang, 2018).

Analiza profila tekstura (engl. *Texture Profile Analysis*, TPA) jedna je od najčešće korištenih instrumentalnih metoda procjene teksture hrane. Test uključuje dvostruku kompresiju kojom se simulira proces žvakanja tijekom dva ciklusa deformacije (prva dva ugriza u ustima) zbog čega se TPA često naziva „test dvostrukog zagriža“. Provedbom jednog mjerenja moguće je dobiti informacije o nekoliko parametara teksture, kao što su: tvrdoća, adhezivnost, kohezivnost i elastičnost. Uz TPA, za evaluaciju teksture 3D ispisanih proizvoda primjenjuje se test penetracije (engl. *puncture/penetration test*), ali i test ekstruzije. Test penetracije odvija se probijanjem uzorka sondom određenog promjera do određene dubine. Kod odabira sonde poželjno je da njen promjer bude najmanje tri puta manji od promjera uzorka. Osim promjera sonde, utjecaj na rezultate mjerenja imaju i oblik sonde te oblik uzorka. Tijekom testa ekstruzije, prati se sila potrebna za ekstruziju uzorka pomoću klipa kroz otvor spremnika određenog promjera. Rezultati ispitivanja gotovo su neovisni o točnim eksperimentalnim uvjetima (kao npr.

brzina klipa) sve dok je promjer izlaznog otvora spremnika dovoljno velik (Pereira i sur., 2021; Nishinari i Fang, 2018; Brenner i sur., 2017; Karlović i sur., 2009).

2.5. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA

Utjecaj raspodjele veličine čestica na reološka svojstva monodisperznih sustava je poznat. Općenito vrijedi da, kada je veličina čestica povećana, suspenzije imaju manju viskoznost iz razloga što su brojnost čestica i njihove interakcije smanjene. Međutim, kako većina sustava nisu monodisperzni, potrebno je istražiti dodatni učinak raspodjele veličine čestica (Lee i sur., 2019).

Lee i sur. (2019) smatraju kako se informacije o veličini čestica mogu koristiti kao indeks za optimizaciju 3D ispisa prehrambenih materijala. Veličina čestica ima značajan utjecaj na mehaničku čvrstoću potrebnu da materijal izdrži vlastitu težinu bez deformacija tijekom procesa 3D ispisa te na fluidnost za neometano istiskivanje kroz mlaznice. Shahbazi i sur. (2021) su utvrdili kako smanjenje veličine čestica u smjesama za ispis poboljšava razlučivost nanesenih slojeva, preciznost ispisa i rezultira proizvodom dobro definirane geometrije.

Nepravilna kontrola veličine čestica u smjesama za 3D ispis može biti povezana sa začepljenjem mlaznica, koje prilikom procesa ispisa svakako treba izbjeći (Theagarajan i sur., 2019).

Neke od tehnika koje se koriste za određivanje raspodjele veličine čestica su: suho i mokro prosijavanje, mikroskopija i laserska difrakcija.

Suhim prosijavanjem čestice se razdvajaju u klase pomoću niza sita koji su posloženi prema padajućoj vrijednosti veličine otvora. Prije analize potrebno je označiti sva prazna sita koja će se koristiti i izmjeriti im masu. Izvagana sita se poslažu u niz i gornje sito se napuni uzorkom (100 g) nakon čega se sita protresaju. U trenutku kada proces prosijavanja završi, sitima se ponovno odredi masa te se iz dobivenih podataka izračuna geometrijski srednji promjer prema slijedećoj jednadžbi:

$$d_{gw} = \log^{-1} \frac{\sum_{i=1}^n (W_i \log \bar{d}_i)}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad [3]$$

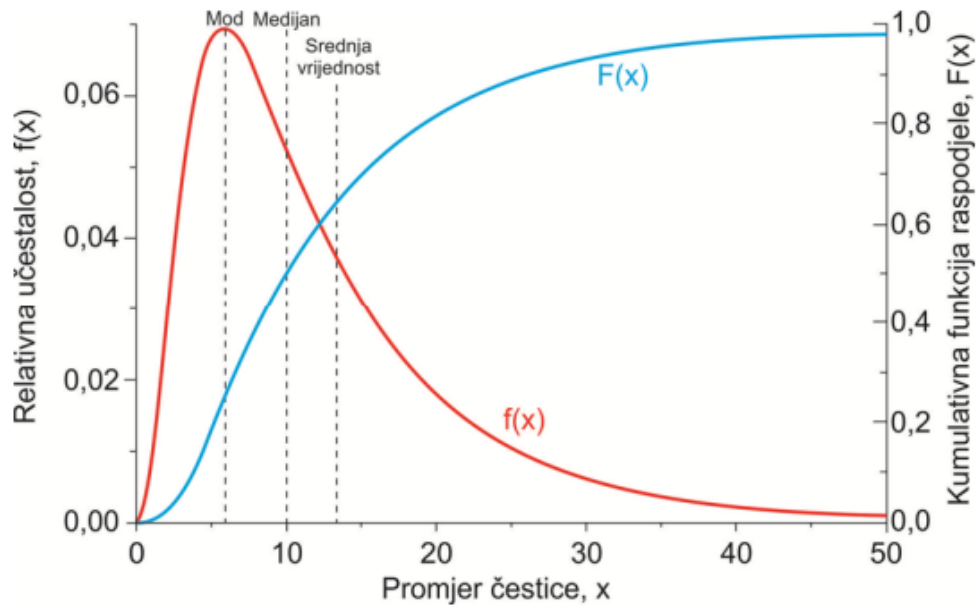
gdje je d_{gw} geometrijski srednji promjer čestica (mm), d_i nominalna veličina otvora pojedinog sita (mm), a W_i masa pojedinog sita (g) (Theagarajan i sur., 2019). Prednost navedene metode je niska cijena, no ima i niz nedostataka od kojih su neki: mogućnost lijepljenja vrlo malih čestica na sita zbog elektrostatskih sila i začepljenje sita sastojcima s visokim udjelom masti (Lyu i sur., 2019).

Prilikom mokrog prosijavanja materijal kojemu se želi odrediti raspodjela veličina čestica natopi se u vodi te se suspenzija materijala i vode izlijeva na posložena sita. Protok vode od vrha prema dnu tijekom prosijavanja osigurava odvajanje uzoraka i nosi manje čestice prema donjim sitima. Nakon što je uzorak ispran vodom, zaostali materijal na situ se osuši i izvaže te se zatim iz dobivenih podataka izračuna vrijednost veličine čestica na način kako se radilo i u postupku suhog prosijavanja. Iako voda prilikom mokrog prosijavanja sprječava začepljenje sita, sam postupak je kompliciraniji i traje znatno duže nego suho prosijavanje (Lyu i sur., 2019).

Osim informacije o veličini čestica, svjetlosni mikroskop pruža informacije i o njihovom obliku. Unatoč tome, kod velikog broja uzoraka proces mjerenja je dugotrajan i zamoran što je mana ove metode. Također, mikroskop se može koristiti i u kombinaciji s kamerom i računalnim softverom pri čemu uzorak može biti fiksiran na mjestu (statička analiza) ili mu se osigurava protok preko jedne ili više kamera (dinamička analiza) što omogućuje snimanje velikog broja fotografija (Lyu i sur., 2019; Bosiljkov i sur., 2011).

Laserska difrakcija bazira se paćenju kuta i intenziteta svjetlosti raspršene prolaskom laserske zrake kroz uzorak. Kut i intenzitet raspršenja ovise o veličini čestica te vrijedi da se kut raspršenja logaritamski povećava smanjenjem veličine čestica, a intenzitet smanjuje s volumenom čestice. Metoda omogućuje određivanje veličine čestica uzoraka u velikom rasponu: od 0,02 do 2000 μm , pogodna je za tekuće i suhe uzorke, mjerenja vrši vrlo brzo s visokom razinom točnosti zbog čega je u širokoj uporabi.

Rezultati raspodjele veličine čestica, radi lakše vizualizacije, mogu se prikazati u obliku krivulje ili dijagrama. Međutim, takav način prikaza nije praktičan prilikom mjerenja velikog broja uzoraka te se u tom slučaju za opisivanje raspodjele veličine čestica prednost daje upotrebi brojčanih vrijednosti. Srednja vrijednost, medijan i mod parametri su koji se mogu izvesti iz dobivenih vrijednosti raspodjele veličine čestica (slika 4). Medijan predstavlja vrijednost veličine od koje je 50 % čestica manje i 50 % čestica veće i ne ovisi o utjecaju ekstremnih vrijednosti. Srednja vrijednost se izračunava na temelju svih veličina čestica u uzorku, stoga je osjetljiva na svaku promjenu podataka. Mod je najčešće javljana veličina u uzorku i odgovara piku na krivulji frekvencijske raspodjele čestica. Osim toga, veličina čestica se također može opisati i parametrima: $d(0,1)$, $d(0,5)$ - medijan, $d(0,9)$ koji označavaju vrijednosti promjera od kojih je 10, 50 i 90 % čestica unutar promatranog uzorka (Lyu i sur., 2019; Karlović i sur., 2014; Bosiljkov, 2011).



Slika 4. Mod, medijan i srednja vrijednost raspodjele veličine čestica (Bosiljkov, 2011)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Tijekom izrade eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada, odnosno za pripremu uzoraka za ispis, korištene su jagode (*Fragaria x ananassa* Duch.) sorte Albion nabavljene od tvrtke Jagodar-HB d.o.o. (Donja Lomnica, Zagrebačka Županija). Po dopremanju jagoda u Laboratorij, plodovima su odstranjenje peteljke, a nakon što su oprani i posušeni staničevinom, plodovi su pohranjeni u plastične vrećice i skladišteni pri - 18 °C.

Plodovi maginje (*Arbutus unedo* L.) ubrani su na lokalitetima otoka Lošinja. Uskladišteni su također u plastičnim vrećicama na - 18 °C, nakon što su oprani i posušeni staničevinom.

Upotrijebljene su i dvije različite vrste škroba: kukuruzni škrob (Gustin, Dr. Oetker, Janossomorja, Mađarska) i pšenični škrob (Denes Natura Kft., Pečuh, Mađarska).

3.2. METODE RADA

3.2.1. Priprema smjese za 3D ispis

Aparatura i pribor

- 1) Štapni mikser (Cordys SB-1, MS Industrial Ltd., Kina)
- 2) Tehnička vaga Kern (PCB 2500-2, Kern&Sohn GmbH, Balingen, Njemačka)
- 3) Magnetska miješalica (LLG-uniSTIRRER 7, Lab Logistics Group GmbH, Meckenheim, Njemačka)
- 4) Plastična posuda
- 5) Metalna žlica
- 6) Termometar

Postupak rada

Odmrznuti plodovi jagode usitnjavani su štapnim mikserom kako bi se dobila homogena kaša. Dio pripremljene kaše se odvojio i predstavljao je kontrolni uzorak, dok su se preostalom dijelu kaše dodavale odvagute količine kukuruznog (škrob 1) i pšeničnog škroba (škrob 2) prema definiranom planu eksperimenta prikazanom u tablici 3. Udjeli škrobova u priređenim

smjesama bili su 10, 15 i 20 %. Kako bi škrob mogao želatinizirati, smjesa se zagrijavala na magnetskoj miješalici do postizanja temperature od 70 °C.

Postupak pripreme uzoraka s maginjom sličan je prethodno opisanom za uzorke s jagodom. Od odmrznutih maginja se također štapnim mikserom priredila homogena kaša. U dio priređene kaše dodavao se škrob prema planu eksperimenta (tablica 4). Udjeli dodanog škroba u smjesama s maginjama bili su manji, nego u smjesama koje su sačinjene od jagoda zbog razlika u kemijskom sastavu sirovina obzirom da maginje sadrže niži udio vode od jagoda. Stoga su iznosili 4, 6 i 8 % kako bi fizikalna svojstva priređenih smjesa od maginja bila ekvivalentna svojstvima smjesa s jagodama, što je utvrđeno preliminarnim ispitivanjima. Želatinizacija škroba u kaši maginje na magnetskoj miješalici odvijala se uz konstantno zagrijavanje do postizanja temperature od 80 °C.

Pripremljene smjese su se, prije ispisa na 3D pisau, ohladile na sobnu temperaturu.

Tablica 3. Plan eksperimenta za 3D ispis jagode uz dodatak škrobnih nosača

Uzorak	Jagoda	Škrob	Udio škroba (%)	Program ispisa
1	kontrolni uzorak	/	/	/
2		1	10	PROGRAM 1
3		1	10	PROGRAM 2
4		1	15	PROGRAM 1
5		1	15	PROGRAM 2
6		1	20	PROGRAM 1
7		1	20	PROGRAM 2
8		2	10	PROGRAM 1
9		2	10	PROGRAM 2
10		2	15	PROGRAM 1
11		2	15	PROGRAM 2
12		2	20	PROGRAM 1
13		2	20	PROGRAM 2

Škrob 1 – kukuruzni škrob; Škrob 2 – pšenični škrob

Tablica 4. Plan eksperimenta za 3D-ispis maginje uz dodatak škrobnih nosača

Uzorak	Maginja	Škrob	Udio škroba (%)	Program ispisa
1	kontrolni uzorak	/	/	/
2		1	4	PROGRAM 1
3		1	4	PROGRAM 2
4		1	6	PROGRAM 1
5		1	6	PROGRAM 2
6		1	8	PROGRAM 1
7		1	8	PROGRAM 2
8		2	4	PROGRAM 1
9		2	4	PROGRAM 2
10		2	6	PROGRAM 1
11		2	6	PROGRAM 2
12		2	8	PROGRAM 1
13		2	8	PROGRAM 2

Škrob 1 – kukuruzni škrob; Škrob 2 – pšenični škrob

3.2.2. Ispis pomoću 3D pisača

Aparatura i pribor

- 1) 3D pisac Foodini (Natural Machines Iberia S.L., Barcelona 08013, España)
- 2) Plastična žlica

Postupak rada

U eksperimentu je za proces ispisa korišten uređaj Foodini (Natural Machines Iberia S.L., Barcelona 08013, España) koji je prikazan na slici 5. 3D pisac je spojen na računalo prilikom čega je proces ispisa kontroliran pomoću Foodini Creator računalnog softvera. Za provođenje eksperimenta korištene su kapsule čiji je volumen 100 mL s mlaznicama promjera 4 mm.

Pripremljena smjesa puni se pomoću plastične žlice u kapsulu iz koje se tijekom procesa ispisa istiskuje kroz mlaznicu odabranog promjera. Ispis uzoraka izvršen je putem dva programa (PROGRAM 1 i PROGRAM 2) koji se razlikuju u vrijednostima slijedećih procesnih parametara:

- visini mlaznice prvog sloja
- brzini ispisa
- debljini ispisne linije
- brzini protoka smjese.

Svaki uzorak ispisivao se u dvije paralele, u obliku srca sačinjenog od tri sloja materijala. Proces ispisa se odvijao pri sobnoj temperaturi.



Slika 5. 3D pisac hrane Foodini (*vlastita fotografija*)

3.2.3. Određivanje pH vrijednosti

Aparatura i pribor

- 1) pH metar FiveEasy (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Švicarska)
- 2) Pufer otopine (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Švicarska)
- 3) Tehnička vaga Kern (PCB 2500-2, Kern&Sohn GmbH, Balingen, Njemačka)
- 4) Magnetska miješalica (LLG-uniSTIRRER 7, Lab Logistics Group GmbH, Meckenheim,

- Njemačka)
- 5) Staničevina
 - 6) Metalna špatula
 - 7) Staklena menzura od 10 mL
 - 8) Staklena čaša volumena 250 mL

Postupak rada

Određivanje se provodi izravnim očitanjem pH vrijednosti s ekrana digitalnog pH metra (Mettler-Toledo, GmbH, Greifensee, Švicarska). Prije svakog seta mjerenja, pH metar je baždaren puferkim otopinama na sobnoj temperaturi. Također, prije početka i između svakog mjerenja, elektroda se ispire destiliranom vodom te posuši staničevinom.

Mjerenje se vrši uranjanjem elektrode u prethodno pripremljene otopine uzoraka u destiliranoj vodi: 5 g uzorka se u staklenoj čaši na magnetskoj miješalici homogenizira s 5 mL destilirane vode u vremenskom trajanju od 5 min nakon čega se izmjeri pH.

Za svaki uzorak su provedena 2 paralelna mjerenja.

3.2.4. Određivanje parametara boje

Aparatura i pribor

- 1) Kolorimetar Lovibond (LC 100, Lovibond - Tintometer Ltd., Amesbury, Ujedinjeno Kraljevstvo)

Postupak rada

Određivanje parametara boje ispisanih te kontrolnih uzoraka izvedeno je pomoću kolorimetra Lovibond (LC 100, Lovibond - Tintometer Ltd., Amesbury, Ujedinjeno Kraljevstvo) prikazanog na slici 6. Prije analize instrument je kalibriran sa standardnom kliznom pločicom koja se nalazi u sklopu uređaja. Boja je mjerena upiranjem objektiva na nasumična mjesta s površine uzoraka. Za svaki uzorak provedeno je 5 paralelnih mjerenja.

Provođenjem postupka mjerenja, uređaj na zaslonu ekrana prikazuje vrijednosti L^* , a^* i b^* parametara koji predstavljaju koordinate točke boje u trodimenzionalnom sustavu. Parametar

L^* predstavlja vrijednost koja odgovara razini svjetline (engl. *lightness*) i kreće se od 0 (crna boja) do 100 (bijela boja). Parametar a^* iskazuje spektar od zelene do crvene boje pri čemu zeleni tonovi daju negativne (-60), a crveni pozitivne vrijednosti (60), dok je parametar b^* mjera za spektar od žute do plave boje pri čemu plavi tonovi daju negativne (-60), a žuti tonovi pozitivne vrijednosti (60) (Keerthana i sur., 2020). Iz dobivenih vrijednosti L^* , a^* i b^* određeni su parametri: promjena boje materijala ΔE^* , čistoća boje C^* (engl. *chroma*) i ton h (engl. *Hue-Angle*) prema formulama [4-6] (Putnik i sur., 2017):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\overline{L^*} - \overline{L_0^*})^2 + (\overline{a^*} - \overline{a_0^*})^2 + (\overline{b^*} - \overline{b_0^*})^2} \quad [4]$$

$$C^* = \sqrt{(\overline{a^*})^2 + (\overline{b^*})^2} \quad [5]$$

$$h [^\circ] = \text{tg}^{-1} \left(\frac{\overline{b^*}}{\overline{a^*}} \right) \quad [6]$$

gdje su $\overline{L^*}$, $\overline{a^*}$, $\overline{b^*}$ srednje vrijednosti izmjerenih L^* , a^* , b^* parametara 3D ispisanih uzoraka; a $\overline{L_0^*}$, $\overline{a_0^*}$, $\overline{b_0^*}$ srednje vrijednosti izmjerenih L^* , a^* , b^* parametara kontrolnog uzorka.



Slika 6. Kolorimetar Lovibond LC 100 (*vlastita fotografija*)

3.2.5. Određivanje dimenzija ispisanih proizvoda

Aparatura i pribor

1) Digitalno pomično mjerilo

Postupak rada

Ispisanim oblicima određene su dimenzije u 3 smjera: duljina, širina i visina pomoću digitalnog pomičnog mjerila. Za svaki smjer provedena su 2 paralelna mjerenja.

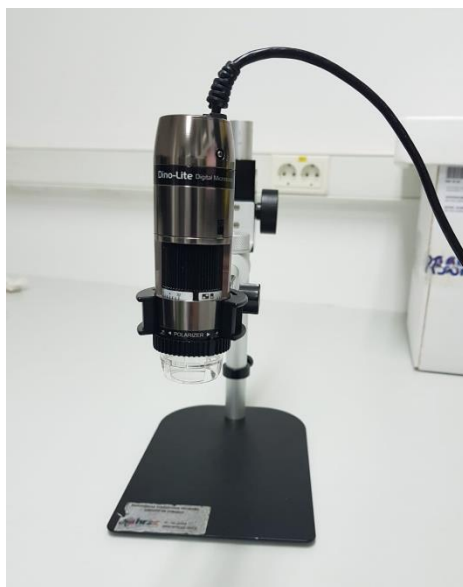
3.2.6. Mikroskopska analiza

Aparatura i pribor

- 1) Digitalni mikroskop (Dino-Lite Edge Digital Microscope AM 7915 MZT, Dino-Lite Europe/IDCP B.V., Almere, Norveška)

Postupak rada

Struktura ispisanih oblika evaluirana je koristeći digitalni mikroskop (Dino-Lite Edge Digital Microscope AM 7915 MZT, Dino-Lite Europe/IDCP B.V., Almere, Norveška) prikazanog na slici 7. Uzorak se stavlja ispod mikroskopa, a na ekranu računala se prati slika. Fotografije ispisanih uzoraka snimljene su pomoću DinoCapture 2.0 računalnog programa.



Slika 7. Digitalni mikroskop Dino-Lite Edge (*vlastita fotografija*)

3.2.7. Određivanje teksturnih svojstava

Aparatura i pribor

- 1) Teksturometar TA.HD.plus Textre Analyser (Stable Micro System, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- 2) Cilindrična sonda promjera 4 mm
- 3) Set za ekstruziju (cilindrični spremnik za uzorak, disk sa središnjim otvorom promjera 3 mm i klip)
- 4) Plastična žlica

Postupak rada

Ispitivanja teksture uzoraka provedena su na teksturometru TA.HD.plus Textre Analyser (Stable Micro System, Ujedinjeno Kraljevstvo). Pomoću navedenog uređaja, uz različite nastavke, provedena su dva testa: test penetracije i test ekstruzije.

3.2.7.1. Test penetracije

Test penetracije izveden je s cilindričnom sondom promjera 4 mm uz mjernu ćeliju od 5 kg (slika 8). Parametri mjerenja podešeni su na vrijednosti:

- dolazna brzina 1 mm s^{-1}
- brzina prodiranja $0,5 \text{ mm s}^{-1}$
- izlazna brzina 10 mm s^{-1}
- dubina prodiranja 6 mm
- osjetna sila potrebna za početak mjerenja (engl. *trigger force*) 2 g.

Ispisani motivi u obliku srca stavljeni su na postolje uređaja te se nakon pričvršćivanja odabrane mjerne ćelije i cilindrične sonde pokrene proces mjerenja. Pokretanjem uređaja cilindrična sonda penetrira u ispitivani uzorak do određene dubine prodiranja zadanim vrijednostima brzine kretanja prilikom čega se mjeri sila otpora materijala s vrhom sonde.

Svi eksperimenti provedeni su na sobnoj temperaturi. Svaka serija uzoraka testirana je tri puta. Rezultati su prikazani kao maksimalna sila (F_p) i rad (W_p) potrebni za prodiranje u uzorke.

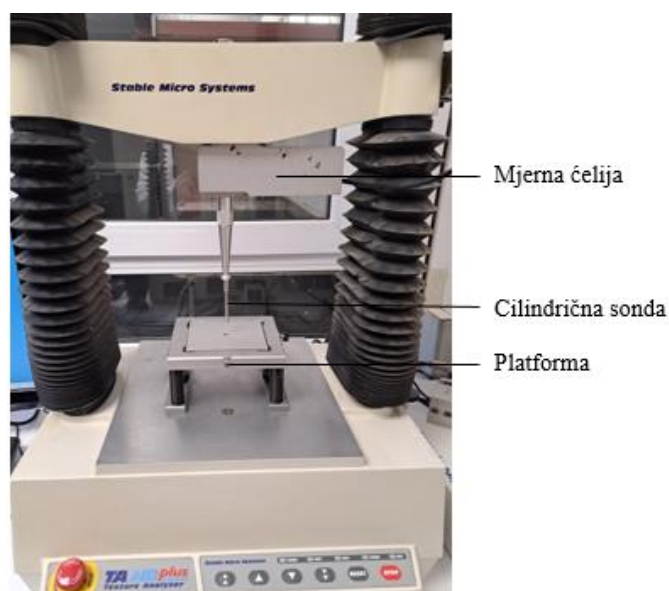
3.2.7.2. Test ekstruzije

Test je izveden pomoću seta za ekstruziju koji se sastoji od cilindričnog spremnika za uzorak, diska sa središnjim otvorom promjera 3 mm i klipa (slika 9) uz mjernu ćeliju od 750 kg.

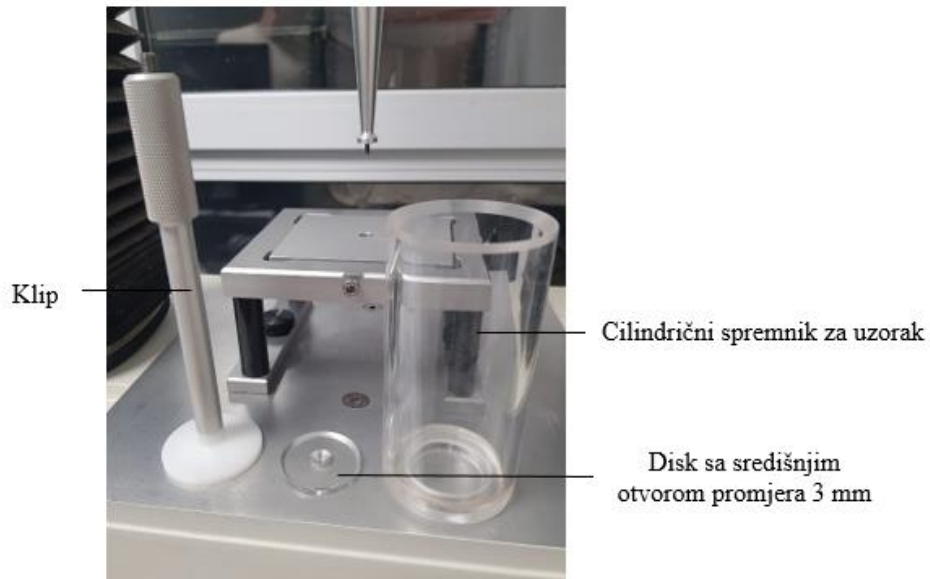
Parametri mjerenja podešeni su na vrijednosti:

- dolazna brzina 1 mm s^{-1}
- brzina testa 1 mm s^{-1}
- izlazna brzina 10 mm s^{-1}
- distanca tlačenja 20 mm
- osjetna sila potrebna za početak mjerenja (engl. *trigger force*) 10 g.

Cilindričnom spremniku se kao baza postavi disk s odabranim središnjim promjerom otvora nakon čega se u njega dodaju dva ista ispisana uzorka. Napunjeni spremnik se stavi na platformu uređaja, mjerna ćelija i klip se pričvrste na predviđeno mjesto na instrumentu te se pokrene postupak mjerenja. Pokretanjem procesa mjeri se sila kompresije potrebna da klip ekstrudira uzorak kroz otvor diska na dnu spremnika. Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi u tri paralelne serije. Rezultati su prikazani kao maksimalna sila (F) i rad (W) potrebni za ekstruziju uzoraka.



Slika 8. Teksturometar TA.HD.plus Texture Analyser s cilindričnom sondom (*vlastita fotografija*)



Slika 9. Set za ekstruziju (*vlastita fotografija*)

3.2.8. Određivanje raspodjele veličine čestica

Aparatura i pribor

- 1) Instrument Malvern Mastersizer (MS2000, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- 2) Plastične falkonice volumena 50 mL
- 3) Metalna špatula
- 4) Pipeta od 10 mL

Postupak mjerenja

Raspodjela veličine čestica određena je metodom laserske difrakcije pomoću instrumenta Malvern Mastersizer (MS2000, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Ujedinjeno Kraljevstvo) s odabranom jedinicom za tekuće uzorke Hydro 2000S (slika 10). Uređaj je spojen na računalo i kontroliran preko programa Mastersizer 2000 5.60.

Mjerenja raspodjele veličine čestica provedena su na uzorcima ispisanim pomoću 3D pisača, ali i na kontrolnim uzorcima. U plastične falkonice volumena 50 mL metalnom špatulom se doda otprilike 10 g uzorka te se nadopuni s otprilike 30 mL destilirane vode. Sadržaj falkonica se dobro promiješa kako bi se dobila homogena otopina. Prije pokretanja postupka mjerenja provodi se kalibracija uređaja. Nakon kalibracije, u jedinicu Hydro 2000S postupno se dodaje

uzorak pipetom od 10 mL prateći stupanj zasićenja na ekranu računala.



Slika 10. Instrument Malvern Mastersizer 2000 (*vlastita fotografija*)

3.2.9. Obrada podataka

Dobiveni rezultati obrađeni su u programu Statistica 12. Statistička značajnost utjecaja procesnih parametara na parametre deskriptivne statistike određena je multifaktorskom analizom varijance (MANOVA). Rezultati su smatrani statistički značajnima ukoliko je $p < 0,05$ (95 % -tna razina signifikantnosti).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj istraživanja bio je ispitati utjecaj pšeničnog i kukuruznog škroba pri različitim udjelima u smjesama za ispis te odabranih programa ispisa (1 i 2) na fizikalna svojstva 3D ispisanih proizvoda od jagoda i maginja. Promatranim uzorcima određena su slijedeća svojstva: pH, parametri boje, dimenzije, tekstura i raspodjela veličine čestica.

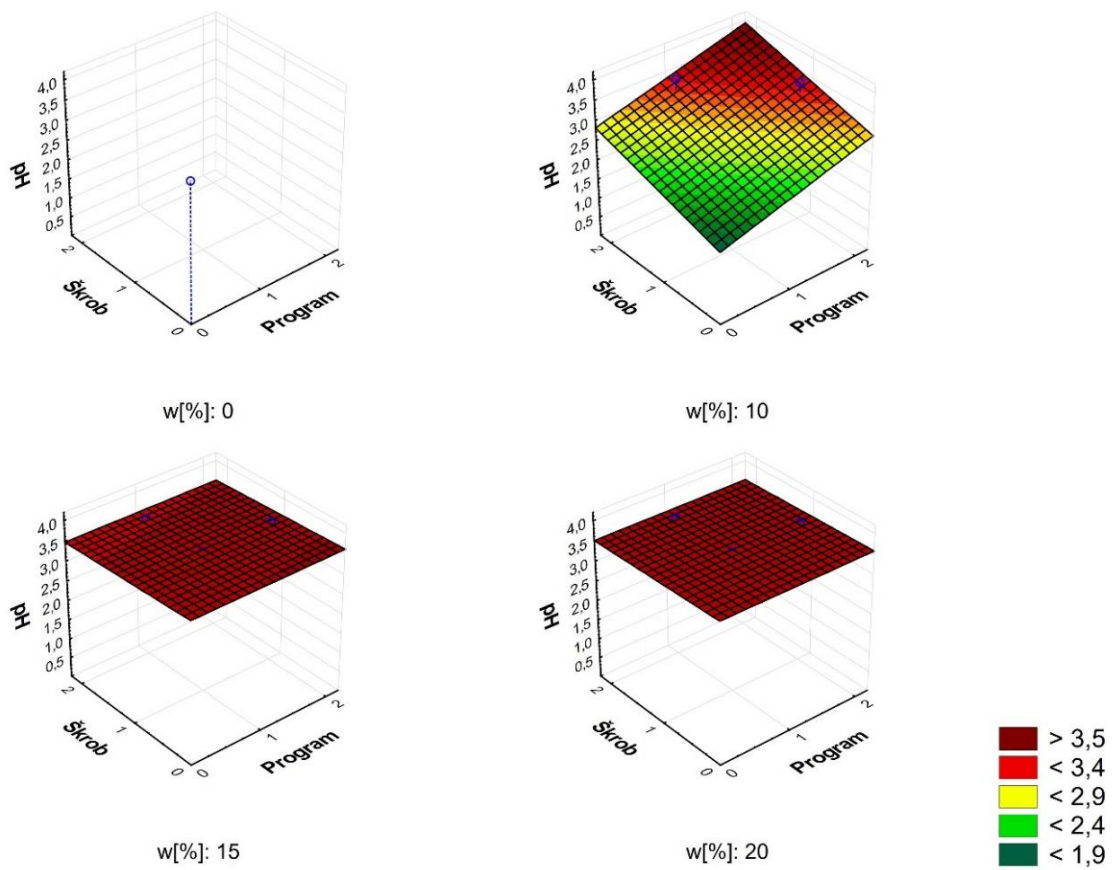
Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama i pomoću slikovnih prikaza. Statistička značajnost promjene praćenih fizikalnih svojstava prikazana je u tablici 5. Utjecaj promjene vrste škroba, udjela škroba i programa ispisa na praćena svojstva prikazan je pomoću 3D – kategorijskih dijagrama (slike 11, 12, 14-34). Raspodjela veličine čestica prikazana je frekvencijskim dijagramima odnosa relativne učestalosti o promjeru čestica (slike 35-38). Fotografije ispisanih oblika prikazane su na slici 13 te u tablici 7.

Tablica 5. Statistička značajnost ($p < 0,05$) programa ispisa, vrste i udjela škroba na promatrana svojstva ispisanih proizvoda

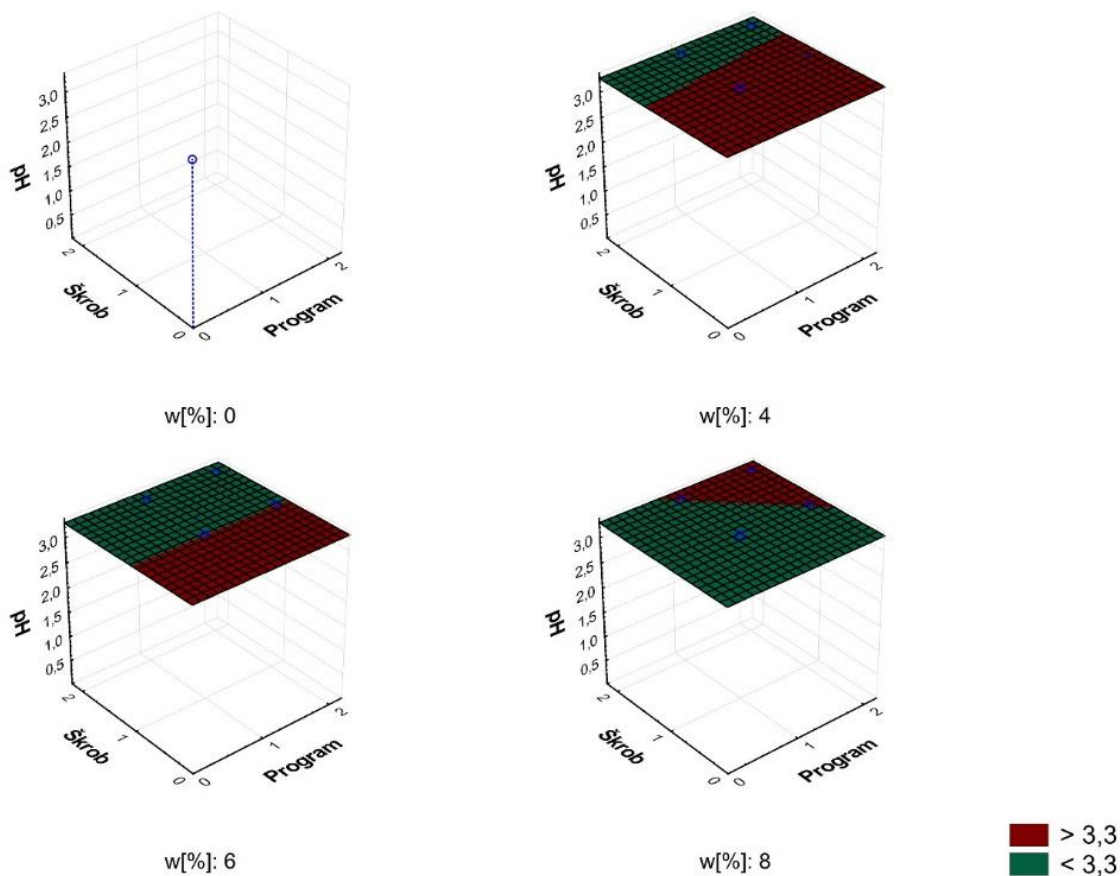
	Uzorci s jagodama			Uzorci s maginjama		
	Program	Škrob	w [%]	Program	Škrob	w [%]
pH	0,331327	0,493381	0,360195	0,510356	0,149669	0,700909
L^*	0,338308	0,467962	0,003624	0,276644	0,063794	0,583766
a^*	0,718497	0,822706	0,29373	0,327149	0,152564	0,272126
b^*	0,600554	0,802823	0,587471	0,281442	0,034773	0,165179
C^*	0,890774	0,824022	0,421833	0,288914	0,06976	0,319224
h	0,167485	0,662477	0,114577	0,855543	0,117405	0,018702
Fp	0,073082	0,027949	0,036326	0,287736	0,039175	0,019535
Wp	0,113687	0,261593	0,024650	0,760238	0,011891	0,182711
F	1,000000	0,000372	0,023889	0,41261	0,205087	0,539895
W	0,990312	0,000366	0,024232	0,631066	0,071115	0,871728
D [3,2]	0,953823	0,04587	0,000021	0,453168	0,023705	0,001123
D [4,3]	0,953823	0,04587	0,000021	0,408723	0,686218	0,10559
d [0,1]	0,817772	0,000194	0,000001	0,280215	0,003277	0,004670
d [0,5]	0,851176	0,847825	0,002028	0,734375	0,856074	0,033413
d [0,9]	0,249631	0,202982	0,000471	0,384882	0,249044	0,110232
duljina	0,384352	0,542987	0,465623	0,327779	0,126268	0,038718
širina	0,349923	0,687328	0,589342	0,001271	0,269728	0,125242
visina	0,288417	0,634851	0,466347	0,111685	0,717954	0,544019

4.1. pH

Dodatak kukuruznog i pšeničnog škroba u različitim udjelima unutar smjesa s jagodama i maginjama, kao i odabrani programi ispisa (program 1 i 2) nisu uzrokovali statistički značajnu promjenu pH vrijednosti ($p > 0,05$) (slike 11 i 12). Iako dodatak škroba u različitim udjelima nije imao statistički značajan utjecaj na pH, promatrajući 3D dijagram prikazan na slici 11 vidljive su promjene pH vrijednosti u prisutnosti 10 % škroba, dok u slučaju 15 i 20 % ne.



Slika 11. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na pH vrijednosti uzoraka od jagoda kategorizirano prema udjelu škroba



Slika 12. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednosti pH uzoraka od maginja kategorizirano prema udjelu škroba

4.2. OBOJENJE

Boja je ključni parametar koji određuje preferencije potrošača prema prehrambenom proizvodu. Na temelju procjene boje kupci kreiraju prvi dojam o kvaliteti namirnice i odlučuju hoće li izdvojiti sredstva za ponuđeni proizvod, odnosno hoće li ga konzumirati (Keerthana i sur., 2020; Putnik i sur. 2017).

Tablica 6 prikazuje vrijednosti promjene boje ispisanih uzoraka jagode i maginje s dodatkom škroba u odnosu na smjese bez škroba iz koje je uočeno kako su se vrijednosti promjene boje za uzorke od jagoda kretale u intervalu 13,38-21,34 što je vrlo velika razlika u obojenju ($\Delta E^* > 12$); dok su za uzorke s maginjama vrijednosti promjene boje bile niže (6,22-18,55) što je velika (6,0-12,0) i vrlo velika (> 12) razlika u obojenju promatranih uzoraka (Chen, 2008).

Prema analizi rezultata za uzorke koji se sastoje od jagoda, utvrđeno je kako na promjenu vrijednosti L^* parametra statistički značajno utječe udio dodanog škroba, dok vrsta škroba i odabrani programi ispisa nisu doveli do statistički značajnih promjena (tablica 5). Povećanje udjela obje vrste dodanih škrobova (kukuruzni i pšenični) u rasponu od 0 do 20 % uzrokuje povećanje vrijednosti L^* (slika 14). Slika 13 prikazuje fotografije ispisanih uzoraka od jagoda s udjelima škroba 10 % (A), 15 % (B) i 20 % (C) koje potvrđuju prethodno navedene tvrdnje. Uzorak koji je sadržavao 10 % škroba pokazao se vizualno znatno tamnijim u odnosu na uzorak s 20 % škroba. Dobiveni rezultati podudaraju se s rezultatima istraživanja utjecaja različite vrste aditiva na bazi škroba dodanih tijekom pripreme smjese za 3D ispis mljevene govedine, kojeg su provodili Liu i sur. (2022), gdje je dokazano da unošenje aditiva na bazi škroba rezultira promjenama u obojenju te uzorci poprimaju svjetliju boju. Do istih zaključaka došli su i Zhang i sur. (2013) u čijem istraživanju je otkriveno kako povećanjem udjela škroba u smjesama surimija i govedine dolazi do povećanja svjetline proizvoda. Nadalje, promjena programa ispisa (program 1 i 2), vrste škroba (kukuruzni i pšenični) i udjela dodanih škrobova ne dovodi do statistički značajne promjene u vrijednostima a^* i b^* parametara te C^* i h vrijednosti ($p > 0,05$). Dakle, svi ispisani uzorci od jagoda (unatoč različitom programu ispisa, različitoj vrsti škroba i različitim udjelima škroba) zadržali su približno jednake vrijednosti količine crvenog (a^*) i žutog pigmenta (b^*), čistoće boje i tona, a razlika je bila jedino u svjetlini.

Za razliku od uzoraka s jagodama, u slučaju uzoraka od maginja promjena L^* vrijednosti nije bila statistički značajna ($p > 0,05$). Osim svjetline, za uzorke od maginja nisu uočene niti značajne promjene vrijednosti parametara a^* i C^* (tablica 5). Vrijednosti parametara b^* značajno su se mijenjale u ovisnosti o vrsti dodanog škroba. Dodatak pšeničnog škroba (škrob 2) uzrokuje izražajnije povećanje b^* u odnosu na dodatak kukuruznog škroba (škrob 1) što je vidljivo na 3D dijagramu prikazanom na slici 15. Utjecaj dodatka škroba na parametre boje pratili su i Liu i sur. (2022), Dong i sur. (2019) te Ghazal i sur. (2019) koji su također uočili kako škrob u smjesama za 3D ispis dovodi do promjene u b^* vrijednostima. Aditivi na bazi škroba dodani u mljevenu govedinu uzrokovali su smanjenje žutog tona (b^*) (Liu i sur., 2022), dodatak krumpirovog škroba pri proizvodnji gela s antocijanima također dovodi do smanjenja b^* (Ghazal i sur., 2019), a do iste pojave dolazi i prilikom dodatka krumpirovog škroba u smjese za proizvodnju surimija (Dong i sur., 2019). Zajedničko prethodno navedenim radovima je što dodatak škroba u smjesama za ispis uzrokuje smanjenje b^* naspram kontrolnih uzoraka u kojima škrob nije dodavan, dok je provođenjem ovog eksperimenta utvrđeno suprotno: svi uzorci s maginjama

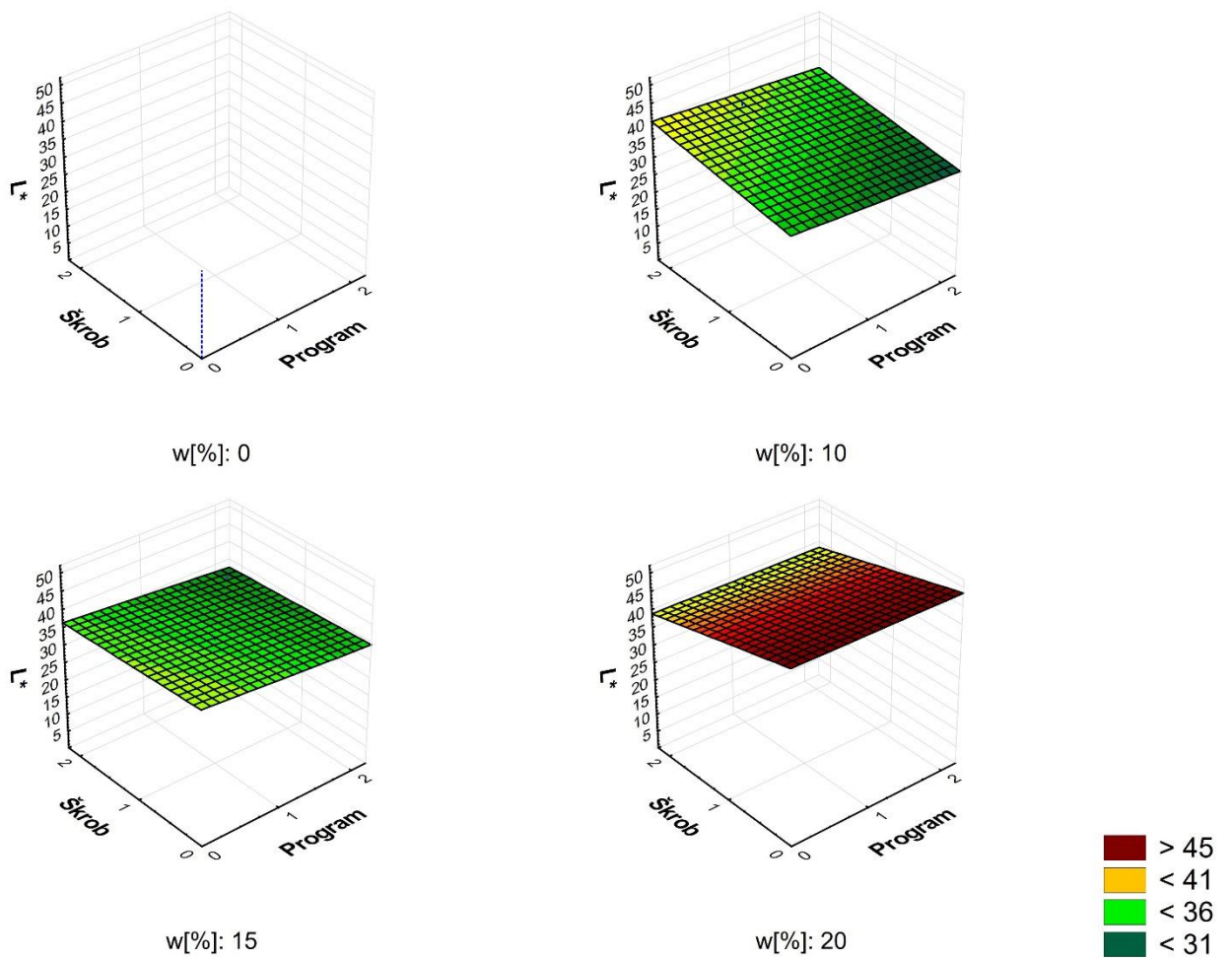
koji su sadržavali pšenični ili kukuruzni škrob pokazali su veću vrijednost b^* od uzorka maginja bez škroba. Razlika u dobivenim rezultatima moguća je zbog različitih vrsta škrobova (u ovom eksperimentu praćen je utjecaj kukuruznog i pšeničnog škroba, dok su navedena znanstvena istraživanja fokusirana na krumpirov škrob). Također, odstupanja su moguća i radi različitog kemijskog sastava promatranih uzoraka. Ton boje statistički se značajno mijenjao promjenom udjela obje vrste škroba. Svi uzorci s maginjama u kojima je dodan bilo kukuruzni ili pšenični škrob pokazali su veće vrijednosti h nego kontrolni uzorak. Maksimalna vrijednost h zapažena je pri koncentraciji škroba od 4 %, dok su u slučaju udjela od 6 i 8 % vrijednosti nešto niže (slika 16).

Tablica 6. Promjena boje (ΔE^*) ispisanih uzoraka jagode i maginje s dodatkom škroba u odnosu na pripremljene smjese bez škroba

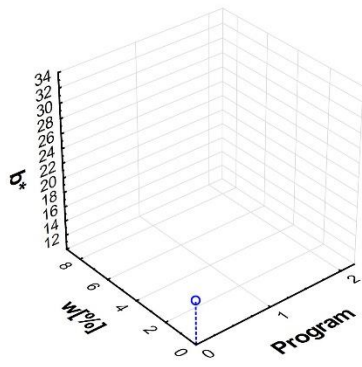
	Jagoda	Maginja
Uzorak	ΔE^*	
1	/	/
2	18,07	12,53
3	16,90	10,33
4	16,22	6,22
5	15,97	10,21
6	21,34	7,34
7	21,00	8,95
8	16,79	13,76
9	13,88	18,55
10	16,80	10,97
11	15,07	15,02
12	19,38	12,39
13	19,35	8,47



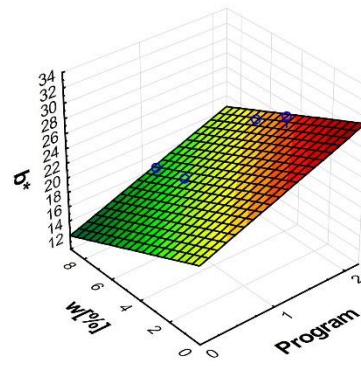
Slika 13. Promjena svjetline uzoraka od jagode u ovisnosti o udjelu dodanog škroba: 10 % (A); 15% (B); 20 % (C) (vlastita fotografija)



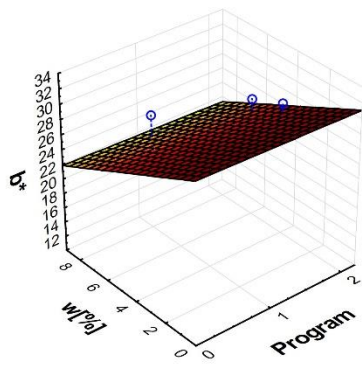
Slika 14. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednosti L^* uzoraka od jagoda kategorizirano prema udjelu škroba



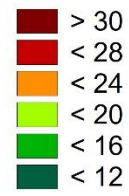
Škrob: 0



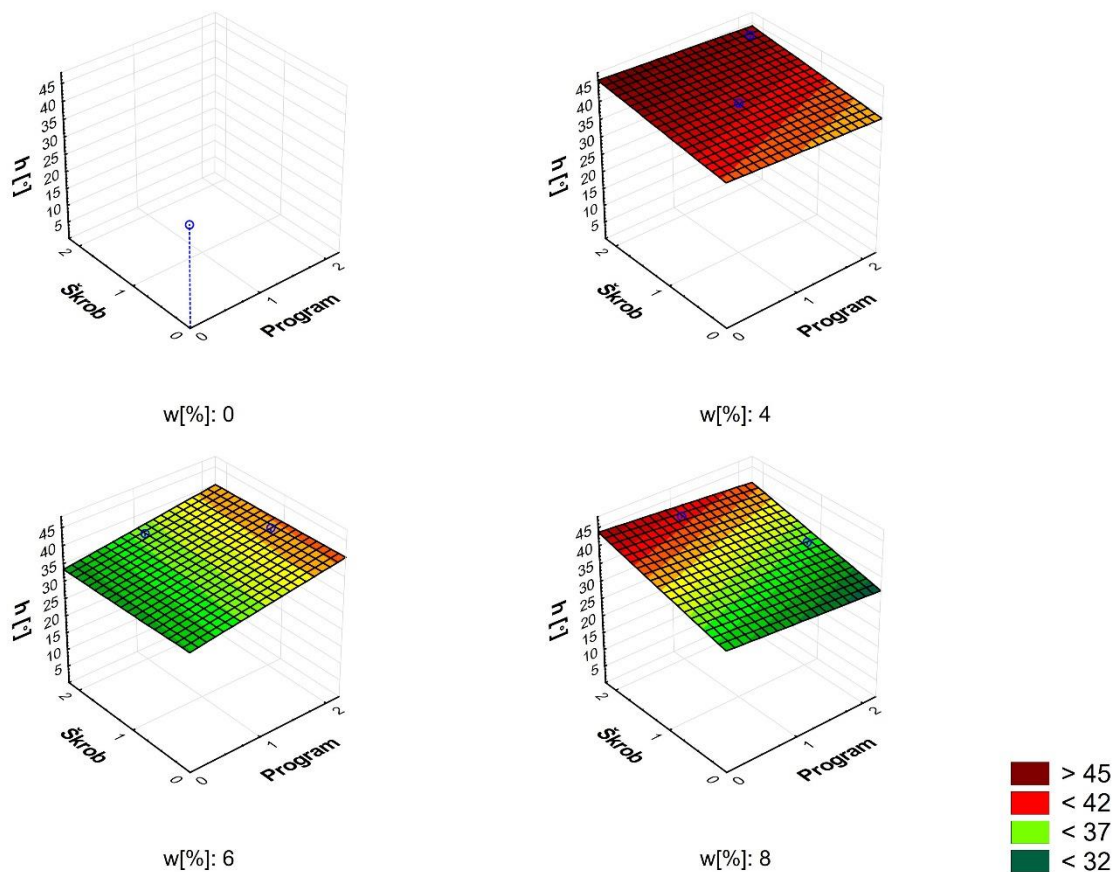
Škrob: 1



Škrob: 2



Slika 15. Utjecaj udjela škroba i odabranog programa ispisa na vrijednosti b^* uzoraka od maginja kategorizirano prema vrsti škroba



Slika 16. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost h uzoraka od maginjama kategorizirano prema udjelu škroba

4.3. DIMENZIJE

Ispisani 3D oblici s jagodama nisu pokazali statistički značajna odstupanja u promjeni vrijednosti duljine, širine i visine (tablica 5).

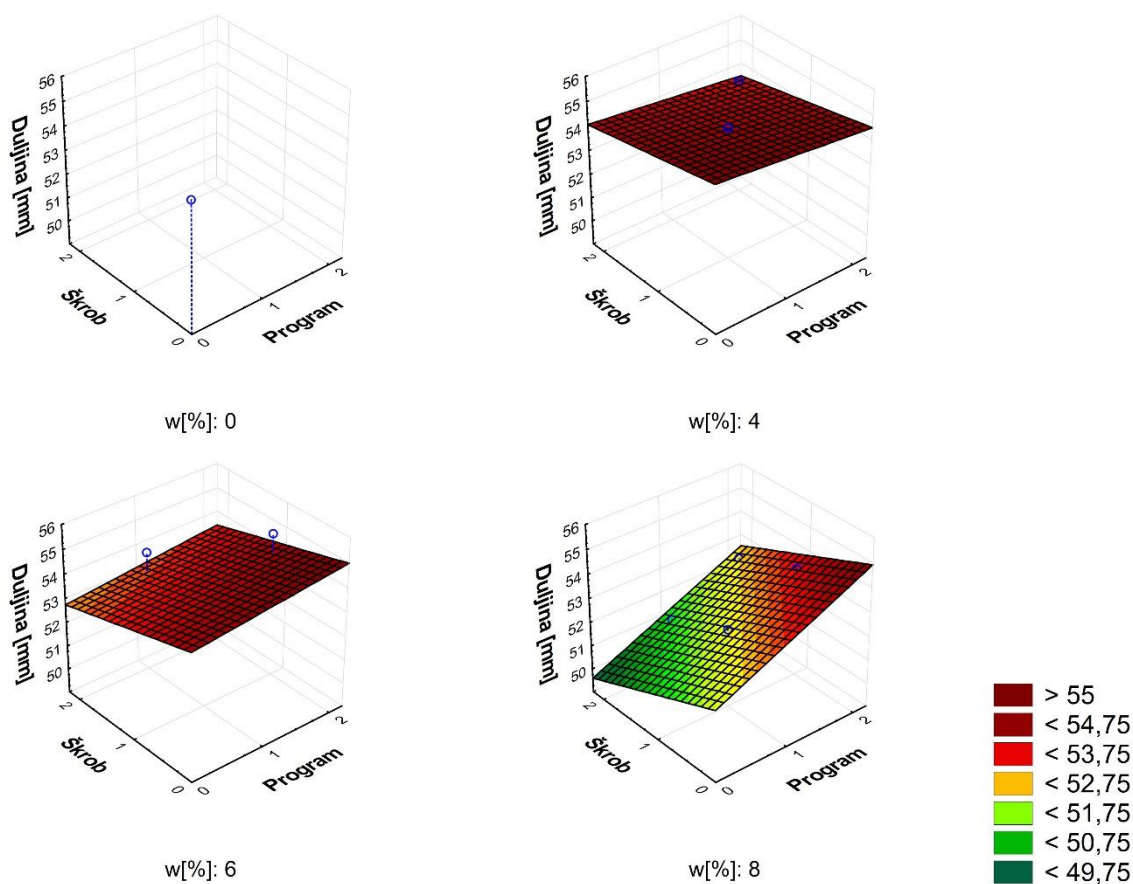
Duljina ispisanih uzoraka s maginjama značajno se mijenjala u ovisnosti o udjelu dodanog škroba ($p < 0,05$). Iz 3D dijagrama prikazanog na slici 17 vidljivo je kako se duljina uzoraka smanjuje povećanjem udjela škroba u smjesama za ispis što može biti rezultat veće mehaničke snage smjese koja lakše održava vlastitu težinu i težinu gornjih slojeva.

Na vrijednost širine uzoraka s maginjama statistički značajan utjecaj imao je program ispisa (tablica 5) pri čemu su uzorci ispisani preko programa 2 bili širi nego uzorci ispisani programom 1 (slika 18). Feng i sur. (2018) utvrdili su da do ispisa širih linija može doći radi postavljanja visine mlaznice na niže vrijednosti od optimalne, što može ujedno i biti razlog zašto je program 2, kojemu je visina mlaznice podešena na nižu vrijednost nego kod programa 1,

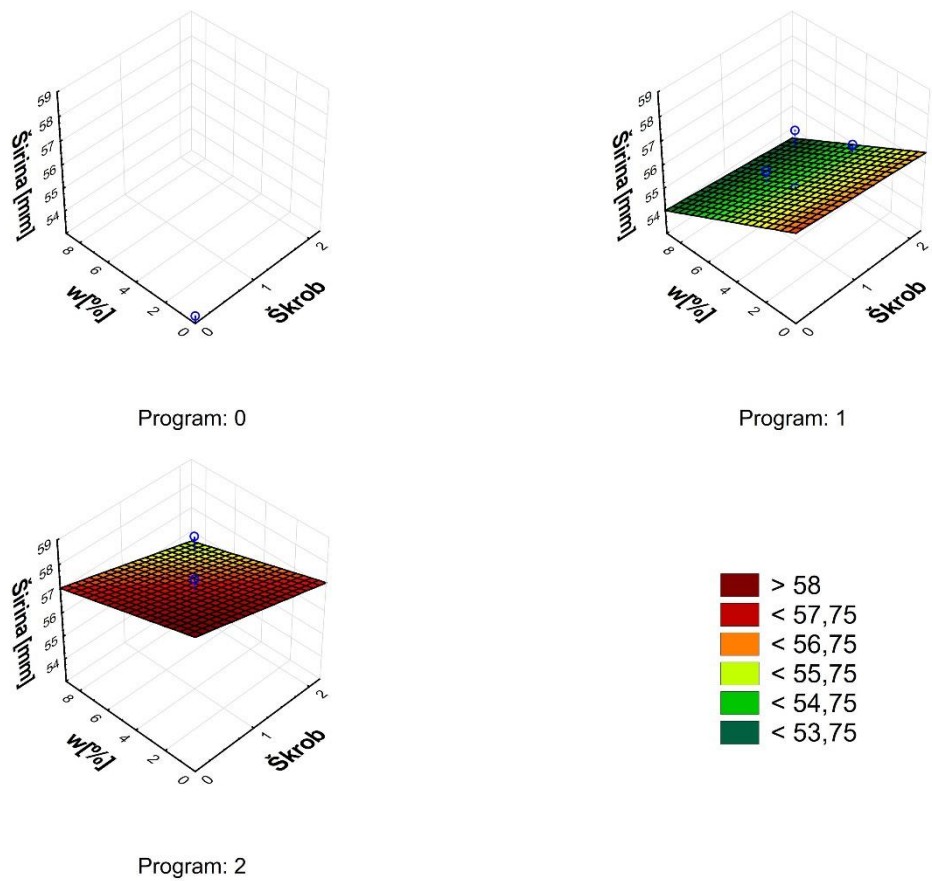
ispisivao šire uzorke. Nadalje, moguće je da program 2 ispisuje šire linije i radi postavljenih parametara brzine ispisa i ekstruzije. Ukoliko je brzina ekstruzije veća nego brzina ispisa moguće je stvaranje linija veće širine nego što je to očekivano.

Visina ispisanih uzoraka s maginjama nije se značajno mijenjala promjenom vrste i udjela škroba u smjesama, niti promjenom programa ispisa ($p > 0,05$).

Prema fotografijama uzoraka koji sadrže maginje prikazanim u tablici 7 vidljivo je kako su uzorci ispisani pomoću programa 2 nešto širi od ostalih. Nadalje, svi uzorci pokazali su zadovoljavajući izgled bez obzira na značajne razlike u širini i dužini.















Slika 17. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na duljinu uzoraka od maginja kategorizirano prema udjelu škroba



Slika 18. Utjecaj vrste i udjela škroba na širinu uzoraka od maginja kategorizirano prema udjelu vrsti programa

Tablica 7. Varijacije morfoloških oblika ispisanih proizvoda

Program	Udio škroba (%)	Škrob 1	Škrob 2
1	4		
	6		
	8		
2	4		
	6		
	8		

4.4. TEKSTURA

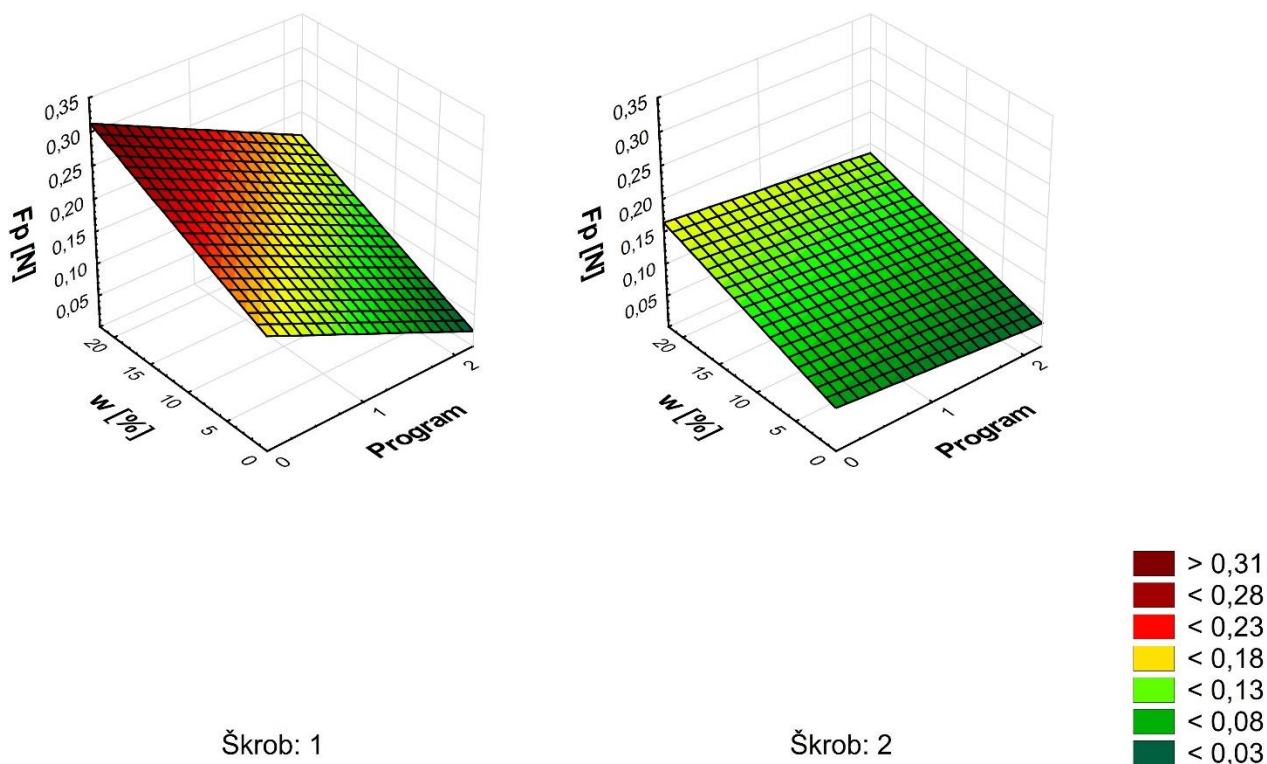
Teksturna svojstva ispisanih uzoraka određena su pomoću tekstuometra s dva različita nastavka (testovi penetracije i ekstruzije). Pojedini autori su za utvrđivanje teksturnih svojstava 3D ispisanih proizvoda odabrali test penetracije, kao primjerice: Kim i sur. (2021) za određivanje snage gela proizvoda na bazi surimija s različitim postavljenim dizajnom punjenja smjese, Derossi i sur. (2021) za mjerenje tvrdoće povrtnih snack proizvoda koji se razlikuju u poroznosti te Varghese i sur. (2020) prilikom mjerenja tvrdoće kekisa s različitim udjelom punjenja pripremljene smjese; dok su test ekstruzije provodili: Wang i sur. (2022) za mjerenje sile ekstruzije smjesa namijenjenih za 3D ispis analoga mesa, Lee i sur. (2019) za tvrdoću smjese špinata u prahu i ksantan gume te Garcia-Segovia i sur. (2020) za određivanje čvrstoće gela na bazi ksantan i konjak gume.

Promjenom udjela obje vrste dodanog škroba dolazi do statistički značajne promjene rada (W_p) i sile (F_p) potrebnih za prodiranje u uzorke koji sadržavaju jagode te do statistički značajne promjene sile (F_p) potrebne za prodiranje u uzorke koji su sačinjeni od maginja (tablica 5).

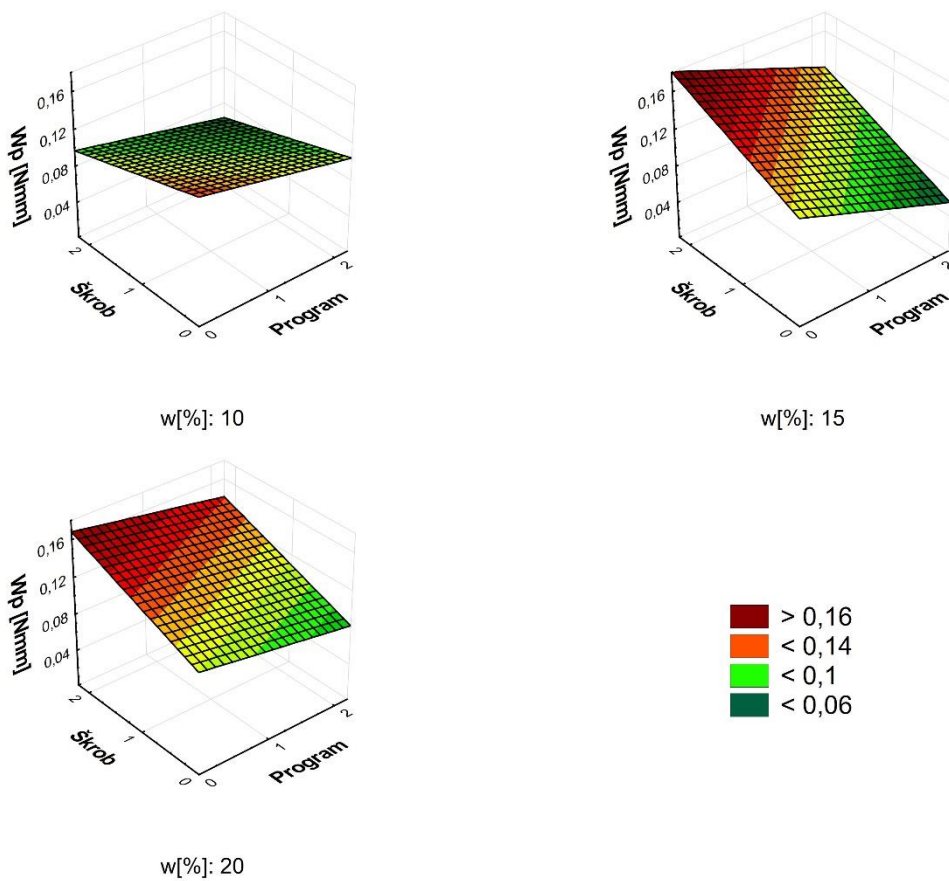
Iz 3D dijagrama prikazanim na slikama 19, 20 i 21 vidljivo je kako se povećanjem udjela škroba povećavaju i vrijednosti F_p i W_p . Do istih zaključaka došli su i Yang i sur. (2017) kada su proučavali utjecaj različitih udjela krumpirovog škroba (10; 12,5; 15; 17,5 i 20 g 100 g⁻¹) na svojstva teksture gela od limunovog soka; Feng i sur. (2019) prilikom dodavanja krumpirovog škroba (2, 4, 6 i 8 %) u smjese za ispis koje sadrže cijanobakterije *Nostoc sphaeroides* te Dong i sur. (2019) dodavanjem škroba (2, 6, 8 i 10 %) smjesama za ispis na bazi surimija. Kako se udio škroba u gelovima povećavao, povećavala se i njihova tvrdoća te su imali snažniju sposobnost otpora vanjskim oštećenjima. Pretpostavlja se kako povećanje koncentracije škroba vodi do povećanog broja molekula škroba po jedinici volumena, samim time se povećava i vjerojatnost intermolekularnih vodikovih veza koje rezultiraju većom kompaktnošću mrežne strukture, a time i jačine gela (Yang i sur., 2017; Dong i sur., 2019).

Isto tako, dobiveni rezultati pokazuju kako se vrijednost F_p za uzorke s jagodama i maginjama statistički značajno mijenja u ovisnosti o vrsti dodanih škrobova (tablica 5). Prema slikama 19 i 21 može se zaključiti da je za uzorke s kukuruznim škrobom (škrob 1) potrebno uložiti veću F_p nego u slučaju uzoraka sa pšeničnim škrobom (škrob 2).

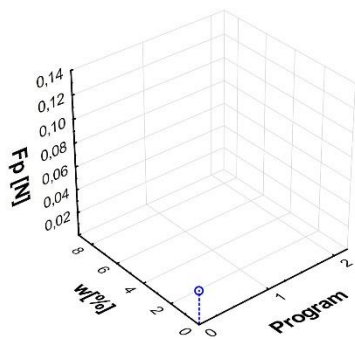
Razlike između dobivenih rezultata testa penetracije za skupine uzoraka s jagodama u odnosu na rezultate za skupine uzoraka s maginjama su što na vrijednost potrebnog rada (W_p) u slučaju uzoraka s jagodama statistički značajno utječe jedino udio škroba, dok na W_p uzoraka s maginjom statistički značajno utječe isključivo vrsta škroba i to tako da će tijekom penetracije u uzorak s kukuruznim škrobom biti potrebno uložiti veći rad nego tijekom penetracije u uzorke sa pšeničnim škrobom (slika 22).



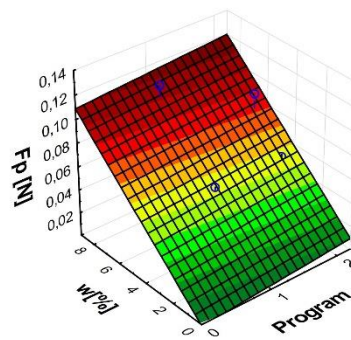
Slika 19. Utjecaj udjela dodanog škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost F_p (test penetracije) za uzorke s jagodama kategorizirano prema vrsti škroba



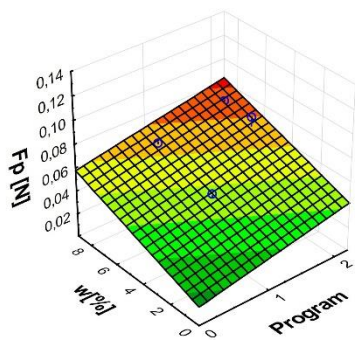
Slika 20. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost W_p (test penetracije) za uzorke s jagodama kategorizirano prema udjelu škroba



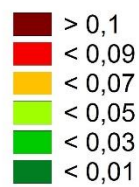
Škrob: 0



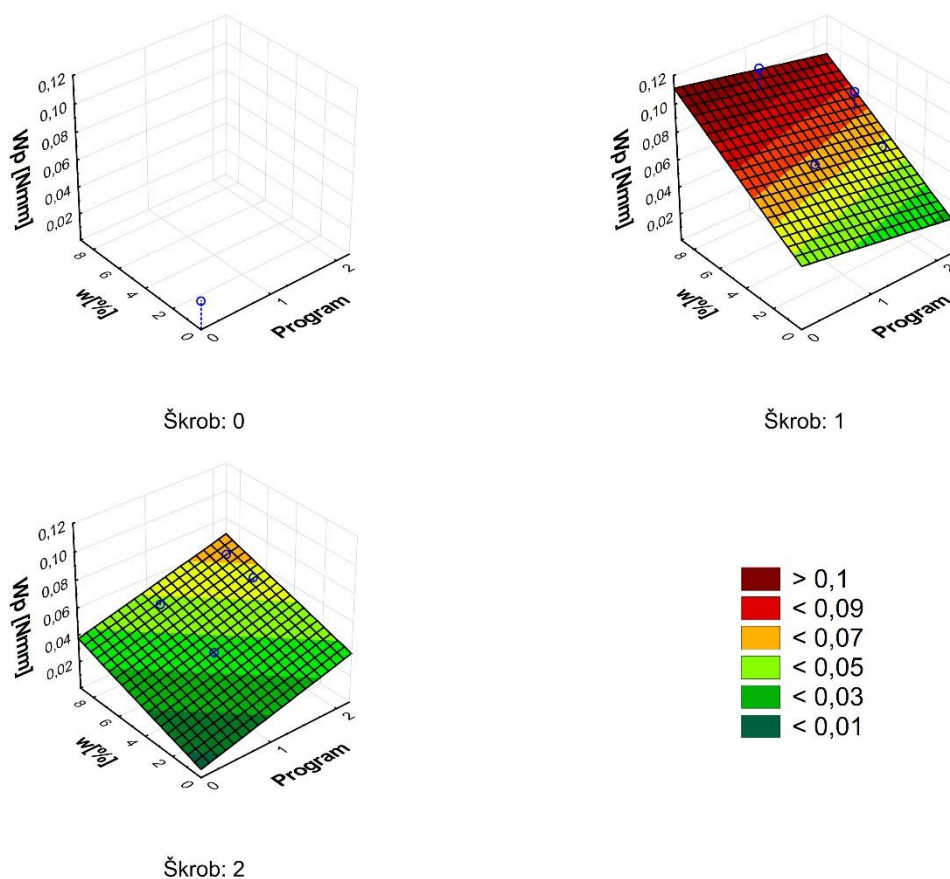
Škrob: 1



Škrob: 2



Slika 21. Utjecaj udjela škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost F_p (test penetracije) za uzorke s maginjama kategorizirano prema vrsti škroba



Slika 22. Utjecaj udjela škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost W_p (test penetracije) za uzorke s maginjama kategorizirano prema vrsti škroba

Sila (F), odnosno rad (W) potrebni za ekstruziju smjesa s jagodama statistički se značajno mijenjaju u ovisnosti o vrstama škroba i njihovim udjelima u smjesi (tablica 5).

Povećanje udjela kukuruznog i pšeničnog škroba u uzorcima s jagodama uzrokuje povećanje vrijednosti potrebne sile da bi se uzorak ekstrudirao kroz otvor spremnika tj. potrebno je uložiti veću količinu rada da bi došlo do istjecanja uzoraka (slike 23 i 24). Navedeni rezultati u skladu su s prethodno opisanim rezultatima testa penetracije te rezultatima istraživanja koje su proveli Yang i sur. (2017), Feng i sur. (2019) i Dong i sur. (2019) prema kojima je utvrđeno kako su udio škroba i čvrstoća uzoraka u proporcionalnom odnosu.

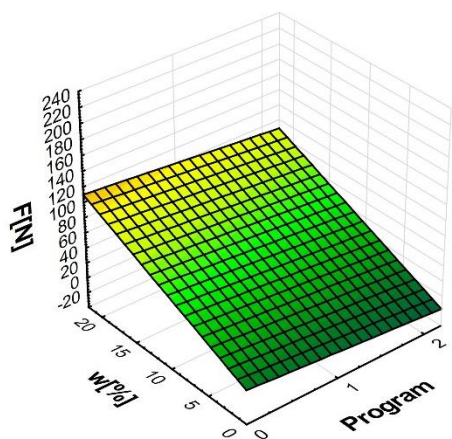
Iako povećanje udjela obje vrste škroba dovodi do povećanja vrijednosti F i W , dodatkom kukuruznog škroba takav trend je ipak slabijeg intenziteta nego što je to u slučaju pšeničnog škroba. Odnosno, ukoliko bi se ekstrudirali uzorci s istim udjelima navedenih vrsta škrobova, za ekstruziju uzoraka sa pšeničnim škrobom bit će potrebno uložiti veću silu i rad nego za uzorke koji sadrže kukuruzni škrob što se uočava na slikama 23 i 24. Navedeni rezultati u suprotnosti

su s rezultatima testa penetracije prema kojima su veću tvrdoću pokazali uzorci sa kukuruznim škrobom u odnosu na uzorke sa pšeničnim škrobom.

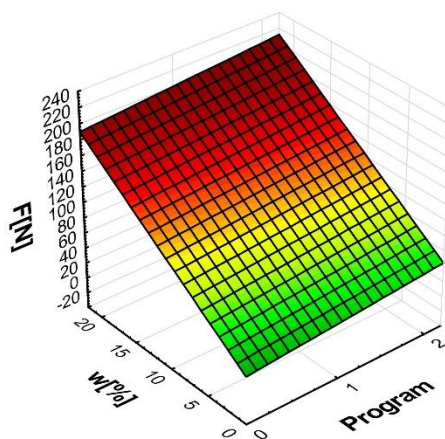
Pošto su autori Zheng i sur. (2019) provođenjem analize profila teksture 3D ispisanih uzoraka sačinjenih od pšeničnog i kukuruznog škroba dokazali kako pšenični škrob formira gel snažnije konzistencije nego u slučaju upotrebe kukuruznog škroba (sugerirajući kako je razlog tome što pšenični škrob ima veći udio amiloze nego kukuruzni), može se pretpostaviti kako test ekstruzije ipak pouzdanije opisuje teksturu promatranih uzoraka nego test penetracije. Pogreška mjerenja u slučaju testa penetracije moguća je radi geometrije 3D ispisanih uzoraka i odabrane ravne sonde kao nastavka za teksturometar. S obzirom da površina mjerenih uzoraka nije potpuno ravna i glatka korištenje sonde s dnom u obliku kugle, umjesto ravne sonde, moglo bi povećati preciznost navedene metode.

Suprotno rezultatima testa ekstruzije provedenim na uzorcima s jagodama, promjena udjela i vrste škroba u uzorcima s maginjama nije dovela do statistički značajne promjene u vrijednostima F i W (tablica 5).

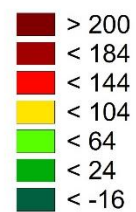
Osim formulacije smjese za ispis, na svojstva teksture utječu i parametri ispisa kao što su promjer i visina mlaznica, brzina ispisa i protoka smjese te debljina linije (Pereira i sur., 2021; Theagarajan i sur., 2020) što se u slučaju mjerenja parametara teksture testovima penetracije i ekstruzije nije dogodilo. Naime, odabrani programi ispisa (program 1 i 2) nisu statistički značajno utjecali na parametre teksture uzoraka od jagode i maginje iako su se međusobno razlikovali u visini mlaznice prvog sloja, brzini ispisa, debljini ispisne linije i brzini protoka smjese. Pretpostavlja se da to toga nije došlo zbog nedovoljnih odstupanja u vrijednostima navedenih parametra prema kojima su se programi razlikovali.



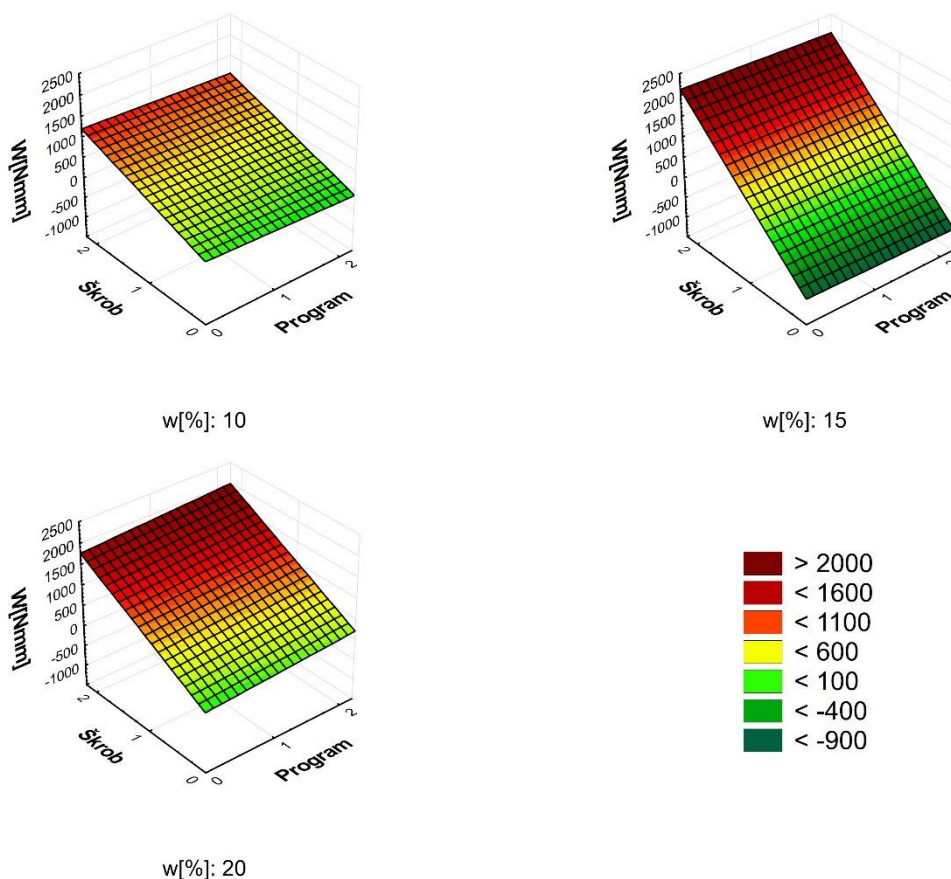
Škrob: 1



Škrob: 2



Slika 23. Utjecaj udjela škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost F (test ekstruzije) za uzorke s jagodama kategorizirano prema vrsti škroba



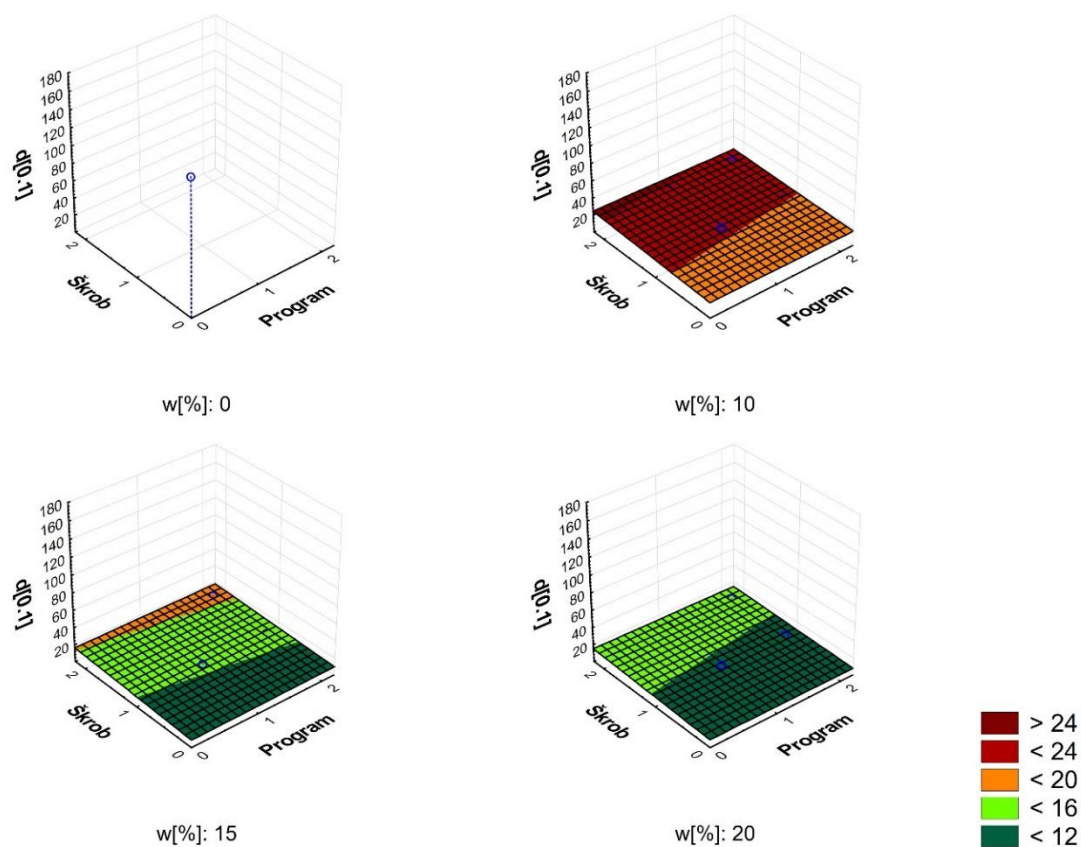
Slika 24. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost W (test ekstruzije) za uzorke s jagodama kategorizirano prema udjelu škroba

4.5. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA

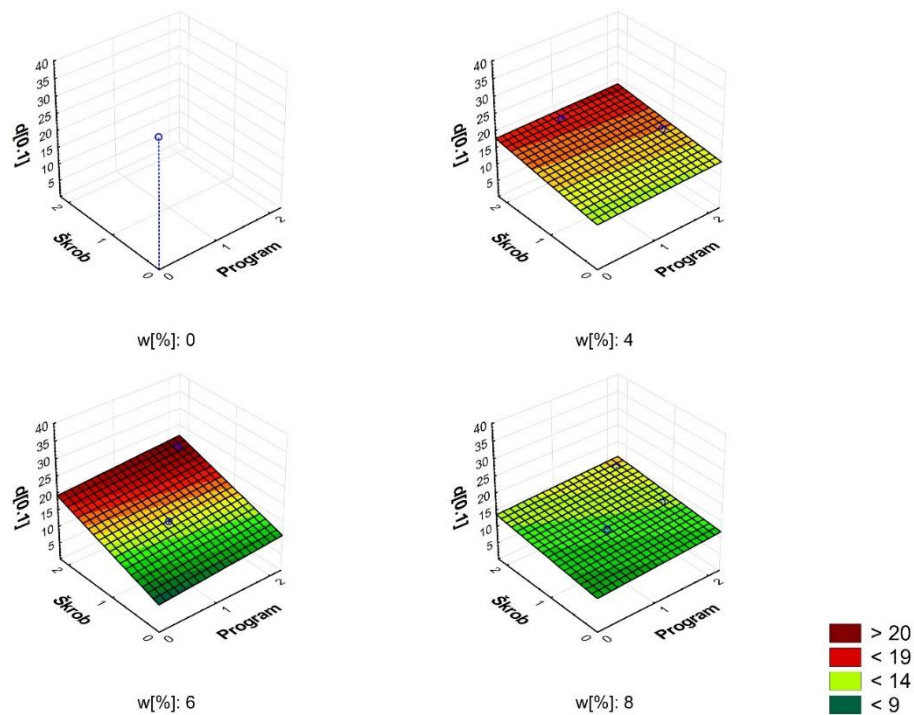
Raspodjela veličine čestica određena je metodom laserske difrakcije. Praćeni su slijedeći parametri: $d(0,1)$, $d(0,5)$, $d(0,9)$, $D[3,2]$ te $D[4,3]$ pri čemu $d(0,1)$, $d(0,5)$ i $d(0,9)$ predstavljaju vrijednosti veličine čestica od kojih je 10, 50 odnosno 90 % čestica manje veličine; dok $D[3,2]$ i $D[4,3]$ označavaju površinski odnosno volumni omjer čestica.

Obrada dobivenih rezultata ukazuje kako udio škroba u promatranim uzorcima s jagodama i maginjama dovodi do statistički značajne promjene vrijednosti $d(0,1)$, $d(0,5)$ i $D[3,2]$ (tablica 5). Uz to, udio škroba statistički značajno utječe i na $d(0,9)$ te $D[4,3]$ za uzorke s jagodama (tablica 5), što nije vrijedilo u slučaju uzoraka s maginjama (slike 30 i 34). Iz 3D dijagrama prikazanim na slikama 25-29 te 31-33 vidljivo je kako povećanje udjela škroba dovodi do smanjenja vrijednosti promatranih parametara raspodjele veličine čestica. Što se vrijednosti $d(0,1)$, $d(0,5)$, $d(0,9)$, $D[3,2]$ i $D[4,3]$ u većoj mjeri smanjuju, izraženija je dominacija sitnijih čestica unutar uzorka.

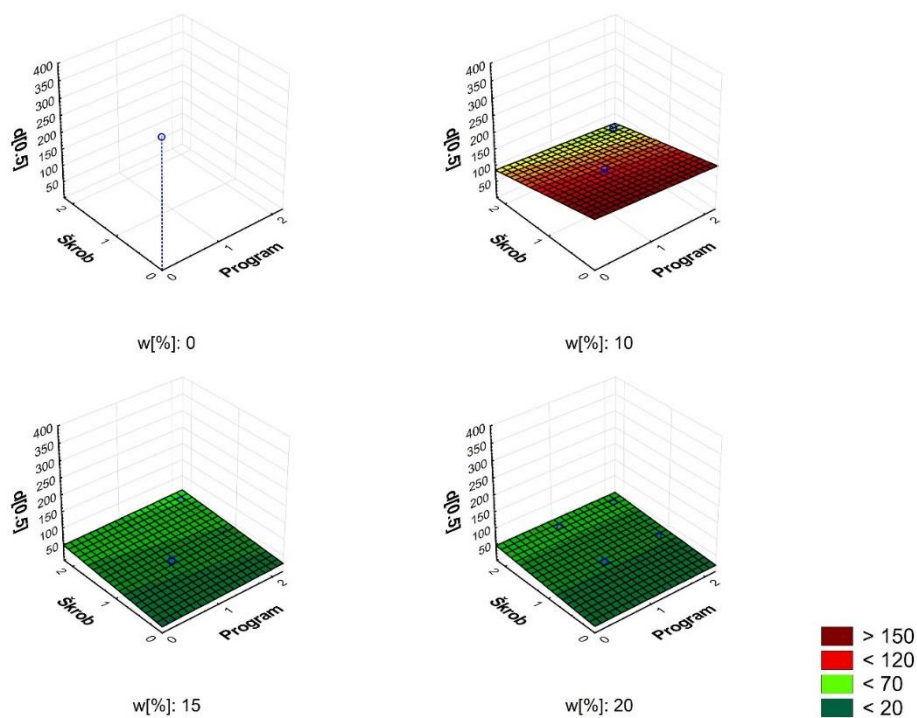
Osim udjela škroba, na promjenu vrijednosti $d(0,1)$ i $D[3,2]$ svih promatranih uzoraka (svi uzorci s jagodama i maginjama) te $D[4,3]$ uzoraka s jagodama statistički značajno utječe i vrsta dodanog škroba ($p < 0,05$). Ukoliko se promatraju 3D dijagrami prikazani na slikama 25, 26, 31, 32 i 33 može se uočiti kako pri istim udjelima kukuruznog i pšeničnog škroba, uzorci koji sadrže kukuruzni škrob imaju niže vrijednosti promatranih parametara raspodjele veličine čestica u odnosu na uzorke u koje je dodan pšenični škrob.



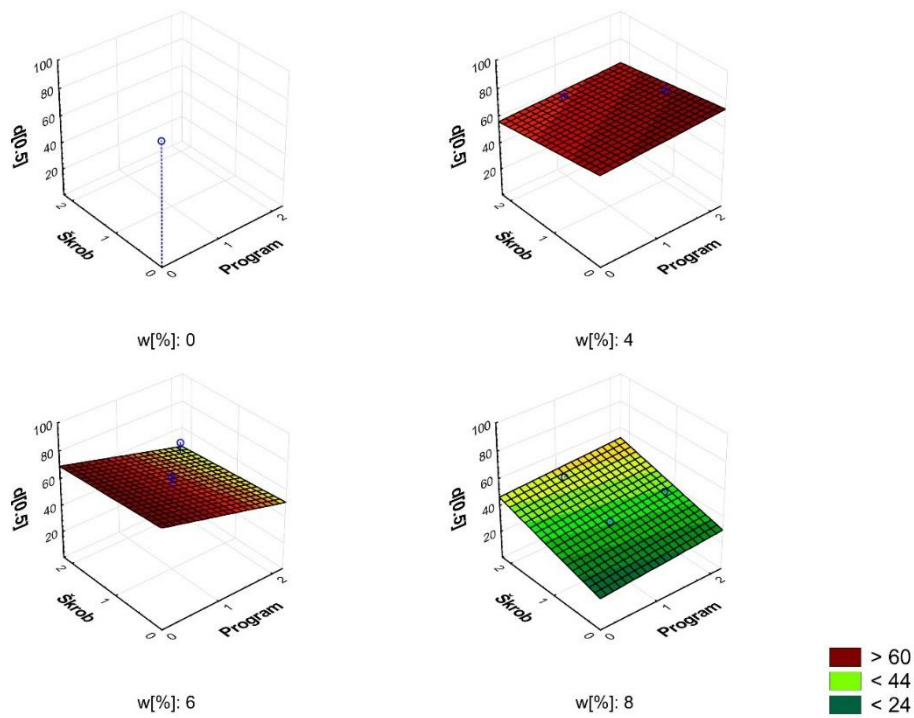
Slika 25. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost $d(0,1)$ za uzorke s jagodama kategorizirano prema udjelu škroba



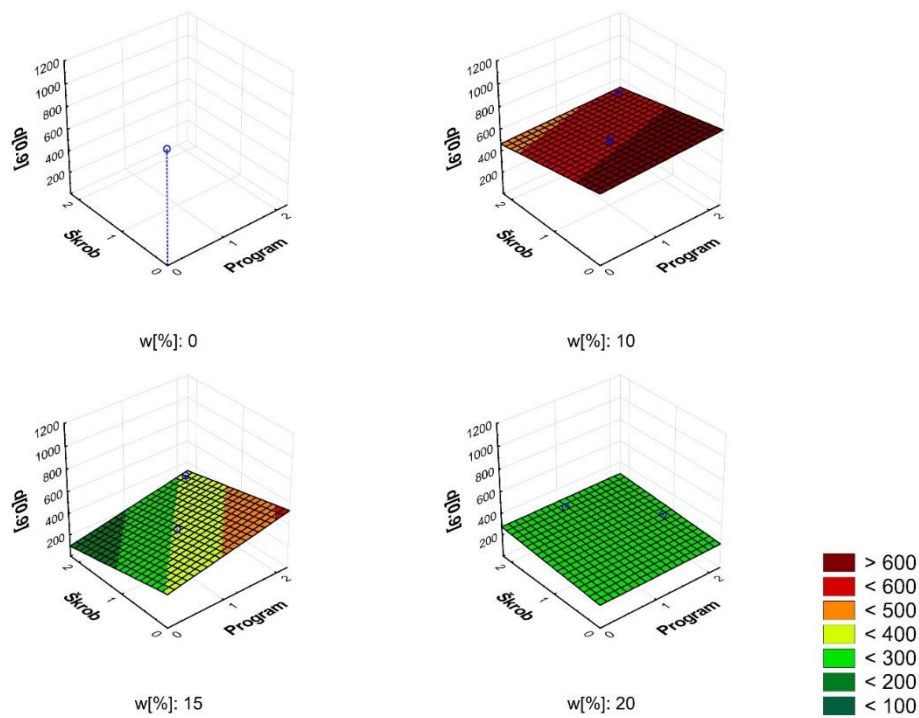
Slika 26. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost $d(0,1)$ za uzorke s maginjama kategorizirano prema udjelu škroba



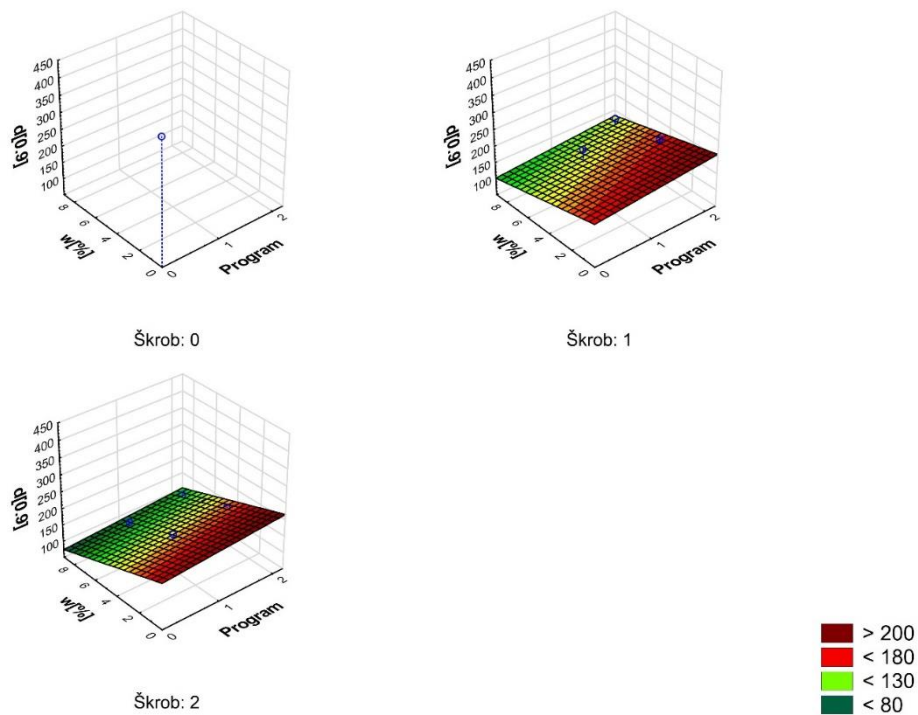
Slika 27. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost $d(0,5)$ za uzorke s jagodama kategorizirano prema udjelu škroba



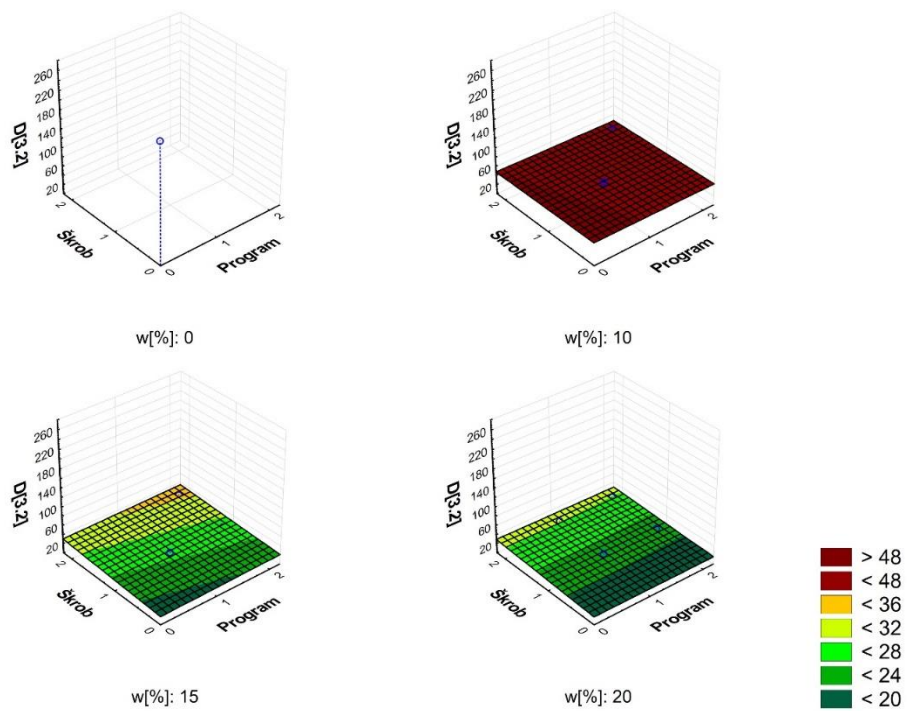
Slika 28. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost $d(0,5)$ za uzorke s maginjama kategorizirano prema udjelu škroba



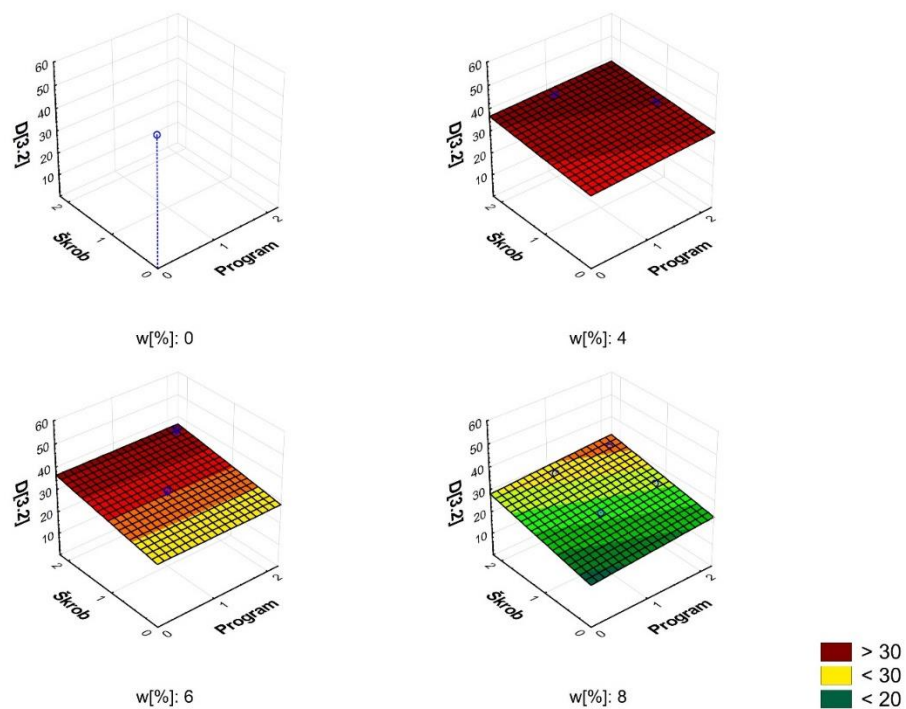
Slika 29. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost $d(0,9)$ za uzorke s jagodama kategorizirano prema udjelu škroba



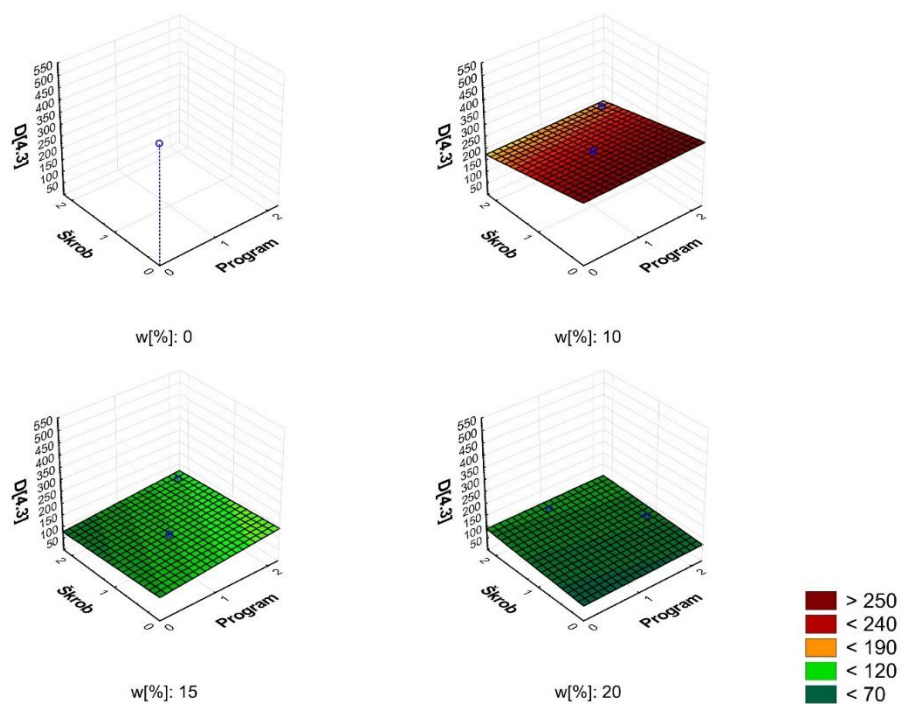
Slika 30. Utjecaj udjela škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost $d(0,9)$ za uzorke s maginjama kategorizirano prema vrsti škroba



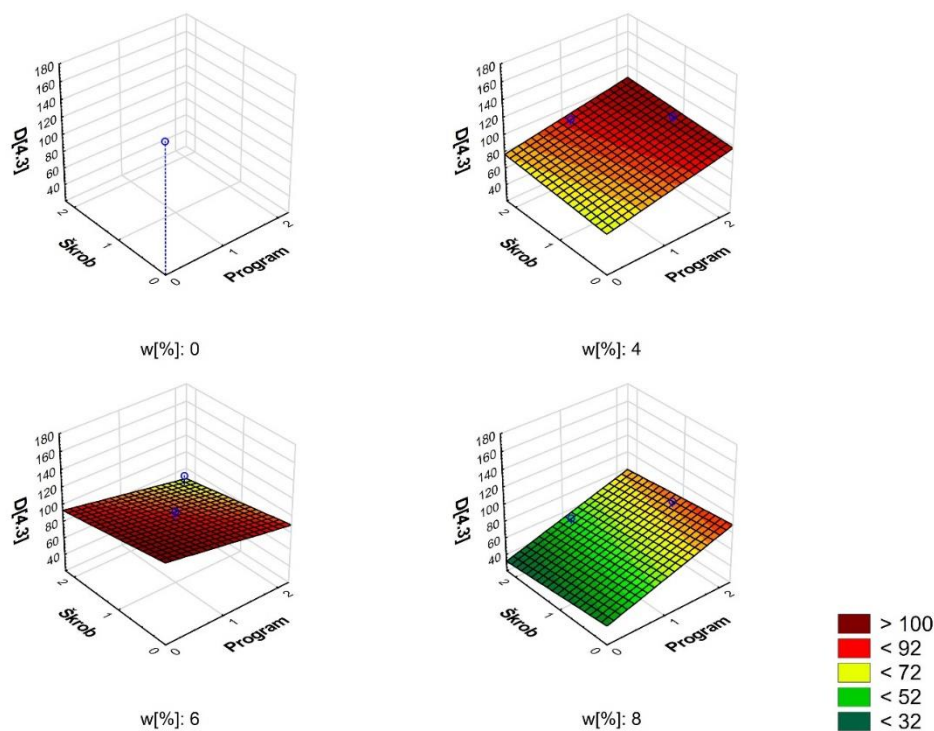
Slika 31. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost $D[3,2]$ za uzorke s jagodama kategorizirano prema udjelu škroba



Slika 32. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost D [3,2] za uzorke s maginjama kategorizirano prema udjelu škroba

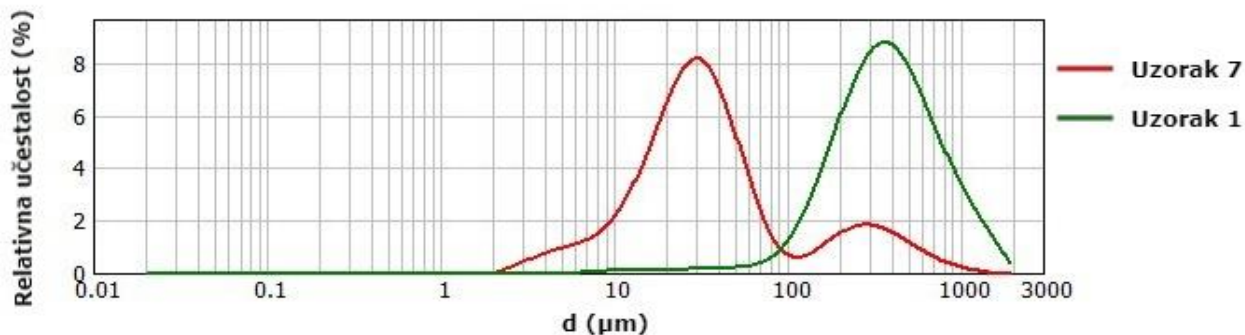


Slika 33. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost D [4,3] za uzorke s jagodama kategorizirano prema udjelu škroba

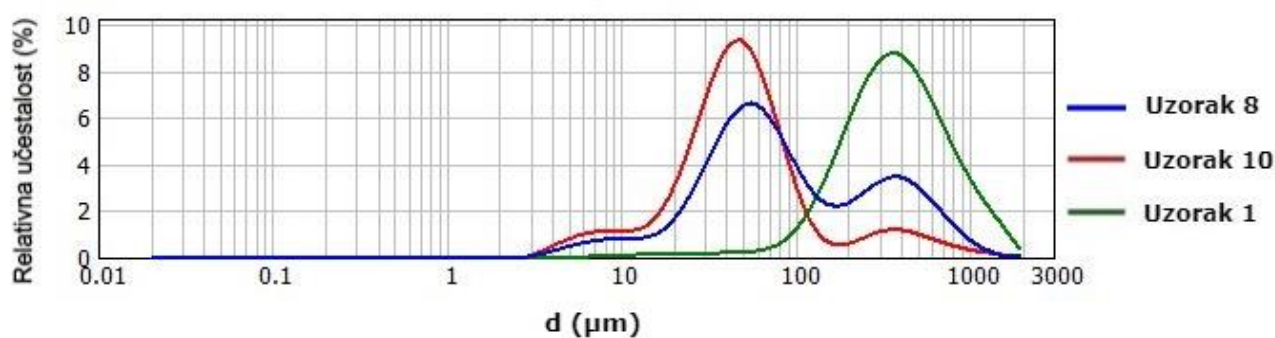


Slika 34. Utjecaj vrste škroba i odabranog programa ispisa na vrijednost D (4,3) za uzorke s maginjama kategorizirano prema udjelu škroba

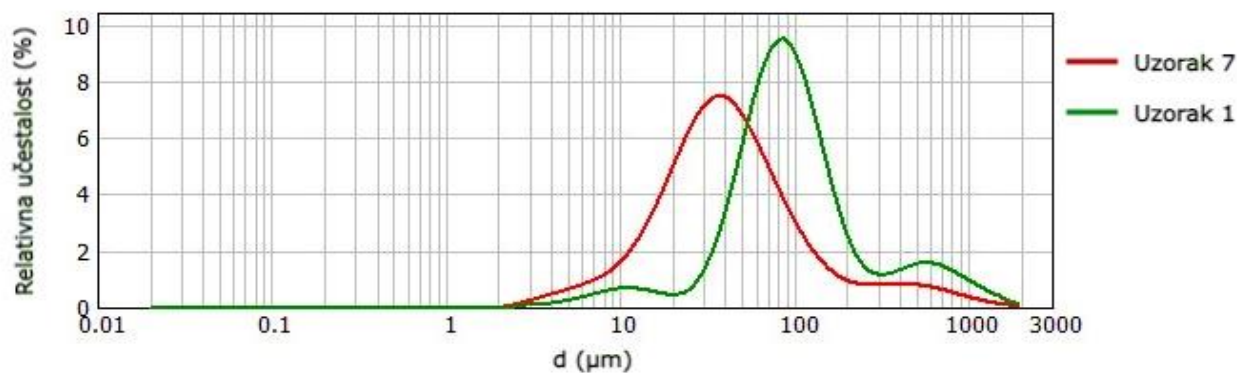
Frekvencijske krivulje odnosa relativne učestalosti o promjeru čestica pokazuju kako je dodatak škroba od 20 % u uzorku s jagodama uzrokovao povećanje udjela čestica veličine 2-85 μm u odnosu na referentni uzorak bez škroba i smanjenje udjela čestica veličine između 85 i 1673 μm (slika 35). Usporedbom frekvencijskih krivulja kontrolnog uzorka (uzorak 1) s uzorcima od jagoda koji sadrže 15 (uzorak 10) i 10 % škroba (uzorak 8) prikazanih na slici 36 vidljivo je kako se u slučaju dodatka škroba znatno povećava udio čestica veličine do otprilike 110 μm , a smanjuje udio čestica većih od prethodno navedene vrijednosti (slika 36). Iako u oba slučaja dolazi do povećanja udjela veličine čestica manjih od 110 μm , za uzorak koji sadrži 15 % škroba povećanje je izraženije. Dodatak škroba od 8 % u uzorku s maginjama rezultirao je povećanjem udjela čestica veličine 2-49 μm i smanjenjem udjela čestica veličine 49-1673 μm u odnosu na referentni uzorak (slika 37). Škrob u udjelima od 4 i 6 % također je doveo do povećanja udjela sitnijih čestica (slika 38), no povećanje je ipak bilo dominantnije u slučaju uzorka s većim udjelom škroba.



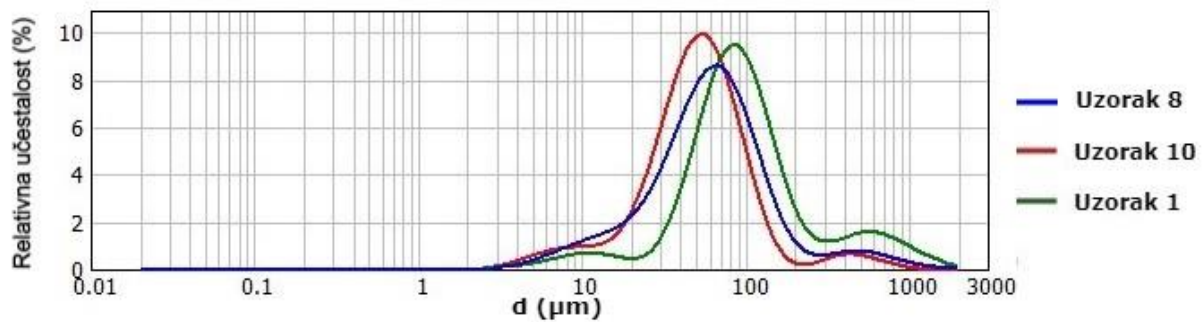
Slika 35. Raspodjela veličine čestica (μm) uzoraka od jagoda, kontrolni uzorak i uzorak s 20 % škroba, u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)



Slika 36. Raspodjela veličine čestica (μm) uzoraka od jagoda, kontrolni uzorak i uzorci s 10 i 15 % škroba, u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)



Slika 37. Raspodjela veličine čestica (μm) uzoraka od maginja, kontrolni uzorak i uzorak s 8 % škroba, u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)



Slika 38. Raspodjela veličine čestica (μm) uzoraka od maginja, kontrolni uzorak i uzorci s 4 i 6 % škroba, u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)

Usporedbom rezultata raspodjele veličine čestica s rezultatima testa ekstruzije uočeno je kako su uzorci u kojima su dominantne manje čestice bili teži za ekstrudirati u odnosu na uzorke s većim česticama. Tj. za ekstruziju uzoraka u kojima prevladava veći broj manjih čestica potrebno je uložiti veću silu i rad. Povezanost raspodjele veličine čestica sa svojstvima teksture uzoraka uočena je i u slučaju rezultata testa penetracije pri čemu je, također, povećanje sitnijih čestica u promatranim uzorcima doprinijelo povećanju čvrstoće uzoraka. Navedena opažanja u skladu su sa znanstvenim istraživanjem provedenim od strane autora Willims i sur. (2021) u kojem su utvrdili povezanost raspodjele veličine čestica sa pritiskom potrebnim za ekstruziju smjese. Prema spomenutom radu, veličina čestica i faktor konzistencije (K) u obrnuto su proporcionalnom odnosu. Faktor konzistencije pak utječe na prividnu viskoznost, a samim time i na pritisak potreban za ekstruziju smjese koji se povećava u slučaju porasta vrijednosti K , što objašnjava povećanje maksimalne sile te rada potrebnog za ekstruziju uzoraka od jagoda i maginja smanjenjem veličine čestica. Isto tako autori navode da se smanjenjem veličine čestica u smjesama za ispis povećava otpornost uzorka prema vanjskim deformacijama te sposobnost održavanja slojeva koji se nanose iznad određenog sloja.

1. ZAKLJUČCI

1. pH vrijednost 3D ispisanih uzoraka od jagoda i maginja nije se značajno mijenjala dodatkom pšeničnog i kukuruznog škroba, kao niti ispisom pri oba programa.
2. Povećanje udjela škrobova u smjesama s jagodama uzrokuje značajno povećanje svjetline ispisanih proizvoda. Dodatak kukuruznog i pšeničnog škroba u smjese s maginjama rezultira povećanjem vrijednosti b^* parametra boje što je posebno izraženo prilikom dodatka pšeničnog škroba. Ton boje (h) za smjese s maginjama maksimalan je pri koncentraciji škroba od 4 %.
3. Za uzorke od maginja vrijedi: program 1 ispisuje uzorke manje širine nego program 2, a povećanje udjela škroba u pripremljenim smjesama rezultira ispisanim oblicima manje duljine.
4. Povećanje udjela škrobova u uzorcima s jagodama i maginjama dovodi do povećanja udjela sitnijih čestica u ispisanim proizvodima, što posljedično uzrokuje povećanje tvrdoće uzoraka.
5. Optimalni intervali raspodjele veličine čestica koji ukazuju na tvrdi uzorak su 2-85 μm za uzorke s jagodama te 2-49 μm za uzorke s maginjama.
6. Prema dobivenim rezultatima pšenični škrob se pokazao boljom sirovinom za proizvodnju 3D ispisanih jagoda jer daje proizvode veće tvrdoće nego kukuruzni škrob. Unatoč tome, poželjno je provesti i daljnja senzorska ispitivanja njegovog utjecaja na okus proizvoda te preferencije potrošača prema promjeni boje koju uzrokuje u proizvodima.

2. LITERATURA

- Adak N, Gubbuk H, Tetik N (2017) Yield, quality and biochemical properties of various strawberry cultivars under water stress. *J Sci Food Agr* **98(1)**, 304-311. <https://doi.org/10.1002/jsfa.81>
- Ait Ihaj Z, Bchitou R, Gaboun F, Abdelwahd R, Rachid Kabbour M, Pare P, i sur. (2021) Moroccan Strawberry Tree (*Arbutus unedo* L.) Fruits: Nutritional Value and Mineral Composition. *Foods* **10**, 2263-2278. <https://doi.org/10.3390/foods10102263>
- An X, Li Z, Zude-Sasse M, Tchuenbou-Magaia, F, Yang, Y (2020). Characterization of textural failure mechanics of strawberry fruit. *J Food Eng* **282**, 110016-110026. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110016>
- Azam RSM, 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 Biophys* **13(3)**, 250-262. <https://doi.org/10.1007/s11483-018-9531-x>
- Baby B, Antony P, Vijayan R (2018) Antioxidant and anticancer properties of berries. *Crit Rev Food Sci.* **58(15)**, 2491-2507. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1329198>
- Baiano A (2022) 3D Printed Foods: A Comprehensive Review on Technologies, Nutritional Value, Safety, Consumer Attitude, Regulatory Framework, and Economic and Sustainability Issues. *Food Rev Int* **38(5)**, 986-1016. <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1762091>
- Bebek Markovinović A, Putnik P, Duralija B, Krivohlavek A, Ivešić M, Mandić Andačić I, i sur. (2022) Chemometric Valorization of Strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) cv. 'Albion' for the Production of Functional Juice: The Impact of Physicochemical, Toxicological, Sensory, and Bioactive Value. *Foods* **11**, 640-662. <https://doi.org/10.3390/foods11050640>
- Bosiljkov T (2011) Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na stupanj homogenizacije i fizikalna svojstva sojinog, kravljeg, ovčjeg i kozjeg mlijeka (doktorski rad), Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

- Bosiljkov T, Tripalo B, Brnčić M, Ježek D, Karlović S, Jaguš I (2011) Influence of high intensity ultrasound with different probe diameter on the degree of homogenization (variance) and physical properties of cow milk. *Afr J Biotechnol* **10(1)**, 34-41. <https://doi.org/10.5897/AJB10.887>
- Boussalah N, Boussalah D, Cebadera-Miranda L, Fernández-Ruiz V, Barros L, Ferreira ICFR, i sur. (2018) Nutrient composition of Algerian strawberry-tree fruits (*Arbutus unedo* L.). *Fruits* **73(5)**, 283-297. <https://doi.org/10.17660/th2018/73.5.4>
- Brenner T, Tomczyńska-Mleko M, Mleko S, Nishinari K (2017) The extrusion test and sensory perception revisited: Some comments on generality and the effect of measurement temperature. *J Texture Stud* **48(6)**, 487-493. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12259>
- Brnčić M, Karlović S, Rimac Brnčić S, Bosiljkov T, Ježek D, Tripalo B (2010) Textural properties of infra red dried apple slices as affected by high power ultrasound pre-treatment. *Afr J Biotechnol* **9(41)**, 6907-6915.
- Bursać Kovačević D, Putnik P, Dragović-Uzelac V, Vahčić N, Skendrović Babojelić M, Levaj B (2015) Influences of organically and conventionally grown strawberry cultivars on anthocyanins content and color in purees and low-sugar jams, *Food Chem*, **181**, 94-100. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.063>.
- Chen XD (2008) Food Drying Fundamentals. U: Chen XD, Mujumdar AS (ured.) Drying Technologies in Food Processing, Blackwell Publishing, Singapore, str. 1-55.
- Cui Y, Li C, Guo Y, Liu X, Zhu F, Liu Z, i sur. (2022) Rheological & 3D printing properties of potato starch composite gels. *J Food Eng* **313**, 110756-110766. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110756>
- Dankar I, Haddarah A, Omar FEL, Sepulcre F, Pujolà M (2018) 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration. *Trends Food Sci Tech* **75**, 231-242. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.03.018>.
- Derossi A, Caporizzi R, Paolillo M, Severini C (2021) Programmable texture properties

of cereal-based snack mediated by 3D printing technology. *J Food Eng* **289**, 110160-110169. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110160>

- Dong X, Huang Y, Pan Y, Wang K, Prakash S, Zhu B (2019) Investigation of sweet potato starch as a structural enhancer for three-dimensional printing of *Scomberomorus niphonius* surimi. *J Texture Stud* **50**, 316-324. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12398>
- Feng C, Zhang M, Bhandari B (2018) Materials Properties of Printable Edible Inks and Printing Parameters Optimization during 3D Printing: A review. *Crit Rev Food Sci* **59**, 3074-3081. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1481823>
- Feng C, Zhang M, Bhandari B (2019) Controlling the Three-Dimensional Printing Mechanical Properties of *Nostoc Sphaeroides* System. *Food Biophys* **15**, 240-248. <https://doi.org/10.1007/s11483-019-09611-0>
- Fierascu RC, Temocico G, Fierascu I, Ortan A, Babeanu NE (2020) *Fragaria* Genus: Chemical Composition and Biological Activities. *Molecules* **25(3)**, 498-520. <https://doi.org/10.3390/molecules25030498>
- García-Segovia P, García-Alcaraza V, Balasch-Parisib S, Martínez-Monzó J (2020) 3D printing of gels based on xanthan/konjac gums. *Innov Food Sci Emerg* **64**, 102343-102352. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102343>
- Ghazal AF, Zhang M, Liu Z (2019) Spontaneous Color Change of 3D Printed Healthy Food Product over Time after Printing as a Novel Application for 4D Food Printing. *Food Bioprocess Tech* **12**, 1627-1645. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02327-6>
- Guo C, Zhang M, Bhandari B (2019) Model Building and Slicing in Food 3D Printing Processes: A Review. *Compr Rev Food Sci F* **18**, 1052-1069. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12443>
- ISO 11036:2020 Sensory analysis — Methodology — Texture profile.
- Karlović S, Bosiljkov T, Brnčić M, Semenski D, Dujmić F, Tripalo B, Ježek D (2014) Reducing Fat Globules Particle-Size in Goat Milk: Ultrasound and High Hydrostatic Pressures Approach. *Chem Biochem Eng Q* **28(4)**, 499-507.

<https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.19400>

- Karlović S, Bosiljkov T, Ježek D, Tripalo B, Brnčić M, Karlović D, i sur. (2009) Influence of Frying Time and Addition of Rice Starch on Oil Uptake and Textural Properties of Fried Coated Chicken Meat. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **4(3-4)**, 116-119.
- Keerthana K, Anukiruthika T, Moses JA, Anandharamakrishnan C (2020) Development of fiber-enriched 3D printed snacks from alternative foods: A study on button mushroom. *J Food Eng* **287**, 110116-110127. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110116>
- Kim SM, Kim HW, Park HJ (2021) Preparation and characterization of surimi-based imitation crab meat using coaxial extrusion three-dimensional food printing. *Innov Food Sci Emerg* **71**, 102711-102720. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102711>
- Kobi HB, Martins MC, Silva PI, Souza JL, Carneiro JCS, Heleno F, i sur. (2018) Organic and conventional strawberries: nutritional quality, antioxidant characteristics and pesticide residues. *Fruits* **73(1)**, 39-47. <https://doi.org/10.17660/th2018/73.1.5>
- Lee JH, Won DJ, Kim HW, Park HJ (2019) Effect of particle size on 3D printing performance of the food-ink system with cellular food materials. *J Food Eng* **256**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.014>
- Liu P, Dang X, Woo MW, Chattha SA, An J, Shan Z (2022) Feasibility Study of Starch-Based Biomass Incorporated 3D Printed Beef. *Starch-Starke* **74(4-5)**, 2200030-2200046. <https://doi.org/10.1002/star.202200030>
- Liu Z, Zhang M, Bhandari B (2018) Effect of gums on the rheological, microstructural and extrusion printing characteristics of mashed potatoes. *Int J Biol Macromol* **117**, 1179-1187. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.048>
- Liu Z, Zhang M, Bhandari B, Wang Y (2017) 3D printing: Printing precision and application in food sector. *Trends Food Sci Tech* **69**, 83-94. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.018>
- Mantihal S, Kobun R, Lee BB (2020) 3D food printing of as the new way of preparing

food: A review. *International Journal of Gastronomy and Food Science* **22**, 100260-100270. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2020.100260>

- Miller K, Feucht W, Schmid M (2019) Bioactive Compounds of Strawberry and Blueberry and Their Potential Health Effects Based on Human Intervention Studies: A Brief Overview. *Nutrients* **11**, 1510-1522. <https://doi.org/10.3390/nu11071510>
- Morgado S, Morgado M, Plácido AI, Roque F, Duarte AP (2018) *Arbutus unedo* L.: From traditional medicine to potential uses in modern pharmacotherapy. *J Ethnopharmacol* **225**, 90-102. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.07.004>
- Nishinari K, Fang Y (2018) Perception and measurement of food texture: Solid foods. *J Texture Stud* **49**, 160-121. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12327>
- Pallottino F, Hakola L, Costa C, Antonucci F, Figorilli S, Seisto A, i sur. (2016) Printing on Food or Food Printing: a Review. *Food Bioprocess Tech* **9(5)**, 725-733. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1692-3>
- Pant A, Lee AY, Karyappa R, Lee CP, An J, Hashimoto M, i sur. (2021) 3D Food Printing of Fresh Vegetables using Food Hydrocolloids for Dysphagic Patients. *Food Hydrocolloid* **1**, 106546-106578. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106546>.
- Papparozzi ET, Meyer GE, Schlegel V, Blankenship EE, Adams SA, Conley ME, i sur. (2018). Strawberry cultivars vary in productivity, sugars and phytonutrient content when grown in a greenhouse during the winter. *Sci Hortic-Amsterdam* **227**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.07.048>
- Pereira T, Barroso S, Gil MM (2021) Food Texture Design by 3D Printing: A Review. *Foods* **10(2)**, 320-346. <https://doi.org/10.3390/foods10020320>
- Perez B, Nykvist H, Brøgger AF, Barmar Larsen M (2019) Impact of macronutrients printability and 3D-printer parameters on 3D-food printing: A review. *Food Chem* **287**, 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.090>
- Portanguen S, Tournayre P, Sicard J, Astruc T, Mirade PS (2019) Toward the design of functional foods and biobased products by 3D printing: A review. *Trends Food Sci Tech*

86, 188-198. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.02.023>

- Putnik P, Bursać Kovačević D, Herceg K, Levaj B (2017) Influence of antibrowning solutions, air exposure, and ultrasound on color changes in fresh-cut apples during storage. *J Food Process Pres* **41(6)**, 13288-13300. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13288>
- Raheem D, Carrascosa C, Ramos F, Saraiva A, Raposo A (2021) Texture-Modified Food for Dysphagic Patients: A Comprehensive Review. *Int J Env Res Pub He* **18**, 5125-5149. <https://doi.org/10.3390/ijerph18105125>
- Ricci I, Derossi A, Severini C (2019) 3D Printed Food From Fruits and Vegetables. U: Godoi F, Bhandari B, Prakash S, Zhang M (ured.) *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications*, Academic press, London, str. 117-149.
- Sharma RM, Shukla RK, Singh NP (2019) Structures and Functions. U: Sharma RM, Yamdagni R, Dubey AK, Pandey V (ured.) *Strawberries - Production, Postharvest Management and Protection*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 31-37.
- Sood M, Bandral JD (2019) Composition, Quality and Uses. U: Sharma RM, Yamdagni R, Dubey AK, Pandey V (ured.) *Strawberries - Production, Postharvest Management and Protection*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 23-31.
- Tejada-Ortigoza V, Cuan-Urquiza E (2022) Towards the Development of 3D-Printed Food: A Rheological and Mechanical Approach. *Foods* **11**, 1191-1202. <https://doi.org/10.3390/foods11091191>
- Theagarajan R, Moses JA, Anandharamkrishnan C (2020) 3D Extrusion Printability of Rice Starch and Optimization of Process Variables. *Food Bioprocess Tech* **13**, 1048-1062. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02453-6>
- Tomašević I, Putnik P, Valjak F, Pavlić B, Šojić B, Bebek Markovinović A, i sur. (2021) 3D printing as novel tool for fruit-based functional food production. *Curr Opin Food Sci* **41**, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.03.015>
- Varghese C, Wolodko J, Chen L, Doschak M, Srivastav PP, Roopesh MS (2020)

Influence of Selected Product and Process Parameters on Microstructure, Rheological, and Textural Properties of 3D Printed Cookies. *Foods* **9(7)**, 907-921. <https://doi.org/10.3390/foods9070907>

- Voon SL, An J, Wong G, Zhang Y, Chua CK (2019) 3D food printing: a categorised review of inks and their development. *Virtual and Physical Prototyping* **14(3)**, 203-218. <https://doi.org/10.1080/17452759.2019.1603508>
- Wang T, Kaur L, Furuhashi Y, Aoyama H, Singh J (2022) 3D Printing of Textured Soft Hybrid Meat Analogues. *Foods* **11(3)**, 478-495. <https://doi.org/10.3390/foods11030478>
- Yang F, Zhang M, Bhandari B, Liu Y (2017) Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters, *LWT-Food Sci Technol* **87**, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.054>.
- Zhang F, Fang L, Wang C, Shi L, Chang T, Yang H, et al. (2013) Effects of starches on the textural, rheological, and color properties of surimi–beef gels with microbial transglutaminase. *Meat Sci* **93(3)**, 533-537. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.11.013>
- Zheng L, Yu Y, Tong Z, Zou Q, Han S, Jiang H (2019) The characteristics of starch gels molded by 3D printing. *J Food Process Preserv.* **43(7)**, 13993-14004. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13993>

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja JELENA KAURINOVIĆ izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Vlastoručni potpis