

Utjecaj prethodne obrade kuhanjem sa i bez upotrebe ultrazvuka visokog intenziteta na kvalitetu 3D tiskanih snack proizvoda

Subotić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:426717>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-31**



Repository / Repozitorij:

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



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

Petra Subotić
0058216422

**UTJECAJ PRETHODNE OBRADNE KUHANJEM SA I
BEZ UPOTREBE ULTRAZVUKA VISOKOG
INTENZITETA NA KVALITETU 3D TISKANIH
SNACK PROIZVODA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet:

Kemija i tehnologija žitarica

Mentor: dr. sc. Bojana Voučko

Zagreb, 2022.

Završni rad je izrađen u sklopu istraživačkog projekta 'Razvoj nove generacije snack proizvoda namijenjenih potrošačima s posebnim prehrambenim potrebama primjenom tehnologija 3D tiskanja' financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost (IP-2020-02- 3829).

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

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

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za kemiju i tehnologiju žitarica

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Utjecaj prethodne obrade kuhanjem sa i bez upotrebe ultrazvuka visokog intenziteta na kvalitetu 3D tiskanih snack proizvoda

Petra Subotić, 0058216422

Sažetak:

Trodimenzijski (3D) tisak hrane je tehnologija koja omogućuje nove prerađivačke mogućnosti. Uspješan tisak tjestenih komada je posebno zahtjevan zbog njegovih specifičnih reoloških osobina. Prethodna obrada sastojaka hrane ima potencijal unaprijediti fizikalna-kemijska svojstva materijala. U ovom radu ispitaio se utjecaj kuhanja u vakuumu pri tri različite temperature od 30 °C, 55 °C i 80 °C kao i utjecaj kuhanja u vakuumu uz upotrebu ultrazvuka visokog intenziteta pri istim temperaturama na svojstva tjestenih komada i kvalitetu njihovog tiskanja. Istražen je utjecaj uvjeta prethodne obrade na svojstva pečениh snack proizvoda mjerenjem njihove mase i dimenzija te izračunavanjem gubitka pečenjem te točnost oblika. Rezultati istraživanja su pokazali da tisak nije moguć na temperaturi prethodne obrade tijesta pri 80 °C zbog promjene viskoznosti smjese. Predtretman ultrazvukom visokog intenziteta je pomogao održavanju oblika tiskanog tjestenog komada koji je predodređen G kodom tiskanog oblika te je stoga ovo poželjan predtretman za predobradu bezglutenskih smjesa koje se mogu koristiti za 3D tiskanje snack proizvoda.

Ključne riječi: 3D tisak, ultrazvuk visokog intenziteta, snack proizvod, deformacije, bez glutena

Rad sadrži: 28 stranica, 6 slika, 4 tablica, 28 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: dr. sc. Bojana Voučko

Datum obrane: 16. rujna 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

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

Department of Food Engineering
Laboratory for Cereal Chemistry and Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Influence of pre-treatment by cooking with and without the use of high intensity ultrasound on the quality of 3D printed snack products

Petra Subotić, 0058216422

Abstract:

Three-dimensional (3D) printing of food is a technology that enables new processing possibilities. Successful printing of dough pieces is particularly demanding due to its specific rheological properties. Pre-treatment of food ingredients has the potential to improve the physico-chemical properties of the material. In this work, the influence of cooking in a vacuum at three different temperatures of 30 °C, 55 °C and 80 °C was examined, as well as the influence of cooking in a vacuum with the use of high-intensity ultrasound at the same temperatures on the properties of solid pieces and the quality of their printing. The influence of previous processing on the properties of baked snack products was investigated by measuring their mass and dimensions, and by calculating the loss during baking and the accuracy of shape. The results of the research showed that printing is not possible at the temperature of the pre-treatment of the dough at 80 °C due to the change in the viscosity of the mixture. Pre-treatment with high-intensity ultrasound helped to maintain the shape of the printed dough piece, which is predetermined by the G code of the printed shape, and therefore this is desirable for pre-treatment and pre-treatment of gluten-free mixtures that can be used for 3D printing of snack products.

Keywords: 3D printing, high-frequency ultrasound, snacks, deformation, gluten free

Thesis contains: 28 pages, 6 figures, 4 tables, 28 references

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

Mentor: Bojana Voučko, PhD

Thesis defended: September 16th, 2022

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. TRODIMENZIJSKI TISAK.....	2
2.2. NAČIN RADA 3D PISAČA.....	3
2.2.1. TRODIMENZIJSKI TISAK NA PRINCIPU EKSTRUZIJE.....	4
2.3. 3D TISAK HRANE.....	5
2.4. ODABIR SIROVINE ZA 3D TISAK.....	6
2.5. PRIMJENA TEHNOLOGIJE 3D JESTIVIH OBLIKA.....	7
2.6. PROCESI OBRADJE PRIJE 3D TISKA.....	8
2.6.1. KRIOMLJEVENJE.....	9
2.6.2. ULTRAZVUK VISOKOG INTENZITETA.....	9
2.7. PROCESI OBRADJE NAKON 3D TISKANJA.....	11
2.8. SNACK PROIZVODI.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. MATERIJALI.....	13
3.2. METODE.....	13
3.2.1. MLJEVENJE BRAŠNA NA KRIOMLINU.....	13
3.2.2. PRIPREMA SMJESE I TIJESTA ZA 3D TISKANI SNACK PROIZVOD.....	14
3.2.3. OBRADA TIJESTA PRIJE 3D TISKANJA.....	15
3.2.3.1. OBRADA TIJESTA ULTRAZVUKOM.....	16
3.2.3.2. OBRADA TIJESTA U VODENOJ KUPELJI.....	16
3.2.4. 3D TISKANJE SNACK PROIZVODA.....	16
3.2.5. ZAMRZAVANJE 3D TISKANIH TJESTENIH KOMADA.....	17
3.2.6. PEČENJE I ODREĐIVANJE SVOJSTAVA 3D TISKANOG SNACK PROIZVODA PRIJE I NAKON PEČENJA.....	17
3.2.6.1. UVJETI PEČENJA, ODREĐIVANJE MASE I DIMENZIJE TJESTENIH KOMADA I SNACK PROIZVODA.....	17
3.2.6.2. SKENIRANJE GOTOVIH SNACK PROIZVODA I OBRADA FOTOGRAFIJA.....	18
3.2.7. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
4.1. DEFORMACIJE 3D TISKANOG OBLIKA.....	21
4.2. GUBITAK MASE PEČENJEM.....	22
4.3. TOČNOST OBLIKA SNACK PROIZVODA.....	23
5. ZAKLJUČAK.....	24
6. POPIS LITERATURE.....	25

1. UVOD

Trodimenzijski tisak ili aditivna tehnologija temelji se na prethodno računalno dizajniranim 3D modelima koji se tiskaju sloj po sloj. Mogućnosti 3D tehnologije su velike, a posljednjih se godina ubrzano razvijaju. Prednosti aditivne tehnologije su što su smanjeni troškovi proizvodnje, skraćeni proizvodni ciklus i nesputana mogućnost izrade složenih modela koje bi i ručnim radom bilo zahtjevno proizvesti (He i sur., 2019; Sunce i sur., 2018; Liu i sur., 2017; Wang i sur., 2017). Osim toga, aditivna tehnologija omogućava razvoj personalizirane, zdrave i praktične hrane. Jedan od najzahtjevnijih materijala za 3D ispis hrane je tijesto (s aditivima ili bez njih) s obzirom na konzistenciju i reologiju. Trodimenzijskim tiskom tijesta moguće je proizvesti snack proizvode od žitarica, proizvod definiran kao hrana koja se konzumira između tri glavna obroka u danu (Golubić, 2021; McCharthy, 2001). Uspješnim 3D tiskanim oblikom, u ovom slučaju od tijesta, smatra se ono koje se može lako ekstrudirati i koje ima sposobnost očuvanja strukture i oblika nakon 3D tiska te su ova svojstva povezana s fizikalnim, kemijskim, reološkim, strukturnim i mehaničkim svojstvima materijala (Grgić, 2020 ; He i sur., 2019; Godoi i sur., 2016). Istražuju se razni načini prethodne i naknadne obrade koji bi mogli poboljšati 3D tisak. Ključni problemi su preciznosti i ponovljivosti tiska, produktivnosti procesa tiskanja, promjena svojstava zbog prethodne obrade i naknadne obrade proizvoda, te utjecaja na teksturu i organoleptička svojstva hrane. Ultrazvuk visokog intenziteta, netoplinška je metoda obrade hrane koja rezultira stvaranjem mikropodručja ekstremno visoke temperature i tlaka te se ističe kao potencijalni tehnološki postupak za rješavanje navedenih problema u 3D tisku. Obrada ultrazvukom visokog intenziteta može uzrokovati promjenu viskoznosti materijala uslijed implozije mjehurića nastalih kavitacijom što uzrokuje bubrenje škrobnih granula tijesta uslijed povećane apsorpcije vode (Voučko, 2018; Iida i sur., 2008).

Cilj ovog rada je bio istražiti utjecaj prethodne obrade kuhanjem sa ili bez ultrazvuka visokog intenziteta, na kvalitetu tiskanog tjestenog komada i pečenog snack proizvoda. Ispitao se utjecaj kuhanja u vakuumu pri tri različite temperature od 30 °C, 55 °C i 80 °C te utjecaj kuhanja u vakuumu uz upotrebu ultrazvuka visokog intenziteta pri istim temperaturama na svojstva tijesta i sposobnost tiskanja. Istražio će se utjecaj prethodne obrade na svojstva pečenih snack proizvoda mjerenjem njihove mase i dimenzija te izračunavanjem gubitka pečenjem te točnosti dobivenih oblika.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Trodimenzijski tisak

Trodimenzijski (3D) tisak sve je privlačnija aditivna tehnologija sa širokim rasponom novih prerađivačkih mogućnosti (Pulatsu i sur., 2021; Jiang i sur., 2018). Mogućnosti uporabe ove sve popularnije tehnologije vrlo su široke, a osim prehrambene industrije uključuje i područja medicine te elektroničke, automobilske i zrakoplovne industrije (Golubić, 2021; Mantihal i sur., 2020; Jiang i sur., 2018). Najranija oprema i materijali za 3D tisak djelo su Hidea Kodama iz 1980-ih s instituta u Nagoji (Nagoya Municipal Industrial Research Institute). On je izumio dvije aditivne metode za izradu 3D plastičnih modela. Godine 1984. Chuck Hull iz 3D Systems Corporationa podnio je vlastiti patent za sustav izrade stereolitografije u koju su dodani fotopolimeri koji mijenjaju svojstva, tj. stvrdnjavaju se izlaganjem laserom ultraljubičastog svjetla (Jiang i sur., 2018; Lipson i Kurman, 2013). Godine 1992. Scott Crump i njegova tvrtka Stratasys izumili su i komercijalizirali svoj prvi stroj za modeliranje taloženjem (Jiang i sur., 2018.; Lipson i Kurman, 2013). Massachusetts Institute of Technology izumio je prvu opremu za 3D ispis inkjet printing ili tintni tisak, koju je komercijalizirao Soligen Technologies (Jiang i sur., 2018; Yang, Zhang i Bhandari, 2017). Zaslužnima za prvu primjenu 3D tiskane tehnologije u prehrambenoj industriji mogu se smatrati Yang i suradnici (2001) koji su, usavršavanjem tehnologije ekstruzije proizveli, odnosno tiskali kompleksnu trodimenzionalnu tortu (Golubić, 2021; He i sur., 2019). To se smatra početkom postupnog razvoja ove inovativne tehnologije trodimenzijskog tiska u sektoru prehrambene industrije, što je uvjetovalo da se i 3D pisači kreiraju i dizajniraju posebno za tiskanje ili print, odnosno proizvodnju hrane (Golubić, 2021; Mantihal i sur., 2020; Jiang i sur., 2018). Za razliku od tradicionalnih metoda proizvodnje, tehnologija 3D tiska posljednjih je godina jako evoluirala zbog svojih potencijalnih prednosti, kao što su prilagođena geometrija, smanjeni troškovi proizvodnje, skraćeni proizvodni ciklus i gotovo nesputana složenost izgleda, za koje se smatralo da potencijalno promiču treću industrijsku revoluciju (He i sur., 2019; Sunce i sur., 2018; Liu i sur., 2017; Wang i sur., 2017). Biranjem materijala za 3D tisak, potrebno je voditi računa o karakteristikama koja ovise o reološkim svojstvima materijala: lakoći tiska i sposobnosti održavanja željene strukture nakon tiskanja i tijekom pečenja (Golubić, 2021; Zhu i sur., 2019). Razvojem i širenjem ove napredne nove tehnologije 3D tiskane hrane uočeno je kako se

pojedini nedostaci javljaju u tako pripremljenoj hrani. Tako su primjerice moguće opasnosti za potrošača tijekom konzumiranja 3D tiskane hrane zbog mogućeg nakupljanja ostataka hrane u teško dohvatljivim prostorima unutar 3D pisača (uske mlaznice i ekstruder) koje dovode do mogućeg razvoja patogenih bakterija (Golubić, 2021). Osim toga, većina 3D pisača se sastoji od plastičnih dijelova koji dugotrajnom uporabom i habanjem mogu otpuštati čestice koje štetno utječu na zdravlje (Golubić, 2021). Uz navedene tehničke nedostatke koje se tiču opće sigurnosti, glavni nedostatak je vrijeme potrebno za realizaciju gotovog proizvoda. Sam postupak započinje razvojem receptura prema prethodno navedenim kriterijima pripreme materijala, zatim slijedi određeno vrijeme ispisivanja proizvoda te vrijeme obrade nakon 3D tiska, koje uključuje pečenje, sušenje i slično (Golubić, 2021; Sun i sur., 2018).

2.2. Način rada 3D pisača

Trenutačno se koriste četiri metode 3D tiskanja u prehrambenom sektoru: ispisivanje na bazi ekstruzije, ispisivanje sa selektivnim laserskim sinteriranjem (SLS), ispisivanje primjenom vezivnog sredstva i tintno ispisivanje (He i sur., 2019). Praškasti proizvodi s niskom točkom vrelišta poput šećera i škroba koriste se kao materijali za selektivno sintetiranje upravo zato jer im taj postupak omogućava proizvodnju složenih 3D struktura visoke razlučivosti. Kako bismo popularizirali korištenje ove 3D metode potrebno je diversificirati raspon raspoloživih namirnica (Liu i Zhang, 2019; He i sur., 2019). Ispisivanje primjenom veziva koje se temelji na principu nanošenja slojeva praha između kojih se na točno određenim mjestima dodaje vezivo funkcionira po istim načelima kao i SLS. Ova nam tehnologija omogućava složene proizvode, odnosno komplicirane i šarene jestive forme (Liu i Zhang, 2019). Kad govorimo o tintnom ispisu, važno je spomenuti da se u tom procesu iz termalne ili piezoelektrične glave oslobađa materijal po principu „kap po kap“ u ciljano područje tj. ono koje se želi ukrasiti ili ispuniti. Ovo tiskanje se najčešće primjenjuje kod popunjavanja površine ili kad se želi crtežom ukrasiti površina hrane (Liu i Zhang, 2019; He i sur., 2019). No, možemo ustvrditi da je među njima tisak na principu ekstruzije najčešći koji se obično koristi u ekstruziji vruće rastopljene čokolade i mekanih materijala kao što su tijesto, pire od krumpira i pire od mesa (Yang i sur., 2015).

2.2.1. Trodimenzijski tisak na principu ekstruzije

Trenutačno najučestalija metoda 3D tiska je na principu ekstruzije. Na Slici 1. prikazana su tri mehanizma 3D tiskanja na principu ekstruzije i to redom: a) mehanizam ekstruzije na bazi šprice, b) mehanizam ekstruzije na temelju komprimiranog zraka i c) mehanizam ekstruzije na bazi puža (Grgić, 2020; Sun i sur., 2017).



Slika 1. Mehhanizmi ekstruzije u 3D tiskanju hrane (Sun i sur., 2017.; prijevod Grgić, 2020.)

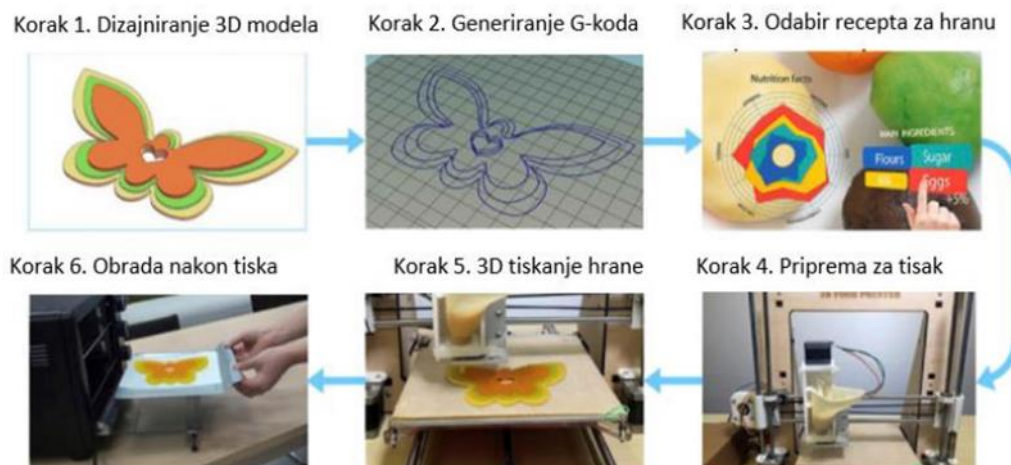
Mehanizam trodimenzijskog tiskanja na principu ekstruzije funkcionira tako da se rastopljeni materijal ili pastozna smjesa kontinuirano gura kroz sapnicu pod tlakom pa se taloži na ciljanoj ploči prateći prethodno računalnim programom zadani uzorak (Golubić, 2021; Liu i sur., 2019; Lille i sur., 2018). Mehanizam ekstruzije na bazi šprice odvija se tako da se materijal za ispisivanje se puni u dovod uzorka (špricu) i gura kroz mlaznicu pomoću motora. Promjenom brzine motora prilagođava se brzina istiskivanja materijala kroz mlaznicu (Sun i sur., 2018). Ovaj mehanizam ekstruzije pogodan je za ispisivanje materijala veće viskoznosti i mehaničke čvrstoće (Golubić, 2021; Sun i sur., 2018; Liu i sur., 2017). Prilikom ekstruzije komprimiranim zrakom obvezna je pneumatska pumpa kojom se materijal potiskuje kroz mlaznicu, a korišteni prehrambeni materijali su tekući ili niske viskoznosti (Golubić, 2021; Sun i sur., 2018). S ciljem izbjegavanja kontaminacije ispisanog materijala, postavljen je filtrirajući sustav koji je nužan za pročišćavanje zraka (Grgić, 2020; Sun i sur., 2018). Važno je napomenuti da su prve dvije navedene tehnike ekstrudiranja koncipirane tako da mehaničke komponente nisu u kontaktu s prehrambenim materijalom (Grgić., 2020). Takvim postupanjem se u bitnom smanjuje rizik/mogućnost kontaminacije što daje značajnu prednost ovim dvjema postupcima u odnosu na mehanizam ekstruzije na bazi puža. Tehnika rada prikazana na Slici 1. (c) prikazuje

mehanizam ekstruzije na bazi puža gdje je prehrambeni materijal unošen kroz otvor za punjenje i pomican pomoću pomičnog vijka. On se pak pokreće pomoću motora kroz cijev za ekstrudiranje pa sve do mlaznice. Bitno je naglasiti da upravo ovaj mehanizam 3D ispisivanja nije pogodan za materijale s velikom viskoznošću i mehaničkom čvrstoćom (Golubić, 2021; Liu i sur., 2017). No, prednost ekstruzije na bazi puža je da uz, kontinuirano dovođenje materijala, nastaje minimalno mjehurića što ubrzava i olakšava proces 3D ispisivanja (Grgić., 2020). Isto tako moramo voditi računa i o činjenici da je, pri korištenju tih metoda za izradu kompleksnih i posebno osjetljivih 3D oblika tijekom ispisivanja, potreban potporanj koji će osigurati i zadržati željenu geometriju proizvoda te koji se u završnoj fazi proizvodnog procesa mora ručno ukloniti (Grgić., 2020). Jasno je da ovakvo postupanje tijekom ispisa proizvoda usporava brzinu ispisa te u konačnici uzrokuje i dodatne materijalne troškove. Kako bi 3D tisak bio točan i stabilan nužno je dobro baratati odgovarajuću tehnologijom te poznavati karakteristike materijala (Grgić, 2020; Liu i sur., 2017).

2.3. 3D tisak hrane

Tisak 3D je metoda tiskanja hrane kojom se generiraju 3D modeli na temelju dodavanja materijala sloj po sloj (Jiang i sur., 2021). Modeli 3D su stvoreni pomoću trodimenzijskog CAD sustava. Zatim se njihova generirana datoteka modela (.stl) prenosi u slicing softver koji služi za tzv. rezanje oblika u slojeve koje se odvija prije samog završnog postupka ispisa (Golubić., 2021; Mantihal i sur., 2020; Sun i sur., 2018). Na Slici 2. prikazana je tehnika rada odnosno postepeni slijed izrade 3D prehrambenih proizvoda postupkom ekstruzije. Potom se priprema odgovarajuća receptura, priprema 3D pisač, te tiska željeni oblik. Moguća je i naknadna obrada oblika npr. sušenjem ili dodatnim pečenjem (Golubić., 2021; Sun i sur., 2018). Jedan od najuspješnijih materijala za 3D ispis hrane je tijesto (s aditivima ili bez njih) s obzirom na konzistenciju, reologiju i sposobnost zadržavanja željenog oblika nakon tiska (Yang, Zhang, Fang i dr., 2018; Jiang i sur., 2018). Uspješnim 3D tiskanim oblikom, u ovom slučaju od tijesta, smatra se ono koje se može lako ekstrudirati i koje ima sposobnost očuvanja strukture i oblika nakon 3D tiska (He i sur., 2019). Za 3D tisak bitno je odabrati materijale s odgovarajućim fizikalnim i kemijskim svojstvima kao što su veličina čestica te reološka svojstva. Iako se mnogi prehrambeni proizvodi mogu uspješno tiskati 3D tehnikom, primjerice, torte, keksi,

čokolade i tijesta za pizzu, mnoge namirnice, kao što su voće i povrće, nemaju odgovarajuća svojstva za ispis te je prije samog ispisivanja potrebna njihova obrada. Mnogobrojni čimbenici utječu na ispis hrane pa je zato optimiranje tog procesa složeni zadatak. Najveći izazov današnjih istraživanja je pronalaženje idealnih parametara procesa ispisivanja i fizikalno-kemijskih svojstava materijala kojima bi se postiglo precizno tiskanje uz što veće iskorištenje procesa (Grgić, 2020).



Slika 2. Prikaz procesa 3D tiskanja hrane na principu ekstruzije (Sun i sur., 2018; prijevod Golubić, 2021)

2.4. Odabir sirovine za 3D tisak

Prilikom 3D tiska važno je odabrati materijale s odgovarajućim fizikalnim i kemijskim svojstvima, poput veličine čestica, fluidnosti, reologije i mehaničkih svojstava (He i sur., 2019). Najčešći materijali upotrebljavani za 3D tisak su metali, keramika, tkiva i sintetički polimerina, a pri samom tiskanju koje se odvija u ekstremnim uvjetima koriste se organska otapala i sredstva za vezanje. Takvi uvjeti ne zadovoljavaju standarde u proizvodnji i sigurnosti hrane. Zato pronalazak odgovarajućih prehrambenih materijala za 3D tisak iziskuje velike napore. Prehrambeni materijali trebaju imati odgovarajuću fluidnost, viskoznost, sposobnost brzog oporavka i pravilnu mehaničku čvrstoću tako da mogu lako iscuriti iz vrha mlaznice i biti sposobni za samonosivost i održavanje oblika nakon ispisa (Jiang i sur., 2018). Kako bi se zadovoljila odgovarajuća fizikalna i kemijska svojstva, potrebna je prethodna obrada sastojaka hrane radi postizanja željenih svojstava poput fluidnosti, mehaničke snage te sposobnosti brzog oporavka koji su iznimno bitni za uspješni 3D tisak. Trenutačno se materijali za ispis hrane 3D

moгу podijeliti u tri kategorije: prah, gel sustavi i „tjesto“, a u ovom je radu upotrebljeno tjesto (He i sur., 2019). Tjesto kao viskozno-elastični materijal pokazuje elastična i viskozna svojstva. Zahvaljujući svojim reološkim karakteristikama ono se može lako ekstrudirati. Naime, zbog pseudoplastičnog ponašanja njegova viskoznost se smanjuje kako se stopa smicanja povećava (Yiang i sur., 2018; Grgić, 2020). No znamo da reologija tjesta ovisi o vremenu i naprezanju. Njegova ga svojstva čine najuspješnijim materijalom za 3D tisak ali i ona mogu biti kontradiktorna. Spomenimo samo činjenicu da se tjesto s niskom mehaničkom čvrstoćom lako ekstrudira, ali tiskani oblik nije stabilan odnosno lako se urušava. Isto tako, tjesto visoke mehaničke čvrstoće teško se ili uopće ne ekstrudira (He i sur., 2019). Zato je, u procesu kreiranja tjesta s odgovarajućim fizikalno-kemijskim svojstvima pogodnim za tiskanje, od suštinske važnosti utjecati na temperaturu, tehnološki proces te njegov kemijski sastav (Yiang i sur., 2018).

2.5. Primjena tehnologije 3D jestivih oblika

Mogućnosti za daljnji razvoj ove nove aditivne tehnologije su velike, od izrade kompleksnih oblika hrane sve do automatizirane pripreme personaliziranih obroka. Ova tehnologija nudi mnoge inovacije u sektoru proizvodnje hrane, ugostiteljstvu i maloprodaji. Međutim, izazovi u daljnjem razvoju ove tehnologije su mnogobrojni. Jedan od njih je definiranje svostava materijala pogodnih za 3D tisak. U široj je upotrebi samo čokolada, a ostali materijali poput, primjerice, tjesta pojavljuju se samo u znanstvenim radovima i patentima, nedostupnima potrošaču (Jiang i sur., 2019). Drugi izazov je kako će se tako dobiveni proizvodi prezentirati potrošaču kako bi ih potrošači prihvatili. Značajan izazov koji je potrebno riješiti u proizvodnji je trajanje 3D tiska koje uključuje vrijeme 3D tiska, pripremu materijala za tisak te procese obrade nakon tiska. Vrijeme ispisa ovisi o visini modela i prostoru za izgradnju više dijelova. Osim toga, nekim prehrambenim materijalima treba više vremena da se ohlade u uzastopnom ispisu slojeva (Grgić, 2020; Sun, 2017). Česti problemi u 3D tisku hrane su potencijalni problemi sa sigurnošću hrane i sumnjičavo stajalište potrošača prema 3D tiskanoj hrani, ali su istraživanja o ovim temama rijetka (He i sur., 2019; Dankar i sur., 2018). Jedno od istraživanja koje su proveli Brunner, Delley i Denkel u Švicarskoj (2018), je otkrilo da je stajalište potrošača prema ovoj novoj tehnologiji uglavnom negativno jer hranu dobivenu tehnikom 3D tiska doživljavaju nejestivom, nesigurnom i nutritivno manjkavom (He i sur., 2019; Jiang i sur., 2018). Stoga zanimljiva, praktična, zdrava i personalizirana hrana trebala bi biti glavna

strategija u razvoju primjene ove nove tehnologije. Prvi snack proizvod koji odgovara navedenim zahtjevima razvili su Derossi i sur. 2018. godine (Grgić, 2020). Njegova osnova je voće koje osigurava 5 – 10 % preporučene dnevne doze energijskog unosa i nutrijente kao što su vitamini (D, željezo, kalcij) te mnogobrojni drugi nutrijente namijenjeni djeci u dobi od 3 do 10 godina. Upravo korištenjem 3D tiska, objedinili su zahtjeve potrošača prema nutritivnom sadržaju u proizvodu koji može imati oblike različitog dizajna i boja. Pridodana vrijednost može potaknuti djecu u konzumaciji nutritivno vrijednih proizvoda, dok se istovremeno zabavljaju i unose u organizam nutrijente potrebne za pravilan rast i razvoj. Veliko zanimanje za 3D tiskanom hranom pokazala je američka vojska. Prednost materijal za 3D tiskanu hranu je da se može skladištiti u obliku sirovine, a ne u obliku gotovog proizvoda, što je velika prednost nad tradicionalnom konvencionalnom hranom, jer omogućuje i osigurava izradu hrane prema trenutačnim zahtjevima, u vojnom smislu, situaciji na bojišnici (Golubić, 2021; Liu i sur., 2017). Dakle, ova tehnologija nudi mnogo toga, ali put prema komercijalizaciji je dug, no kad se riješe prepreke, 3D tisak bit će brzi alat za izradu prototipa za planiranje, dizajniranje i testiranje novih sastojaka i/ili struktura hrane (Golubić, 2021; Lille i sur., 2018).

2.6. Procesi obrade prije 3D tiska

Za 3D ispis važno je odabrati materijale s odgovarajućim fizičkim i kemijskim svojstvima kao što su veličina čestica, fluidnost, reologija i mehanička svojstva (He i sur., 2019). Najbitnija svojstva materijala za 3D tisak su sposobnost samonosivosti nakon 3D ispisa i lakoća curenja iz vrha mlaznice. Stoga je prethodna obrada sastojaka hrane kako bi se zadovoljila ta svojstva, poput pravilne fluidnosti, brzog ponašanja oporavka i odgovarajuće mehaničke čvrstoće, vrlo kritična za postizanje uspješnog ispisa. Istražuju se različite sirovine, kao i predtretmani prije mljevenja, različite tehnike mljevenja, frakcioniranja i obrade kako bi se modificirala tehnološka, senzorska i biokemijska svojstva posija (Habuš i sur., 2020; Parenti i sur., 2020; Anson i sur., 2012).

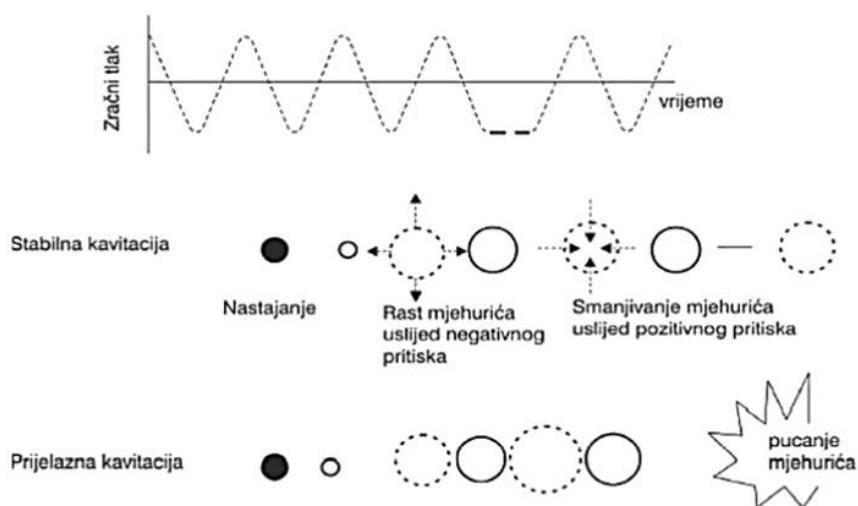
2.6.1. Kriomljevenje

Kriomljevenje je nekonvencionalna metoda mljevenja, kojom se smanjuje veličina čestica materijala uz hlađenje kriogenicima (tekući dušik), a pri vrlo niskoj temperaturi od $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ i pri atmosferskom tlaku. Osim dušika mogu se koristiti i tekući helij, tekući neon, tekući kisik i tekući argon. Problem tradicionalnog mljevenja je porast temperature tijekom mljevenja, uzrokovan trenjem. Rastom temperature, može doći do stvaranja nepovoljnih promjena na samom materijalu ili pak do gubitka nutritivno vrijednih te termolabilnih komponenti. Mljevenje u kriogenicima sprečava nepoželjno povišenje temperature i povećava lomljivost materijala, te nastaje ultrafino mlivo s malim česticama ($50\text{ }\mu\text{m}$) u kraćem vremenu u odnosu na tradicionalno mljevenje (Nejašmić, 2018; Kaur i Srivastar, 2018; Wilczek i sur., 2004). Osim očuvanja termolabilnih sastojaka proizvoda, inertna atmosfera sprečava oksidaciju proizvoda čime se smanjuje opasnost od eksplozije i u konačnici povećava sigurnost procesa (Nejašmić, 2018; Linde, 2018). Prednost kriomljevenja je reducirano trošenje mlina, povećana produktivnost i smanjenje lijepljenja proizvoda na stijenke opreme. Međutim postoji mogućnost onečišćenja mliva kriogenicima pa o tome treba voditi računa. Navedene prednosti kriomljevenja nesumnjivo su razlog za njegovu širu upotrebu od mljevenja žitarica do brašna, mljevenja začina, kave i orašastih plodova, ali i obrade metala, polimera, keramike i sl.

2.6.2. Ultrazvuk visokog intenziteta

Ultrazvuk čine mehanički valovi ljudskom uhu nečujni, budući da ljudsko uho čuje frekvencije u rasponu od 16 Hz do 16 kHz, a ultrazvučni valovi prelaze 16 kHz. Ultrazvučni valovi putuju kroz veći dio materijala ili njegovom površinom, njihova brzina odgovara prirodi vala i materijal kroz koji se šire (Šišić, 2019; Knorr i sur., 2004; Povey i McClements, 1988). Primjena ultrazvuka u prehrambenoj industriji može se podijeliti u dva polja, ultrazvuk visokog i niskog intenziteta. Ultrazvuk niskog intenziteta nema razorno svojstvo s obzirom na to da ga karakterizira snaga manja od 1 W/cm^2 i frekvencija 5 – 10 MHz. Koristi se u analitičke svrhe za određivanje sastava, strukture ili viskoznosti hrane. Nasuprot tome, ultrazvučne valove visokog intenziteta karakterizira niska frekvencija 20 – 100 kHz te visoka razina snage 10 – 1000 Wcm^{-2} (Golubić, 2021; Herceg i sur., 2009; Lovrić, 2003). Upravo zbog velike snage kojom djeluju na materijal, uzrokuju fizička oštećenja tkiva, kao i određene kemijske reakcije. Ultrazvuk visokog intenziteta prolaskom kroz materiju ubrzava kemijskih reakcija, povećava brzinu difuzije i dispergiranja agregata, ali i uništenje enzima i mikroorganizama (Šišić, 2019;

Herceg i sur., 2009). Ultrazvučni generacijski sustav ultrazvuka visokog intenziteta sastoji se od generatora snage, pretvarača i odašiljača (Šišić, 2019; Abesinghe i sur., 2019). Korištenjem električne energije, koju proizvodi generator snage, energija se pretvara u mehaničku energiju u obliku ultrazvučnih vibracija te vibracije stvaraju ultrazvučne valove koji čine pouzdano i stabilno ultrazvučno polje. Te se vibracije na prehrambeni proizvod primjenjuju izravno pomoću sonde ili neizravno pomoću ultrazvučnih kupelji (Šišić, 2019; Arvanitoyannis i sur., 2017). U tekućini podvrgnutoj tim vibracijama nastaju sitni mjehurići. Kad su amplitude nastalog tlaka veće od hidrostatskog, tad se tekućina „razbija“ tijekom negativne faze ciklusa i dolazi do kavitacije. Zvučni valovi uzrokuju kompresiju i razređivanje čestica u mediju te kolaps mjehurića (Golubić, 2021; Zhang i sur., 2019). Glavni učinci širenja takvog akustičnog vala kroz medij pripisuju se pojavi prijelazne kavitacije (Slika 3.) što uključuje stvaranje, rast i raspad (implozija) malih mjehurića u tekućini kao rezultat fluktuacije tlaka jer je svaki element volumena izložen različitom tlaku (Golubić, 2021; Vidić i sur., 2011). Svaka implozija mjehurića uzrokovana kavitacijom djeluje kao „žarišna točka“, mjehurići oslobađaju u svojim mikropodručjima ekstremno visoke temperature (5 500 °C) i visoke tlakove (104 – 105 kPa), a to je zapravo svojevrsno „hladno vrenje“ (Rastogi, 2011; Herceg i sur., 2009; Lovrić., 2003). Ultrazvuk, osim na inaktivaciju enzima i mikroorganizama, utječe i na promjenu viskoznosti i teksture proizvoda. Snažna veza postoji između reologije i ultrazvučnog slabljenja i brzine promjene položaja (Bhargava i sur., 2021; Ross i sur., 2004). Učinak ultrazvuka visokog intenziteta na škrob, razlikuje se ovisno o udjelu amiloze i amilopektina, veličini škrobnih granula koje ovise o vrsti žitarice, oštećenju škrobnih granula te vremenu izlaganja i intenzitetu ultrazvučnih valova na materijal (Voučko, 2018; Lida, 2008). Promjene koje nastaju su primjerice, bubrenje škroba te u konačnici pucanje škrobnih granula uslijed apsorpcije vode pri povišenim temperaturama, odnosno utječe na stupanj želatinizacije koji određuje teksturu i organoleptička svojstva pekarskih proizvoda (Voučko, 2018; Iida i sur., 2008).



Slika 3. Prikaz stabilne i prijelazne kavitacije (Lovrić, 2003; Kuijpers, 2002)

Ova izrazito obećavajuća održiva tehnologija nudi široku primjenu poput poboljšanja svojstava tijesta, alat je za neinvazivnu i nerazornu analizu prehrambenih proizvoda tijekom prerade i skladištenja te je moguća ključna tehnologija u kontroli kvalitete svježih namirnica (Bhargava i sur., 2021).

2.7. Procesi obrade nakon 3D tiskanja

Ispisani komadi hrane uglavnom prolaze kroz naknadnu obradu kao što su brzo hlađenje, sušenje, kuhanje i pečenje. Postupak brzog hlađenja omogućuje učinkovito zadržavanje oblika 3D tiskanog tijesta nakon tiska, a unutarnji međusloj tijesta je zadržan (He i sur., 2019; Lipton i sur., 2015). U metode sušenja ubrajaju se mikrovalno vakuumsko sušenje, sušenje u pećnici i sušenje smrzavanjem (He i sur., 2019). Tradicionalne tehnike pečenja i kuhanja uključuju različite razine prodiranja topline i rezultiraju nehomogenim teksturama (Sun i sur., 2017). No moderne tehnike pečenja i kuhanja koriste se naprednim tehnologijama poput mehatronike i informatičke tehnologije kako bi se postigao novi okus (He i sur., 2019; Fukuchi i sur., 2012). U suprotnosti s tradicionalnim tehnikama pečenja i kuhanja, gdje materijal nije jednoliko grijan, moderna tehnologija, lasersko kuhanje, može lokalno zagrijati materijal u kratkom vremenu, rezultirajući novim okusom i doživljajem pri kušanju (He i sur., 2019; Fukuchi i sur., 2012). Lasersko kuhanje obećavajuća je tehnologija u procesima nakon 3D tiska, a uspoređeni su rezultati pečenja u pećnici i laserom. Rezultati pokazuju slične vrijednosti škrobnog oticanja i nutritivne razine. Još jedna moderna tehnologija kuhanja jest „vakuumsko kuhanje“ ili *sous*

vide. Prehrambeni materijal je vakuumiran u toplinski stabilnim vakuumskim vrećicama i dugo zagrijavan pri niskoj temperaturi (He i sur., 2019; Fukuchi i sur., 2012; Lipton i sur., 2015). Uspoređujući ovu tehniku s tradicionalnim tehnikama pečenja, *sous vide* može spriječiti oksidaciju nekih tvari kako bi se izbjegao neobičan miris, spriječilo isparavanje okusa i vlage tijekom kuhanja te produljilo trajanje na policama. (He i sur., 2019; Baldwin 2012; Lipton i sur., 2010). Tisak 4D razvijen je na temelju 3D tiska, a opisuje se kao 3D s korištenim „pametnim materijalima“. Kad je oblik istiskan, izlaže se posebnim, unaprijed određenim podražajima (toplina, osmotski tlak, svjetlost itd.), tiskani proizvod sam se transformira u oblike i funkcije kako bi se formirala nova konfiguracija, tzv. „četvrta dimenzija“ (He i sur., 2019; Miao i sur., 2017; Shin, Kim i Kim, 2017). Prethodna obrada prehrambenih materijala te naknadna obrada 3D tiskanih oblika glavni su čimbenici koji utječu na točnost trodimenzijskog tiska hrane i stabilnost tiskanih oblika (He i sur., 2019). Naravno, toplinska obrada izaziva kemijske reakcije i fizikalne promjene kao što su denaturacija proteina, smanjenje udjela vode, promjena boje, promjena volumena, promjena teksture i promjena hranjive vrijednosti proizvoda (Grgić., 2020; Sun i sur., 2018). Dva su glavna načina kojima se može održati stabilnost 3D oblika tijekom i nakon naknadnih procesa obrade, a to su kontrola te modificiranje recepta i dodavanje aditiva (Grgić, 2020; Lipton i sur., 2010). Međutim, smatra se kako se sposobnost ispisivanja i stabilnost 3D oblika mogu postići kontrolom fizikalnih, kemijskih, reoloških, strukturnih i mehaničkih svojstava materijala (Grgić, 2020; Godoi i sur., 2016).

2.8. Snack proizvodi

U vremenu sveopće užurbanosti razvijaju se i nove prehrambene navike pa se tako razvija hrana poput snack proizvoda. Snack proizvod je definiran kao hrana koja se konzumira između tri glavna obroka u danu – doručka, ručka i večere (Golubić, 2021; McCharthy, 2001).

Snack proizvodi se klasificiraju u tri skupine: 1) snack proizvodi prve generacije u koje se ubrajaju prirodni proizvodi kao što su orašasti plodovi, krumpirov čips i ispucane kokice, 2) snack proizvodi druge generacije u koje je uključena većina snack proizvoda poput snack proizvoda od jednog sastojka, proizvoda jednostavnog oblika poput čipsa od kukuruza/tortilja čipsa, flips proizvoda i svih izravno ekspanziranih snack proizvoda, 3) treća generacija snack proizvoda koji se još nazivaju poluproizvodi ili peleti, a u njih se ubrajaju snack proizvodi od više sastojaka koji se kuhaju ekstruzijom (Golubić, 2021; Riaz., 2016). Uredbom (EZ) br. 2073/2005 gotova hrana definirana je kao hrana koju je proizvođač namijenio izravnoj prehrani

ljudi bez potrebe za kuhanjem ili nekom drugom obradom učinkovitom za uklanjanje ili smanjivanje na prihvatljivu razinu mikroorganizama od interesa. Današnji potrošač zahtijeva proizvode koji će utjecati na poboljšanje njegova zdravlja, a u skladu s time razvijaju se proizvodi s manje šećera, soli i masti, s naglaskom na bioaktivne komponente i prehrambena vlakna.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Kao sirovina u pripremi smjese namijenjene za 3D tisak snack proizvoda korištene su bezglutenske žitarice: kukuruzno brašno iz mlina Pukanić, proseno brašno iz proizvodnog pogona Bezgluten (Bezgluten Sp. z o. o., Poljska), laneno brašno iz mlina Siladi (Siladi d.o.o., Hrvatska), brašno batata i proteini riže (Nutrigold, Europska unija) te pomoćne sirovine: Omegol ulje (Zvijezda plus d.o.o., Hrvatska), paška sol (Solana Pag d.d, Hrvatska) prašak za pecivo (Dolcela, Hrvatska) i vodovodna voda

3.2. Metode

3.2.1. Mljevenje brašna na kriomlinu

Aparatura i pribor:

1. zaštitne rukavice za rad sa kriomlinom
2. tehnička vaga (KERN ALS 220-4N, Balingen, Njemačka)
3. plastične posude od 50 ml sa čepom
4. žličica za uzimanje uzoraka
5. čahure, tj. posude za mljevenje na kriomlinu
6. metalne kuglice za mljevenje na kriomlinu – velike
7. metalne kuglice za mljevenje na kriomlinu – male
8. kriomlin (CryoMill tvrtke Retsch)
9. pamučna krpa
10. kistovi za čišćenje

Postupak rada:

Tijekom korištenja kriomlina obvezna je uporaba zaštitnih rukavica. Primijenjeni postupak sastoji se od jednog kriociklusa koji uključuje autopredhlađenje pri frekvenciji 5 tijekom dvije minute. Cijeli postupak traje deset minuta, dvije minute su potrebne za autopredhlađenje, a ostalih osam minuta za mljevenje pri frekvenciji 30/s. Odvaže se $8,00 \pm 0,05$ g brašna, a za batat $10,00 \pm 0,05$ g. Izvagano brašno stavlja se u posudu za mljevenje, uključujući metalne kuglice za mljevenje koje mogu biti male ili velike, ovisno o željenom trenju (manje kuglice uzrokuju veće trenje). Napunjena se posuda dobro zatvori i unosi u kriomlin. Nakon mljevenja se prikupljeni uzorci skladište do zamjesa u naznačenim plastičnim posudama volumena 50 ml.

3.2.2. Priprema smjese i tijesta za 3D tiskani snack proizvod

Aparatura i pribor:

1. analitička vaga (KERN ALS 220-4N, Balingen, Njemačka)
2. plastična zdjela
3. staklena menzura od 100 ml
4. pipeta za pipetiranje vode u menzuru
5. mikser (Gorenje, model M350LBW, Slovenija)
6. plastična čaša
7. turbula (System schatz Siemens, Basel, Švicarska)
8. plastična folija (Fresh&Pack, Austrija)
9. valjak
10. vakuumske vrećice (Status innovations, Slovenija)
11. vakuumski aparat (Laica professional, Verona, Italija)

Tablica 1. Receptura smjese namijenjene za 3D tisak snack proizvoda

Receptura	Sastojak	Udio (%)
Brašno (% ukupnog brašna)	Kukuruzno brašno	71,5
	Proseno brašno	28,5
Dodatni sastojci (% mase brašna)	Laneni prah	8,9
	Prah batata	13,5
	Proteini riže	62,5
Dodatni sastojci /% na praškastu smjesu)	Prašak za pecivo	2
	Sol	1
	Omegol ulje	20
	Voda	97,5

Postupak rada:

Mljevene sirovine i rižino brašno, koje zbog već dovoljno sitnih čestica nije moralo ići na prethodnu obradu, pomiješaju se u smjesu. Omjer brašna u smjesi prethodno je definiran kao optimalan za pripremu 3D tiskanih snack proizvoda prema nutritivnom sastavu koji su odredili Radoš i sur. (2020). Nakon vaganja slijedi homogenizacija u turbuli u trajanju od 10 minuta. Smjesa brašna se dalje koristila za pripremu tijesta za 3D tiskani snack proizvod, prema receptu prikazanom u Tablici 1. Smjesa je miješana tri minute na jačini 3 s mikserom tvrtke Gorenje, 60 g tijesta je preneseno na plastičnu foliju, a nakon toga se valjkom razvaljalo na debljinu od 4 mm te se prebacilo u vrećicu za vakuumiranje. Naposljetku se vrećica vakuumira u vakuumskom aparatu

3.2.3. Obrada tijesta prije 3D tiskanja

Tijesto se tretira u ultrazvučnoj kupelji ili vodenoj kupelji pri temperaturama od 30 °C, 55 °C i 80 °C, kroz vrijeme od 10 minuta.

Aparatura i pribor:

1. ultrazvučna kupelj (Elmasonic P, proizvođač Elma)
2. vodena kupelj (Memmert Schwabach, Njemačka).

Postupak rada:

3.2.3.1. Obrada tijesta ultrazvukom

U ultrazvučuj kupelj Elmasonic P, proizvođača Elma, uranja se vakuumirano tijesto te je s gornje strane opterećeno kako bi uzorak kroz cijeli tretman uzorak tijesta bio uronjen u vodu. Tijesto se tretira pri temperaturama od 30 °C, 55 °C i 80 °C , trajanje toplinske obrade je deset minuta, frekvencija 37, a snaga 100.

3.2.3.2. Obrada tijesta u vodenoj kupelji

U vodenu kupelj proizvođača Memmert Schwabach, Njemačka uranja se vakuumirano tijesto. Tijesto se tretira pri temperaturama od 30 °C, 55 °C i 80 °C , a trajanje toplinske obrade je deset minuta.

3.2.4. 3D tiskanje snack proizvoda

Aparatura i pribor:

1. 3D pisač (FoodBot)
2. papirnati podlošci na koje se tiskaju tjesteni komadi
3. metalna špatulica
4. šprica i tipsevi za 3D tisak sa silikonskim čepom

Postupak rada:

Upotrebljava se 3D pisač za hranu koji radi na principu ekstruzije tvrtke FoodBot. Tijesto se nakon obrade u vodenoj kupelji sa ili bez upotrebe ultrazvuka visokog intenziteta, pomoću metalne špatule ugura u prethodno izvaganu plastičnu špricu do željenih 30 g. Silikonskim čepom šprica se zatvara te se veže mlaznica promjera 1,2 mm. Prije početka tiskanja određuje se udaljenost mlaznice od podloge pisača te se provjerava uspješnost ekstrudiranja pripremljene smjese i prohodnost mlaznice. Nakon odabranog željenog oblika koji je *flower2*, namješta se temperatura unutar ekstrudera na temperaturu od 30 °C, brzina tiskanja i udaljenost mlaznice od podloge. Na ekranu se bira naredba *print*, a postupak 3D tiskanja jednoga komada tijesta traje deset minuta nakon čega se dobiva konačni snack proizvod u obliku cvjetića.

3.2.5. Zamrzavanje 3D tiskanih tjestenih komada

Aparatura i pribor:

1. zamrzivač (Beko od 451 litre, Rumunjska)
2. rupičasti pekarski lim
3. pekarski papir za pečenje

Postupak rada:

Uzorci se nakon tiskanja označavaju na pekarskom papiru prema rednom broju pa se postavljaju uz dovoljan razmak na rupičasti pekarski lim kako bi se spriječila deformacija ili oštećenje te se pohranjuju u zamrzivač. Postupak zamrzavanja provodi se kako bi se očuvao oblik cvjetića te kako bi se omogućilo skeniranje oblika bez narušavanja strukture s crnom pozadinom. Nakon što se uzorak 24 sata čuvao u zamrzivaču pri -18°C , slijedi postupak mjerenja dimenzija.

3.2.6. Pečenje i određivanje svojstava 3D tiskanog snack proizvoda prije i nakon pečenja

Aparatura i pribor:

1. kaliper (MEBA Zagreb, Hrvatska)
2. pećnica (Wiesheu Wolfen GmbH, Njemačka)
3. rupičasti pekarski limovi
4. analitička vaga (KERN ALS 220-4N, Balingen, Njemačka)
5. skener (Canon Canoscan LIDE 220, Kina)
6. računalo i program ImageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/>)
7. računalo i program G code analyzer
8. računalo i program Microsoft Word Excel

3.2.6.1. Uvjeti pečenja, određivanje mase i dimenzije tjestenih komada i snack proizvoda

Uzorci se, nakon što su 24 sata zamrzavani, hlade jedan sat pri sobnoj temperaturi, prolaze kroz postupak mjerenja njihove mase tehničkom vagom te se pomoću kalipera mjeri visina, širina i debljina gornjeg sloja tijesta. Slika 4. prikazuje mjerenje dimenzija pomoću kalipera.



Slika 4. Mjerenje dimenzija (širina) pomoću kalipera (vlastita fotografija)

Preciznost tiska te odstupanja od predviđenih dimenzija računaju se iz dobivenih rezultata. Svi rezultati dani su u srednjim vrijednostima. Izmjereni uzorci poslagani su na pekarski lim i stavljeni u prethodno zagrijanu etažnu pećnicu pri temperaturi od 180 °C u trajanju od 16 minuta. Pečeni snack proizvodi se hlade 30 minuta na sobnoj temperaturi nakon čega se mjeri masa na tehničkoj vagi te visina, širina i debljina gornjeg sloja pomoću kalipera. Iz podataka dobivenih vaganjem određuje se gubitak mase pečenjem te se ti podatci statistički obrađuju. Gubitak mase izražen je pomoću sljedeće formule (Habuš i sur., 2022.):

$$\text{Gubitak mase pečenjem (\%)} = \left(\frac{mpd - mbs}{mpd} \right) \times 100 \quad (1)$$

gdje je mpd masa 3D tiskanog tijesta, a mbs masa pečenog snack proizvoda.

3.2.6.2. Skeniranje gotovih snack proizvoda i obrada fotografija

Svaki uzorak skeniran je na skeneru kako bi se odredilo odstupanje između ispisanog i željenog oblika 3D snack proizvoda u računalnom programu za uređivanje fotografija pod nazivom ImageJ. Provodi se obrada skeniranih fotografija snack proizvoda, analiza i usporedba binarnih fotografija oblika. Najprije se fotografije uređuju tako što se namješta dimenzija, rezolucija te se s njih uklanjaju smetnje poput sjene, mrvica i mutnih dijelova. Nakon toga slijedi obrada boje tako što se određuje granična vrijednost za transformiranje fotografije u boji u fotografiju u sivim tonovima pa se nakon toga pretvaraju u binarnu fotografiju (Broeke i sur., 2015.; Grgić, 2020.). Slika 5. prikazuje uređenu skeniranu fotografiju u odnosu na binarnu crno-bijelu sliku

tog skena. Binarna slika najčešće se koristi prilikom obrade fotografije jer omogućuje izdvajanje dijelova slike ili piksela od zanimanja korištenjem samo dviju boja, a to su najčešće crna i bijela boja, iako je moguće koristiti bilo koje dvije boje (Pole, 2016.; Golubić, 2021.). Na temelju odnosa broja crnih piksela koji karakteriziraju oblik i ukupnog broja piksela fotografije, tj. $\left(\frac{\text{broj crnih piksela}}{\text{ukupan broj piksela}}\right)$, zaključuje se koliko oblik svakog pojedinog snack proizvoda odstupa od željenog oblika i kolika je ponovljivost 3D tiska odnosno točnost oblika (Golubić, 2021.). Točnost oblika ili *shape accuracy* (%) pečenih snack proizvoda određuje se tako što se računa odstupanje svakog ispisanog uzorka od zadnjeg uzorka, odnosno onog ispisanog s najvećom preciznošću (Radoš i sur., 2022.):

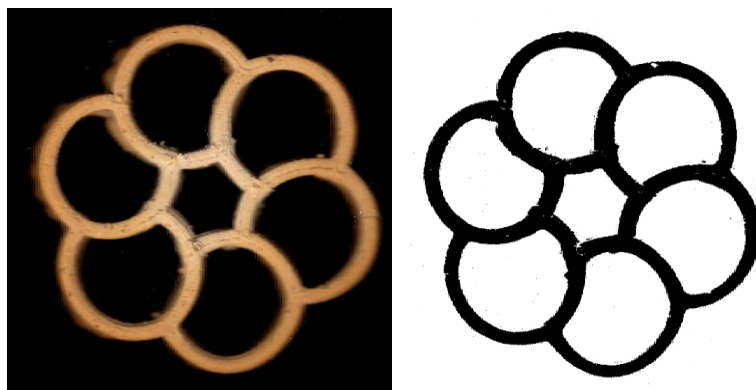
$$\text{Točnost oblika (\%)} = 100 - \left(\frac{X_K - X_T}{X_K} \times 100\right) \quad (2)$$

gdje su X_K i X_T ukupni crni pikseli od snack proizvoda, X_K je uzorak s najvećom preciznošću, a X_T uzorak kojem se određuje točnost oblika.

G code analyzerom određene su dimenzije cvjetića, tzv. *flower 2*, dimenzije su 0,94 (visina) x 5,43 (širina) x 0,24 (debljina) te se s tim podacima uspoređuju eksperimentalno dobiveni podatci. Strukturna deformacija pečenih snack proizvoda izračunava se sljedećom formulom (Radoš i sur., 2022).

$$\Delta X = \left(X_{pd} - \frac{X_{bs}}{X_{pd}}\right) \times 100 \quad (3)$$

gdje su X_{pd} i X_{bs} ukupni bijeli pikseli od 3D ispisanog tijesta (X_{pd}) te ispisanog snack proizvoda (X_{bs}).



Slika 5. Skenirana fotografija oblika (lijevo) i binarna fotografija skeniranog oblika (desno) (vlastita fotografija)

3.2.7. Statistička obrada podataka

Microsoft Office Excel upotrijebljen je za statističku analizu eksperimentalno dobivenih podataka. Statistička analiza provedena je uz pomoć testa ANOVA, kao granica statističke značajnosti postavljena je vrijednost $p < 0,05$. Rezultati su izračunati na temelju dvaju paralelnih mjerenja te su prikazani kao srednja vrijednost \pm standardna devijacija.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu promatrao se utjecaj prethodne obrade tjestenih komada kuhanjem u vakuumu pri tri različite temperaturama 30 °C, 55 °C i 80 °C i utjecaj prethodne obrade vakumiranih tjestenih komada ultrazvukom visokog intenziteta pri istim temperaturama, na točnost ispisa printanih tjestenih komada, na gubitak vode pečenjem, te nastale deformacije snack proizvoda nakon pečenja.

Tjesteni vakumirani tjesteni komadi obrađivani u vodenoj kupelji i uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta, pri temperaturi od 80 °C nisu pokazali sposobnost tiskanja pa tako ni rezultati nisu prikazani. Temperatura od 80 °C pokazala se previsokom za 3D tisk, tijesto je postalo prekruto te nije moglo poteći iz šprice zbog promjene viskoznosti. Podatci o oblicima koji su tiskani prvi u svakom novom punjenju nisu prikazani, jer je uočeno veliko odstupanje od ostalih uzoraka tiskanih pri istim uvjetima. Ekstruderu 3D pisača je potrebno deset minuta da postigne željenu temperaturu tiska koja je iznosila 30 °C, a jednako je vrijeme potrebno da se tiska jedan tjesteni oblik te je to vjerojatno bio razlog odstupanja kvalitete prvog tiskanog oblika, koje je vidljivo na slici broj 6.



Slika 6. Primjer prvog tiskanog uzorka (vlastita fotografija)

4.1. Deformacije 3D tiskanog oblika

Dimenzije 3D tiskanog oblika unaprijed su definirane G kodom. Kako bi odredili deformacije tiska pojedinog tjestenog komada, uspoređuju se dimenzije eksperimentalno dobivenih 3D tiskanih tjestenih komada sa onima predodređenima G kodom. Odabrani tiskani oblik „flower2“ ima G kodom predodređene dimenzije: širina 5,34 cm; visina 0,94 cm i debljina 0,24 cm. U Tablici 2. prikazana su odstupanja u dimenzijama 3D tiskanih tjestenih komada od dimenzija predviđenih G kodom.

Tablica 2. Prikaz odstupanja dobivenih rezultata od dimenzija predviđenih G kodom (VK-vodena kupelj, UVI-ultrazvuk visokog intenziteta)

Uzorak	Prosječno odstupanje od visine predviđene G kodom oblika, prvo punjenje (%)	Prosječno odstupanje od visine predviđene G kodom oblika, drugo punjenje (%)	Prosječno odstupanje od širine predviđene G kodom oblika, prvo punjenje (%)	Prosječno odstupanje od širine predviđene G kodom oblika, drugo punjenje (%)
VK: 30 °C	0,46 ± 0,01	0,49 ± 0,06	0,70 ± 0,10	0,57 ± 0,19
VK: 55 °C	0,49 ± 0,04	0,52 ± 0,08	0,44 ± 0,28	0,40 ± 0,13
UVI: 30 °C	0,50 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,35 ± 0,17	0,34 ± 0,12
UVI: 55 °C	0,48 ± 0,04	0,50 ± 0,03	0,51 ± 0,15	0,44 ± 0,13

Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija za četiri uzastopna 3D tiskana uzorka

Utvrđene su statistički značajne razlike u izmjerenim dimenzijama u odnosu na zadane vrijednosti oblika. Rezultati pokazuju da su tiskani tjesteni komadi u pravilu bili niži i širi od oblika koje smo trebali dobiti što upućuje na prenisku viskoznost smjese. Prosječno odstupnje od visine predviđene G kodom, kretalo se u rasponu od 0,46 do 0,53 %, a prosječno odstupnje od širine od 0,35 do 0,70 %. Prosječno najmanje odstupanje od visine i širine tjestenih komada se dogodilo pri obradi kuhanjem u ultrazvučnoj kupelji pri 55 °C.. Vjerojatno se u spomenutim tretmanima viskoznost tijesta povećala zbog bubrenja granula škroba što je osiguralo veću stabilnost tjestenih komada i njihovo zadržavanje visine. Naime intenzivno bubrenje škroba

javlja se pri temperaturi između 55-60°C (Pulatsu i sur., 2021; Mi's et al., 2016). Povećanjem viskoznosti tijesta postiže se bolje zadržavanje oblika tijekom 3D ispisa hrane, a također omogućeno je uspješnije zadržavanje mjehurića zraka koji učvršćuju strukturu, stvarajući gustu mrežu tijesta te mu na taj način povećavaju volumen (Pulatsu i sur., 2021: Grgić, 2020). Slično navode Pulatsu i sur (2021) koji su najuspješniji ispis dobili kod prethodno zagrijanih uzoraka, upravo zbog prisutnosti više mjehurića zraka.

4.2. Gubitak mase pečenjem

Prilikom termičke obrade 3D tiskanih uzoraka dolazi do smanjenja njihove mase zbog gubitka vode isparavanjem (Golubić, 2021). U Tablici 3. prikazani su rezultati gubitka mase uzoraka pečenjem.

Tablica 3. Prikaz gubitka mase uzoraka pečenjem (VK- vodena kupelj, UVI-ultrazvuk visokog intenziteta)

Uzorak	Gubitak pečenjem %, prvo punjenje	Gubitak pečenjem %, drugo punjenje
VK: 30 °C	45,8 ± 0,5	45,3 ± 1,1
VK: 55 °C	47,8 ± 0,5	45,9 ± 0,1
UVI: 30 °C	47,2 ± 0,2	47,3 ± 0,1
UVI: 55 °C	46,0 ± 0,1	44,1 ± 0,4

Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija za četiri uzastopna 3D tiskana uzorka

U ovom istraživanju pokazano je da nema statistički značajnih razlika između tiskanih uzoraka, bilo da je radi o predobradi vakumiranog uzorka u vodenoj ili ultrazvučnoj kupelji pri 30°C ili 55°C. Gubitak vlage kretao se u rasponu od 44.1 do 47.8 %.

Upotrebo prethodne obrade u ultrazvučnoj kupelji pri 55 °C vidljiv je najmanji gubitak mase pečenjem. Rezultat je vjerojatno posljedica toga što je pri temperaturi obrade tijesto vezalo veću količinu vode koju zadržava tijekom pečenja (Čukelj Mustač i sur. 2019; Torre-Gutierrez i sur, 2008). Pleš (2022) je u svoj istraživanju također dokazala da povišenjem temperature ekstrudera s 26 °C na 30 °C ili 55 °C uzrokuje manji gubitak mase.

4.3. Točnost oblika snack proizvoda

U Tablici 4. prikazani su rezultate dobiveni obradom fotografija pomoću ImageJ programa, kojim se određivala deformacija točnosti 3D oblika snack proizvoda nakon pečenja. Relativna standardna devijacija je određena kao omjer devijacije i srednje vrijednosti.

Tablica 4. Prikaz rezultata dobivenih obradom slika u imageJ (VK- vodena kupelj, UZI-ultrazvuk visokog intenziteta, RSD-relativna standardna devijacija)

Uzorak	Točnost oblika (%)	Srednja vrijednost (%)	Relativna standardna devijacija (RSD) (%)
VK: 30 °C; S;1_1	92,6	90,7 ± 12,3	13,5
VK: 30 °C; S;2_1	88,9		
VK: 55 °C; S;1_1	97,3	95,2 ± 3,4	3,6
VK: 55 °C; S;2_1	94,0		
UVI: 30 °C;S;1_1	89,7	92,9 ± 9,0	9,7
UVI: 30 °C;S;2_1	98,1		
UVI: 55 °C;S;1_1	95,9	92,7± 12,3	13,3
UVI: 55 °C;S;2_1	87,9		

Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija za četiri uzastopna 3D tiskana uzorka snack proizvoda

Pečenje izaziva promjene u obliku proizvoda poput, primjerice, skupljanja uzorka. Ovakve promjene su posebno naglašene kod 3D tiskanih komada zbog njihove debljine. Pojava je uzrokovana dehidracijom, denaturacijom i kontrakcijom proteina te inhibitornim utjecajem želatinizacije škroba (Habuš i sur., 2021; Pulatsu i sur., 2020; Vieira i sur., 2020; Lille i sur., 2018). Pomoću image J programa fotografije snack proizvoda pretvaraju se u binarne fotografije. Binarna slika sadrži dvije boje, a to su crna i bijela. Na temelju odnosa broja crnih piksela koji karakteriziraju oblik i ukupnog broja piksela fotografije, zaključuje se odstupanje dimenzija snack proizvoda u odnosu na željeni oblik predodređen G kodom. Pečenjem snack proizvoda izazvana je promjena izvijanja krajeva uzorka prema gore što je prouzročilo smanjenje površine uzorka u image J programu. Odnosno što je izvrtanje uzorka prema gore

veće, uzorak zauzima manju površinu u image J programu te pokazuje veću deformaciju. U Tablici 4. prikazana je izmjerena prosječna točnost očekivanog oblika 3D tiskanih pečених snack proizvoda. Točnost oblika 3D tiskanih snack proizvoda kretala se u rasponu od 90,7 do 95,2 % što je visoki stupanj točnosti tiskanog proizvoda.. Ukupno gledano, prethodna obrada u ultrazvučnoj kupelji neovisno o temperaturi obrade pokazala je manje odstupanje oblika u odnosu na kuhanje u vodenoj kupelji.

I ako dobiveni rezultati ukazuju na povoljan utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta kao tretmana koji pospešuje očuvanje oblika, potrebno je provesti daljnja detaljna istraživanja kako bi se definirali optimalni uvjeti predtretmana, a sve u cilju sprečavanja deformacija tijesta i gotovih proizvoda.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata i rasprave provedenog istraživanja utjecaja prethodnog tretmana kuhanjem s i bez ultrazvuka visokog intenziteta, na kvalitetu tiskanog snack proizvoda, izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Neovisno o obradi u vodenoj kupelji ili ultrazvuku visokog intenziteta trodimenzijski tisak nije moguć na temperaturi prethodne obrade tijesta pri 80 °C. Intenzivna termička obrada uzorkuje preveliku promjenu viskoznosti smjese te takav uzorak nije moguće podvrgnuti tiskanju
2. Najmanja odstupanja u visini i širini tiskanih tjestenih komada javila su se nakon prethodne obrade tijesta kuhanjem u vakuumu uz upotrebu ultrazvuka visokog intenziteta pri 55 °C.
3. Najmanji gubitak mase tiskanih tjestenih komada javio se nakon prethodne obrade tijesta kuhanjem u vakuumu uz upotrebu ultrazvuka visokog intenziteta pri 55 °C.
4. Tretman ultrazvukom visokog intenziteta neovisno o primijenjenoj temperaturi kuhanja, pomaže poboljšanju točnosti oblika snack proizvoda
5. Prethodna obrada tjestenih komada kuhanjem u vakuumu uz upotrebu ultrazvuka visokog intenziteta povoljno utječe na kvalitetu tiska tjestenih komada i kvalitetu gotovog proizvoda.

6. POPIS LITERATURE

1. Alilović V. (2019) Utjecaj kriomlina i ultrazvuka na antioksidacijsku aktivnost pogače uljane repice, (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
2. Benković M., Novotni D., Voučko B., Ćurić D., Ježek D., Ćukelj N. (2018) Influence of Cryo-Grinding on Particle Size Distribution of Proso Millet Bran Fraction. *Food and Bioprocess Technology*. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1641065>
3. Bhargava N., Mor R. S., Kumar K., Singh Sharanagat V. (2021) Advances in application of ultrasound in food processing: A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, **70**, 350-4177. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105293>.
4. Chang H., Min Z., Zhongxiang F. (2019) 3D printing of food: pretreatment and post-treatment of materials, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **60(14)**, 2379-2392. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1641065>
5. Ćukelj Mustač N., Voučko B., Novotni D., Drakula S., Gudelj A., Dujmić F. i sur. (2019) Optimization of High Intensity Ultrasound Treatment of Proso Millet Bran to Improve Physical and Nutritional Quality. *Food and Bioprocess Technology* **57(2)**, 183-190. <https://doi.org/10.17113/ftb.57.02.19.6100>
6. Fan K., Zhang M., Chen H. (2020) Effect of Ultrasound Treatment Combined with Carbon Dots Coating on the Microbial and Physicochemical Quality of Fresh-Cut Cucumber. *Food and Bioprocess Technology* **13**, 648–660. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02424-x>
7. Godoi F. C., Prakash S., Bhandari B. R. (2016) 3D printing technologies applied for food design: *Status and prospects*, *Journal of Food Engineering* **179**, 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.025>

8. Golubić P. (2021) Fizikalna svojstva trodimenzijski tiskanog snack proizvoda obogaćenog obrađenim pšeničnim posijama, (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
9. Grgić T. (2020) Utjecaj sastava tijesta na tehnološke karakteristike trodimenzionalno ispisanih keksa, (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
10. Habuš M., Golubić P., Vukušić Pavičić T., Čukelj Mustač N., Voučko B., Herceg Z. i sur. (2021) Influence of Flour Type, Dough Acidity, Printing Temperature and Bran Pre-processing on Browning and 3D printing Performance of Snacks. *Food and Bioprocess Technology*, **14**, 2365–2379. <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02732>
11. Habuš M., Novotni D., Gregov M., Štifter S., Mustač N., Voučko B. i sur. (2021) Influence of particle size reduction and high-intensity ultrasound on polyphenol oxidase, phenolics, and technological properties of wheat bran *Journal of Food Processing and preservation*, **45(3)**. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15204>
12. Hao J., Luyao Z., Yanhui Z., Zhaobin T., Shiyao H., Shaojin W. (2018) 3D food printing: main components selection by considering rheological properties, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. **59 (14)**, 2335-2347. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1514363>
13. He C., Zhang M., Fang Z. (2019) 3D printing of food: pretreatment and post-treatment of materials, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **60 (14)**, 2379-2392. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1641065>
14. Herceg Z., Brnčić M., Režek Jambrak A., Rimac Brnčić S., Badanjak, M., Sokolić I. (2009) Mogućnost primjene ultrazvuka visokog intenziteta u mljekarskoj industriji. *Mljekarstvo* **59(1)**, 65-69.

15. Herceg, Z., Režek Jambrak, A., Rimac Brnčić, S., Krešić, G. (2009) Procesiranje hrane ultrazvukom. U: *Procesi konzerviranja hrane: Novi postupci*, Tehnička knjiga, Zagreb, str. 53-67.
16. Keerthana K., Anukiruthika T., Moses J. A., Anandharamakrishnan C. (2020) Development of fiber-enriched 3D printed snacks from alternative foods: *A study on button mushroom*. *Journal of Food Engineering*, **287**, 110116.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.11011>
17. Liu Z., Zhang M. (2019) 3D food printing technologies and factors affecting printing precision. U: *Fundamentals of 3D food printing and applications*, (Godoi F. C., Bhadari B. R., Prakash S., Zhang M., ured.), *Elsevier Science Ltd., San Diego*, str. 19-40
18. Lovrić T. (2003.) *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*, Hinus, Zagreb, str. 282.
19. Nejašmić D. (2018) Utjecaj kriomljevenja i ultrazvuka visokog intenziteta na prehrambena vlakna posija prosa i bučine pogače, (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
20. Pleš V. (2022) Utjecaj temperature ekstrudera na masu i dimenzije 3D tiskanih snack bezglutenskih proizvoda od žitarica, (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
21. Poljanec K. (2019) Biodostupnost mineralnih tvari u nusproizvodima žitarica i uljarica tretiranih kriomljevenjem i ultrazvukom visokog intenziteta, (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
22. Pravilnik o žitaricama i proizvodima od žitarica (2016) Narodne novine 81, Zagreb.
https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2016_09_81_1823.html
23. Pulatsu E., Su J. W., Kenderes S. M., Lin J., Vardhanabhuti B., Lin M. (2021) Effects of ingredients and pre-heating on the printing quality and dimensional stability in 3D

- printing of cookie dough. *Journal of Food Engineering*, **294**.<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110412>
24. Šišić G. (2019) Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na fizikalna svojstva, aktivnost polifenol oksidaze i bioaktivni potencijal pšeničnih posija, (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
25. Sun J., Zhou W., Huang D., Fuh J. Y. H., Hong G. S. (2015b) An Overview of 3D Printing Technologies for Food Fabrication. *Food Bioprocess Technology*, **8**, 1605-1615. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1528-6>
26. Sun J., Zhou W., Yan L., Huang D., Lin L.Y. (2018) Extrusion based food printing for digitalized food design and nutrition control. *Journal of Food Engineering*, **220**, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.02.028>
27. Uredba Komisije (EZ) br. 2073/2005 Europskog parlamenta i Vijeća od 15. studenoga 2005. o mikrobiološkim kriterijima za hranu. Službeni list Europske unije, L338/1.
28. Voučko B. (2018) Primjena nusproizvoda prehrambene industrije i inovativnih tehnologija u razvoju pekarskih proizvoda za oboljele od celijakije i šećerne bolesti, (disertacija), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Izjava o izvornosti

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



Vlastoručni potpis