

# Primjena ultrazvuka visoke snage u sušenju voća i povrća

KUI – 8/2010

Prispjelo 15. srpnja 2009.  
Prihvaćeno 7. siječnja 2010.

A. Režek Jambrak,\* V. Lelas, Z. Herceg, M. Badanjak i Z. Werner

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Ultrazvuk iskazuje frekvenciju zvuka koja se nalazi između 18 i 100 kHz, što je iznad čujnosti ljudskog uha. Ultrazvuk visoke snage znači primjenu intenziteta višeg od  $I = 1 \text{ W cm}^{-2}$  (uobičajeno u rasponu od  $I = 10 - 1000 \text{ W cm}^{-2}$ ). Ultrazvuk visoke snage i niskih frekvencija ( $f = 20$  do 100 kHz) smatra se "snažnim ultrazvukom" jer uzrokuje pojavu kavitacije te ima primjenu u prehrambenoj industriji. Primjenjuje se kod odzračivanja tekuće hrane, za induciranje reakcija oksidacije/redukcije, za ekstrakciju enzima i proteina, za inaktivaciju enzima i za indukciju nukleacije kod kristalizacije. Nadalje, ultrazvuk posjepuje prijenos topline, primjenjuje se kod emulgiranja, sterilizacije, ekstrakcije, odzračivanja, filtriranja, sušenja i pojačavanja oksidacije. Konvencionalno sušenje toplim zrakom je energetski veoma zahtjevno i posljedično zahtijeva veća finansijska izdvajanja. Primjene različitih predtretmana kao što su osmotska dehidratacija, ultrazvuk i ultrazvukom potpomognuta osmotska dehidratacija pokazale su različite učinke na voće i povrće. Prolaskom akustičke energije visokog intenziteta kroz čvrsti medij zvučni val uzrokuje serije brzih i sukcesivnih kompresija i opuštanja s brzinama koje ovise o njegovoj frekvenciji. Zbog toga je materijal izložen brzim serijama promjenjivih stezanja i širenja, vrlo slično neprekidnom stiskanju i opuštanju spužve. Ovaj mehanizam, poznat kao "rektificirana difuzija", vrlo je važan u akustičkom sušenju i migraciji vlage. Primjena ultrazvuka kao prethodne obrade pokazala je velik utjecaj na skraćivanje kasnijeg trajanja sušenja vrućim zrakom, te samim time i ukupna operacija sušenja. Pokazano je da obrada prije provedbe sušenja omogućava bolji prijelaz mase i difuzivnost vode od osmotske dehidratacije. Kvaliteta proizvoda koji se stavlja na sušenje je veća jer se prethodna obrada ultrazvukom primjenjuje pri sobnoj temperaturi čime se smanjuju nepoželjne promjene na strukturi, senzorskim karakteristikama, te gubitci nutritivnih komponenta voća i povrća.

**Ključne riječi:** Ultrazvuk visoke snage, sušenje, voće, povrće, modeliranje

## Uvod

Konvencionalne metode sušenja zasnovane na sušenju toplim zrakom primjenjuju se u najvećoj mjeri, ali njihova upotreba može dovesti do negativne kvalitete finalnog proizvoda. Sušenje je simultana operacija izmjene topline i mase koji je praćen promjenama faze. Može doći do nepoželjnog gubitka okusa hrane, promjena boje, degradacije vitamina i do gubitka esencijalnih aminokiselina. Znanstvenici i centri za primjenu inovativnih metoda nastoje istražiti nove tehnologije procesiranja hrane kako bi se omogućila ponuda novih, sigurnijih proizvoda bolje kvalitete i trajnosti. Dehidratacija ultrazvukom je među novim tehnologijama vrlo obećavajuća zbog toga, jer su učinci ultrazvuka visoke snage vrlo dobri kod niskih temperatura, zbog čega se smanjuje mogućnost degradacije hrane. Dodatno, ultrazvuk omogućava uklanjanje vlage iz čvrstih tvari bez stvaranja promjena tekuće faze. Sušenje materijala osjetljivih na toplinu ultrazvukom visoke snage ili primjenjujući ga kao predtretman sušenju, primjer je primjene ultrazvuka u prehrambenoj industriji.

## Ultrazvuk

Za primjenu u prehrambenoj industriji najpovoljnije frekvencije ultrazvuka su one više od 20 kHz. Zvučni val

određen je svojom amplitudom,  $A$  i frekvencijom,  $f$  (može se odabrati) te valnom duljinom,  $\lambda$  i koeficijentom prigušenja,  $\alpha$ . Promjene amplitude ultrazvučnog vala kod određenih položaja u materijalu i vremena prikazane su na slici 2. Kod fiksnih položaja u materijalu udaljenost između susjednih maksimuma vala varira sinusoidno s vremenom. Amplituda,  $A$  se smanjuje s porastom udaljenosti zbog prigušenja, a koeficijent prigušenja  $\alpha$  je mjera smanjenja amplitude ultrazvučnog vala nakon njegova prolaska materijalom.

Koeficijent prigušenja,  $\alpha$ , materijala može se definirati sljedećim izrazom (1):

$$A = A_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (1)$$

gdje je  $A_0$  početna amplituda zvučnog vala, a  $x$  je prijeđena udaljenost. Glavni uzroci prigušenja su adsorpcija i raspršivanje. Adsorpcija je uzrokovana fizičkim mehanizmom koji pretvara ultrazvučnu energiju u toplinu. Raspršivanje se pojavljuje u heterogenim materijalima, kao što su emulzije, suspenzije i pjene. Za razliku od adsorpcije, energija je zbog raspršivanja još uvijek spremljena u obliku ultrazvučne energije, ali se ne registrira jer su njezin smjer i faza prenošenja promjenjeni.<sup>2</sup>

**Ultrazvuk niske snage** je ultrazvuk intenziteta manjeg od  $1 \text{ W cm}^{-2}$  i frekvencije više od 100 kHz.<sup>3,4,5</sup> Uspješno se primjenjuju za neinvazivnu detekciju (kontrolu operacije) i

\* Autor za korespondenciju: arezek@pbf.hr

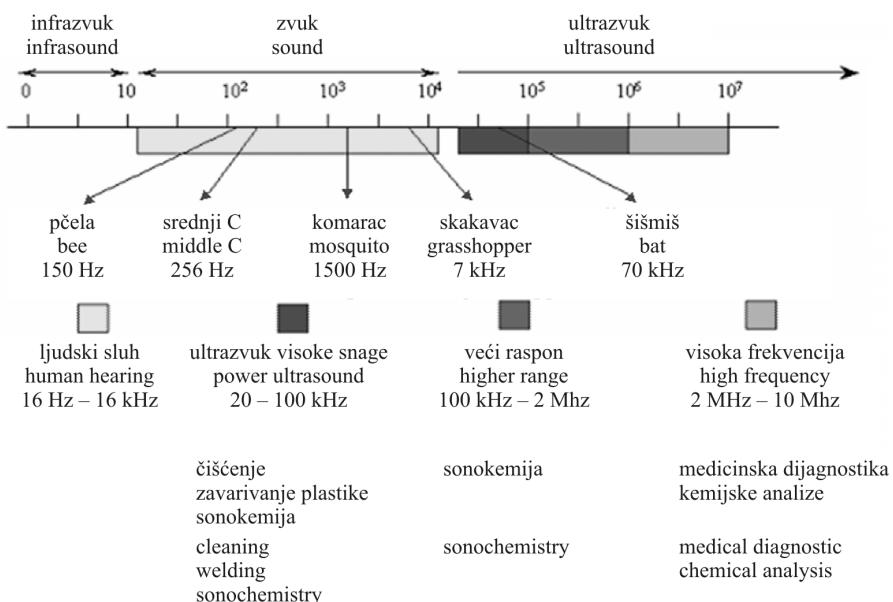
za karakterizaciju fizikalno-kemijskih značajki materijala (procjenu proizvoda i kontrolu)<sup>6,7,8</sup> te stimulaciju aktivnosti živih stanica, površinsko čišćenje hrane, utjecaj na enzime, ekstrakciju asistiranu ultrazvukom, kristalizaciju, emulgiranje, filtraciju, operacije sušenja i smrzavanja te omekšavanje mesa.<sup>9,3</sup> Ultrazvuk niskog intenziteta posjeduje važne značajke koje ga čine prikladnim za ispitivanje struktura i značajki prehrabnenih sustava tijekom obrade (*on-line*).

**Ultrazvuk visoke snage** znači primjenu intenziteta višeg od  $1 \text{ W cm}^{-2}$  (uobičajeno u rasponu od  $10\text{--}1000 \text{ W cm}^{-2}$ ) i frekvencija između 18 i 100 kHz.<sup>2,7,5</sup> Ultrazvuk veće snage niskih frekvencija (20 do 100 kHz) smatra se "snažnim ultrazvukom" jer uzrokuje kavitaciju te ima primjenu u prehrabnenoj industriji. Primjenjuje se kod odzračivanja tekuće hrane, za induciranje reakcija oksidacije/redukcije, za ekstrakciju enzima i proteina, za inaktivaciju enzima i za indukciju nuklearacije kod kristalizacije.<sup>10,11,4</sup> Kombinacija ultrazvuka s toplinom i tlakom (manotermosonifikacija) pokazala se učinkovitom u inaktivaciji enzima otpornih na toplinu.<sup>12</sup> Postoje rezultati ispitivanja utjecaja ultrazvuka na inaktivaciju mikroorganizama u kombinaciji s antimikrobioticima,<sup>13</sup> zatim u kombinaciji s toplinom ili u kombinaciji s toplinom i neznatno povišenim tlakom.<sup>14,15,4</sup> Ultrazvuk visokog intenziteta dokazano je koristan u nastajanju kristala leda tijekom zamrzavanja vode.<sup>16</sup> Pod utjecajem jakog ultrazvuka dolazi do skraćivanja vremena između inicijacije kristalizacije i potpune tvorbe leda te time smanjenja oštećenja stanice. Nadalje, druga ispitivanja<sup>17,18</sup> pokazala su da snažni ultrazvuk pospješuje prijenos topline. Primjenjuje se kod emulgiranja, sterilizacije, ekstrakcije, odzračivanja, filtriranja, sušenja i pojačavanja oksidacije.<sup>1</sup> Ultrazvuk visokog intenziteta generiran periodičnim mehaničkim gibanjima sonde, prenosi ultrazučnu energiju u tekući medij i uzrokuje vrlo velike promjene u tlaku, koje dovode do stvaranja malih vrlo brzo rastućih mjehurića (udubljenja).<sup>1</sup> Mjehurić se širi tijekom negativnog tlaka te implodira tijekom pozitivnog tlaka stvarajući visoke temperature, tlakove i sile na vrhu sonde.<sup>19</sup> Ultrazvuk visokog intenziteta potiče ekstrakciju proteina povećavajući topljivost,<sup>20</sup> ali i vodi do smanjenja molekulske mase proteina. Nedavno je ultrazvuk visokog intenziteta primijenjen u izolaciji škroba iz riže s obećavajućim rezultatima kod kratkog vremena obrade.<sup>21</sup>

### Nastajanje zvučnog vala

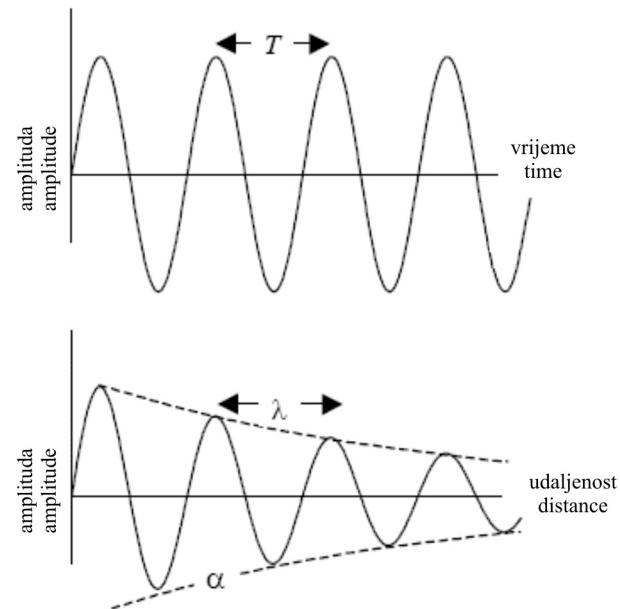
Ultrazvučni pretvarač pretvara električnu ili mehaničku energiju u energiju zvuka. Postoje tri tipa pretvarača u uobičajenoj upotrebi koji uključuju pretvarač s tekućinom, magnetostriktivni pretvarač i piezoelektrični pretvarač.<sup>1</sup>

Specifičan tip ultrazvučnog pretvarača sastoji se od dva diska piezoelektrične keramike složene poput sendviča između dva identična metalna bloka. Piezoelektrična keramika upotrebljava se u paru kako bi se osigurala dodatna



Slika 1 – Podjela zvuka prema frekvencijama<sup>1</sup>

Fig. 1 – Frequency range of sound<sup>1</sup>



Slika 2 – Promjene amplitude ultrazvuka kod određenih položaja u materijalu (gore) te kod određenog vremena (dolje).  $T$  je udaljenost između susjednih maksimuma vala,  $\lambda$  je valna duljina i  $\alpha$  je koeficijent atenuacije<sup>2</sup>

Fig. 2 – Changes in amplitude of ultrasound at fixed position within a material (up), and at an instant in time (down).  $T$  is the distance between the successive maxima,  $\lambda$  is the wavelength and  $\alpha$  is the attenuation coefficient<sup>2</sup>

mehanička gibanja. Dva diska se polariziraju u suprotnim smjerovima i razdvajaju elektrodom spojenom na izvor snage. Dijelovi se izlažu predstresu klinom (slika 3). Piezoelektrični pretvarači su uređaji koji se najčešće upotrebljavaju u stvaranju ultrazvuka. Piezoelektrični materijali, kao što je barijev titanat ili olovov metaniobat, šire se i kontrahiraju u

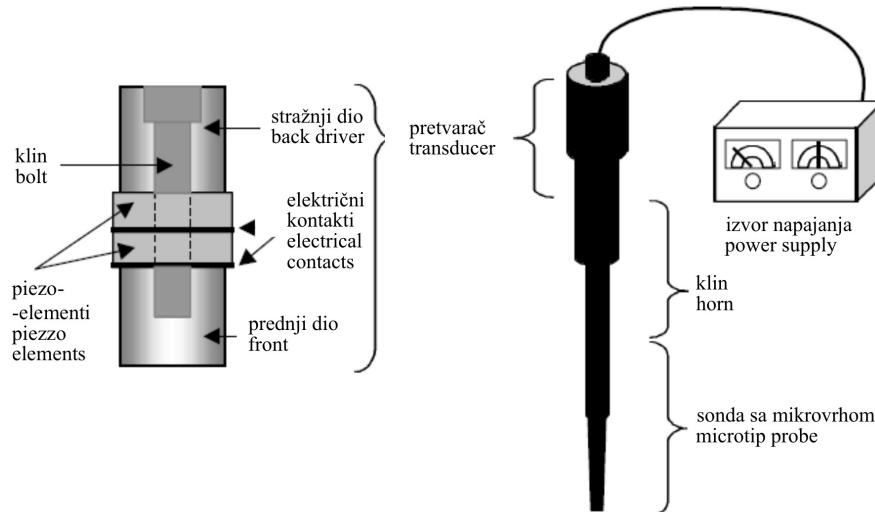
promjenjivom električnom polju te na taj način stvaraju ultrazvučne valove. Piezoelektrični elementi koji se uobičajeno upotrebljavaju u ultrazvučnim pretvaračima potencijalno su krhki te se zato ugrađuju između metalnih blokova (prednji i stražnji dio) (slika 3). Pretvarači s tekućinom i magnetostriktivni pretvarači također se upotrebljavaju u stvaranju ultrazvuka. Ta dva sustava imaju vrlo robusnu konstrukciju, ali ograničen raspon frekvencija.

U svrhu odgovarajuće primjene ultrazvuka u pojedinim područjima, kako prehrambene tehnologije tako i drugima, važno je poznavati njegovu energiju, koja je određena snagom zvuka ( $W$ ), intenzitetom ( $W\ m^{-2}$ ) i gustoćom snage,  $\phi$  ( $W\ m^{-3}$ ). Uobičajena je podjela na ultrazvuk niske i visoke snage ili sinonimno, niske frekvencije niske amplitude, visoke frekvencije niske amplitude ili niske frekvencije visoke amplitude.

### Akustička kavitacija

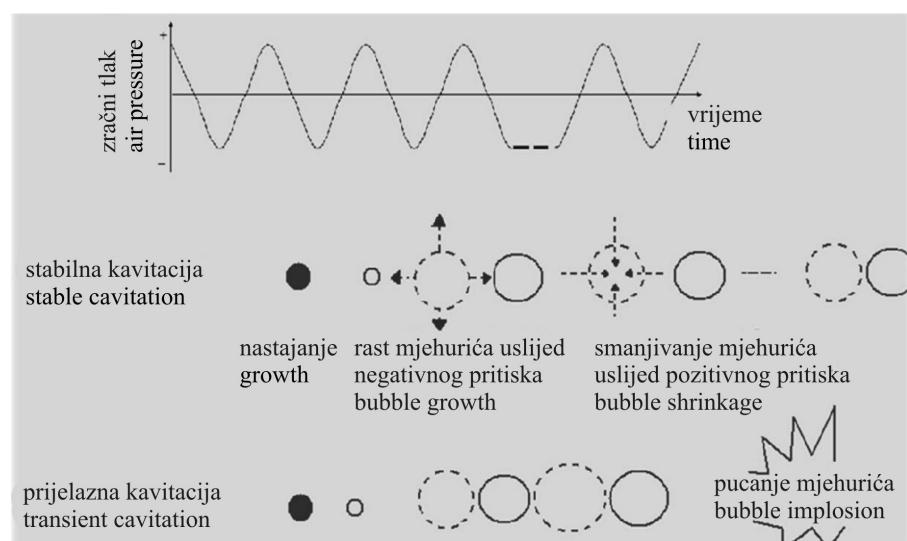
Kavitacija uključuje stvaranje, rast i snažno rasprsnuće mjeđurića ili praznina u tekućini kao rezultat fluktuanje tlaka.<sup>19</sup> Općenito, kavitacija u tekućinama može uzrokovati brzo i potpuno odzračivanje; inicirati različite kemijske reakcije stvarajući slobodne kemijske radikale; ubrzati kemijske reakcije poboljšavajući miješanje reaktanata; potaknuti reakcije polimerizacije/depolimerizacije privremenim raspršivanjem agregata ili nepovratnim prekidom kemijskih veza u polimernim lancima; povećati stupanj stvaranja emulzije; poboljšati brzinu difuzije; stvarati visoko koncentrirane emulzije ili jednolične disperzije čestica; pomoći u ekstrakciji tvari kao što su enzimi iz životinjskih, biljnih ili bakterijskih stanica; ukloniti virus iz zaraženog tkiva; te na kraju, erodirati i slomiti osjetljive čestice, uključujući mikroorganizme.

Tijekom provedbe sonifikacije, kada zvučni val stigne do tekućeg medija stvaraju se longitudinalni valovi i područja promjenjivih kompresija i ekspanzija tlaka<sup>15</sup> što uzrokuju pojavu kavitacije i stvaranje mjeđurića plina. Ti mjeđurići imaju veću površinu tijekom ciklusa ekspanzije te se povećava difuzija plina. Maksimum je dostignut tamo gdje osigurana ultrazvučna energija nije dovoljna kako bi se zadрžala plinska faza u mjeđuriću te se na taj način pojavljuje brza kondenzacija. Kondenzirane molekule se sudaraju, stvarajući udarne valove. Ti udarni valovi stvaraju područja vrlo visoke temperature i tlaka, dosežući do 5500 K i 50 MPa. Na slici 4. prikazana je stabilna i prijelazna kavitacija (rast i prsnuća mjeđurića) te primjer reakcija koje se događaju oko reaktivnog ili rasprskavajućeg mjeđurića (slika 5). Tim reakcijama sinteze i drugih reakcija bavi se sonokemija. Kolaps mjeđurića rezultira intenzivnim jakim valovima, koji mogu uvjerljivo promijeniti fizikalno-kemijska svojstva okružujućeg materijala. Kada se ultrazvuk primjenjuje u kombinaciji s konvencionalnim grijanjem, učinak tretmana ultrazvukom se pojačava (npr. homogenizacija mljeka). Početak kavitacije medija (tj. minimum oscilacije tlaka koji je potreban da uzrokuje kavitaciju) određen je velikim brojem čimbenika.<sup>22</sup> Među njima su: vrsta i koncentracija otopljenog plina, hidrostatski tlak, specifična toplina tekućine i plina u mjeđuriću te napetost na tekućini. Druga, iznimno važna veličina je temperatura, koja se ponaša obrnuto proporcionalno početku kavitacije. Međutim, frekvencija ultrazvuka je odlučujući čimbenik kavitacije. Kod vrlo visokih frekvencija (iznad 1 MHz) teško je postići kavitaciju, a iznad 2,5 MHz nema kavitaciju.<sup>15</sup>



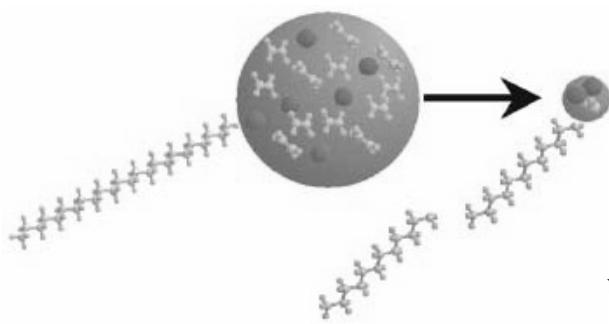
Slika 3 – Ultrazvuk visokog intenziteta u obliku sonde s piezoelektričnim pretvaračem u obliku "sendviča"<sup>21</sup>

Fig. 3 – A probe type of high intensity ultrasound set system with piezoelectric transducer<sup>1</sup>



Slika 4 – Stabilna i prijelazna kavitacija<sup>23</sup>

Fig. 4 – Stable and transient cavitation<sup>23</sup>



Slika 5 – Shematski prikaz reakcija sonokemije koje se zbivaju u kolabirajućim mjeđurićima i oko njih<sup>23</sup>

Fig. 5 – Scheme visualisation of sonochemical reactions that occurs around decomposed bubble<sup>23</sup>

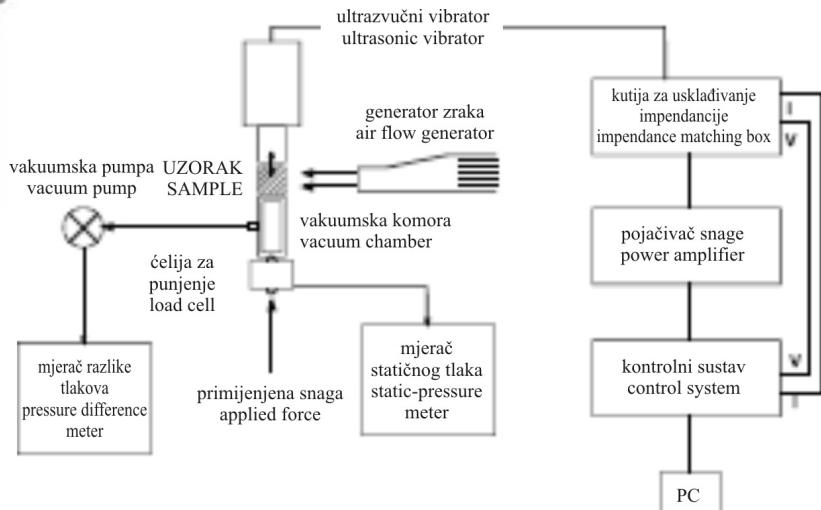
## Operacija sušenja primjenom ultrazvuka visoke snage

Konvencionalno sušenje toplim zrakom je energetski veoma zahtjevno i posljedično zahtijeva veća finansijska izdavanja. Sušenje je simultana operacija izmjene topline i mase, koja je praćena promjenama faze. Kako je sušenje operacija uklanjanja vlage do sigurne razine, ravnotežna vlažnost je definirana kao stupanj vlažnosti u ravnoteži s relativnom vlažnošću okoline. Ravnotežna vlažnost je podijeljena u staticku i dinamičku. Staticka se primjenjuje za operacije skladištenja, a dinamička za operaciju sušenja. Predtretman u operacijama sušenja se primjenjuje kako bi se smanjila inicijalna vlažnost ili kako bi se modificirala struktura tkiva voća na taj način da se skrati vrijeme sušenja. Operacije sušenja, koji imaju veliku ulogu u prehrambenoj industriji, uglavnom se temelje na primjeni toplinske energije. Takve metode mogu uzrokovati strukturne promjene u proizvodu. Posljedično tome, primjenjuju se novi tretmani kako bi se očuvala kvaliteta gotovog proizvoda.

Mehanizam i princip djelovanja ultrazvuka na tkivo voća i povrća kao čvrstog materijala temelji se na sljedećem. Prolaskom akustičke energije visokog intenziteta kroz čvrsti medij zvučni val uzrokuje serije brzih i sukcesivnih komprezija i opuštanja, s brzinama koje ovise o njegovoj frekvenciji. Zbog toga je materijal izložen brzim serijama promjenjivih stezanja i širenja vrlo nalik neprekidnom stiskanju i opuštanju spužve. Taj mehanizam, poznat kao "rektificirana difuzija", vrlo je važan u akustičkom sušenju i migraciji vlage.<sup>24</sup> Kod gušćih materijala koji su praktički nestlačivi, promjenjiv akustički tlak potiče odvlaživanje. Do toga dolazi očuvanjem postojećih kanala za uklanjanje vode ili stvaranjem novih. Gušći materijali obično "pucaju" pod akustičkim tlakom. U smjeru u kojem se širi val tijekom svojeg opuštanja ili paralelno sa širenjem vala tijekom kompresije, stvaraju se mikroskopski kanali.<sup>25</sup> Isti mehanizam rezultira povišenjem i smanjenjem tlaka na međufazama plin/tekuće te na taj način povećava stupanj isparavanja. Iako su promjene tlaka pod djelovanjem zvučnog vala vrlo male, njegov učinak je jak zbog brze oscilacije tlaka.

Jedan od principa operacije sušenja je primjena ultrazvuka visoke snage i ultrazvučnih vibracija u izravnom kontaktu s proizvodom ili se ultrazvuk visoke snage primjenjuje kao prethodna obrada klasičnom sušenju vrućim zrakom.

Neke od izvedbi postrojenja za sušenje uz primjenu ultrazvuka visoke snage i intenziteta date su na sljedećim primjerima:



Slika 6 – Shema jedinice za sušenje materijala<sup>26</sup>

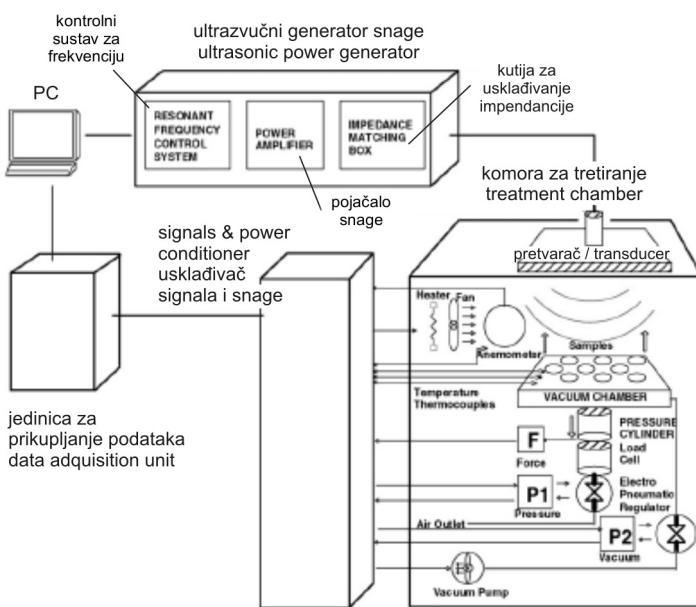
Fig. 6 – Scheme of the unit for drying of material<sup>26</sup>

Eksperimentalno postrojenje razvijeno i testirano za dehidrataciju materijala (mrkve) s izravnim kontaktom s izvorom ultrazvučnih vibracija prikazano je na slici 6. Sastoji se od piezoelektričnog pretvarača koji radi na frekvenciji od 20 kHz, snage 100 kW. Uzorak koji će se tretirati stavlja se između vrha pretvarača i poroznog sloja. Sloj je debljine 3,2 mm i 25 cm u promjeru. Napravljen je od polietilena visoke gustoće (HDPE) s promjerom pora od  $d = 15\text{--}2 \mu\text{m}$ . Taj sloj zatvara vrh cilindrične vakuumske komore, gdje se primjenjuje odsisa pumpa za uklanjanje vlage ekstrahirane iz donjeg dijela uzorka. Mjerac za mjerjenje razlike tlaka dopušta mjerjenje vrijednosti vakuma (ili odsisa) tijekom rada. Statički tlak se primjenjuje kako bi se dobilo dobro i homogeno prianjanje između uzorka, vibrirajućeg vrha pretvarača i poroznog sloja. Magnituda statičkog tlaka je kontrolirana mjeracem za statički tlak. Eksperimentalna provedba sastoji se od mjerena vlažnosti u uzorcima hrane nakon različitih vremena primjene ultrazvučnih vibracija.

Sljedeći primjer je izvedba autora Fuente-Blanco<sup>27</sup> i suradnika (2006). Operacija sušenja odvija se u komori za tretiranje (slika 7). Ultrazvučni pretvarač je smješten u gornjem djelu komore. Vakuumska komora, gdje se primjenjuje odsis nalazi se smještena paralelno s pločom pretvarača. Njegova gornja porozna površina djeluje kao nosač za više uzoraka i omogućuje otpuštanje vlage ekstrahirane iz uzorka. Tlačni cilindar pneumatski kontroliran s regulatorom, fiksiran je na dno vakuumske komore te je njime omogućena primjena stalne snage na međufazi pretvarač-uzorci. Generator zraka s kontrolom protoka zraka i temperature povećava uklanjanje unutarnje vlage koja se izbacuje na lateralne površine uzorka. Temperatura uzorka prati se termočlancima i spremi u računalno.

## Ultrazvuk visoke snage kao predtretman sušenju

Primjene različitih predtretmana kao što su osmotska dehidratacija, ultrazvuk i ultrazvukom potpomognuta osmo-



Slik. 7 – Shema sustava za sušenje materijala s direktnim kontaktom sastoji se od: komore za tretiranje, generatora snage, uskladičivača signala i snage, jedinica za prikupljanje podataka i kompjuter<sup>27</sup>

Fig. 7 – Scheme of the system for drying of materials with direct contact consists of: treatment chamber, power generator, signal and power conditioner, data adquisition unit and computer<sup>27</sup>

dehidratacija pokazale su različite utjecaje na voće.<sup>28–33</sup> Osmotska dehidratacija je uobičajena metoda prethodne obrade koja se primjenjuje prije operacije sušenja vrućim zrakom. Ta tehnika temelji se na uranjanju voća u hipertoničnu otopinu kako bi se odstranio dio vode iz voća. Sila koja vodi uklanjanje vode je diferencijal u osmotskom tlaku između voća i hipertonične otopine. Kompleksna stanična struktura voća djeluje kao polupropusna membrana koja stvara dodatnu prepreku difuziji vode.<sup>34,35,36</sup> Primjena osmotske dehidratacije mijenja strukturu voća,<sup>37–40</sup> pogotovo zbog otapanja pektina i oštećenja staničnog tkiva.

Primjena ultrazvuka u obradbi iskazuje zanimljivu metodu komplementarnu klasičnom sušenju vrućim zrakom. Prethodna obrada ultrazvukom uključuje uranjanje voća u vodu ili hipertoničnu otopinu te primjenu ultrazvuka u tom tekućem mediju. Tretmanom ultrazvukom neće doći do inkorporacije topljivih komponenata u voće ukoliko se destilirana voda upotrebljava kao tekući medij. Vodovodna voda je bolji medij kojim se omogućuje bolje širenje ultrazvučnih vibracija kroz medij. Otopljene soli i plinovi pridonose boljem prijenosu mase i difuziji vode. Primjena ultrazvučnog predtretmana povećava difuziju vode u voću, što vodi do kraćih perioda sušenja vrućim zrakom. Difuzija vode povećana je za 14,4 % nakon tretmana voća tijekom 20 min primjenjujući ultrazvuk. Taj fenomen može se pripisati, kao što je i već prije rečeno, stvaranju mikrokanalića tijekom primjene ultrazvuka, čime dolazi do smanjenja sloja granice za difuziju i do povećanja konvektivnog prijelaza mase u voću. Ti mikrokanalići prvi put su prikazani na mikro-fotografijama<sup>41</sup> na tkivu dinje nakon primjene ultrazvuka.

Primjena ultrazvuka visoke snage ubrzala je prijenos mase kod različitih uzoraka i operacije kao što su sušenje mr-

kve,<sup>42</sup> osmotske dehidratacije jabuka<sup>25</sup> itd. Primjenom ultrazvuka kao prethodne obrade vrlo je važno pratiti izgled tretiranog povrća odnosno voća. U radu<sup>43</sup> istraživo se utjecaj prethodne obrade povrća i glijiva ultrazvukom frekvencije 20 kHz i ultrazvučne kupelji od 40 kHz te usporedio s blansiranim i netretiranim uzorcima, i na kraju sušenjem vrućim zrakom. Rezultati su pokazali da je vrijeme sušenja skraćeno kod svih uzoraka. Rehidratacijske karakteristike za uzorke tretirane ultrazvukom bile su više od onih netretiranih uzoraka. Pod tim karakteristikama smatramo sposobnost rehidratacije osušenog materijala u prvotni oblik. Materijal se ne može u potpunosti rehidratirati zbog narušenih struktura tkiva prilikom prethodnih obrada i sušenja, no ukoliko se operacija provodi pri blažim uvjetima temperature i sušenja, rehidratacijski kapacitet vezan vode u stanične strukture bit će bolji.

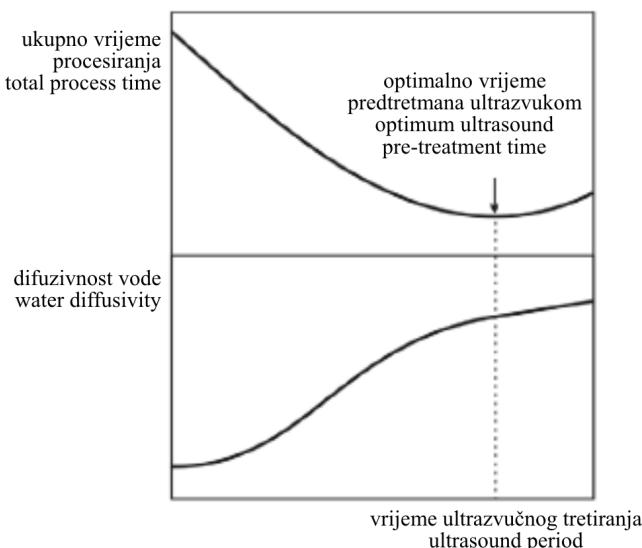
Tretman ultrazvukom zbog pojave kavitacije i stvaranja mikrokanalića može imati i negativne učinke. Sušeno povrće i voće mora imati i određene senzorske karakteristike (boju, miris, okus) i nutritivne kvalitete (udjel šećera, očuvanje vitamina). Kao što je i prije rečeno prednost primjene ultrazvuka visoke snage je u tome da se operacija može provoditi kod sobne temperature te se time smanjuju moguća oštećenja vitamina i drugih tvari koji čine nutritivno kvalitetan proizvod. Istraživo se utjecaj ultrazvuka na oštećenje tkiva zelene paprike nastalih tijekom kavitacije.<sup>44</sup> Rezultati su pokazali da je vrlo važno pravilno primijeniti ultrazvuk kako ne bi došlo do oštećenja. Upotrebljavajući ultrazvučnu sondu, pokazan je agresivniji utjecaj na površinu povrća u usporedbi s ultrazvučnom kupeljom koja ima nisku snagu. Pokazana su područja na koju sonda djeluje vrlo agresivno, dublje i specifično na određena uska područja. Površina je bila više oštećena kada je vrh sonde bio blizu površine paprike, a smanjivao se intenzitet oštećenja kako se sonda udaljavala od površine. Utjecaj ultrazvučne kupelji bio je više površinski, te su se oštećenja nasumično pojavljivala na površini. U radu<sup>45</sup> nakon tretiranja odabranog povrća i glijiva provodilo se bojanje površine tkiva. Rezultati su pokazali da je najveće oštećenje na uzorcima koji su bili tretirani ultrazvučnom sondom frekvencije 20 kHz, dok je vrlo malo oštećenja vidljivo na uzorcima koji su bili tretirani ultrazvučnom kupelji od 40 kHz.

Prednost primjene ultrazvuka je u tome da se obrada može provesti pri sobnoj temperaturi te nije potrebno zagrijavanje, čime se smanjuje vjerojatnost degradacije komponenata hrane. Primjena ultrazvuka u prehrambenoj industriji može biti vrlo zanimljiva za prehrambenu industriju jer je oprema, kojom se može rukovati u kontinuiranoj obradbi kod normalnih uvjeta, vrlo jednostavna (posuda s vibrirajućom podlogom).

Rezultati sušenja voća su pokazali da se primjenom ultrazvučnog predtretmana mogu ukloniti veće količine vode iz voća ili povrća, čime se skraćuje ukupno vrijeme sušenja. Ta operacija je kraća nego ona u kojoj se kombinira osmotska dehidratacija i sušenje vrućim zrakom. Međutim ukoliko se radi o manjim udjelima vode, tada je bolje primijeniti osmotsku dehidrataciju prije sušenja vrućim zrakom jer će u tom slučaju ova operacija biti kraća.

Svaka operacija prethodne obrade može se optimizirati jednakim kao i operacija sušenja kako bi se uštedjela energija i skratio potrebno vrijeme. Optimizacija operacija koje se

sastoje od kombinacije ultrazvučnog predtretmana i sušenja vrućim zrakom vrlo je složen proces. Tretman ultrazvukom treba se provesti sve do povećanja difuzivnosti vode, koja posljedično vodi do smanjenja ukupnog vremena obradbe (slika 8).



Slika 8 – Primjer provođenja tretiranja voća ultrazvukom, difuzivnost vode u voću i ukupno vrijeme obradbe. Strelica pokazuje optimalni period tretiranja voća ultrazvukom prije sušenja vrućim zrakom kako bi se skratilo ukupno vrijeme obradbe<sup>30</sup>

Fig. 8 – Example of the ultrasound treatment of fruits, water diffusivity in fruit and total processing time. Arrow denotes optimal ultrasound treatment of fruits before hot air drying as the aim of reducing total processing time<sup>30</sup>

### Matematičko modeliranje operacije sušenja

Kinetika sušenja može se modelirati po dobro poznatim matematičkim difuzijskim modelima.<sup>46</sup> Operacija sušenja se eksperimentalno prikazuje kao graf ovisnosti udjela vlage (na aspcisi) i stupnja sušenja (na ordinati). Kompleksnost odabira modela ovisi o pretpostavljenim hipotezama: a) izotropna čvrsta tvar, b) uniforman inicijalan udjel vode, c) zanemariv vanjski otpor i d) konstantan obujam uzorka. Vrlo je važno znati i postaviti model prema obliku materijala (prosječan udjel vlage bitan je samo u padajućem periodu sušenja, dok je u konstantnom dijelu zanemariv) koji se stavlja na sušenje, da li se radi o: kriškama, valjkastom obliku ili kockici.<sup>36</sup> Zbog tog razloga, početan udjel vode ( $w_0$ ) uzima se kao kritičan udjel vode, a ravnotežan udjel vode ( $w_e$ ) dobiva se iz literature.<sup>47,48,49</sup>

Ako se pretpostavi da se transport vode od površine prema sredini materijala odvija difuzijom, koeficijent difuzije možemo izračunati iz kombinacije drugog Fickovog zakona.

$$\frac{du}{dt} = D \frac{d^2u}{dr^2} \quad (2)$$

$u$  je vlažnost ( $m_v$  (vode)/ $m_{s,t}$  (suhe tvari)),  $r$  je difuzijski put (m),  $t$  je vrijeme (s) i  $D$  je difuzivnost u ovisnosti o vlažnost ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Crank<sup>50</sup> dao je analitičko rješenje (1) za različite materijale pravilnog oblika kao što su kuglasti, cilindrični i sferni.

$$u' = \frac{\bar{u}_t - \bar{u}_e}{\bar{u}_i - \bar{u}_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2} \right] \quad (3)$$

$u'$  je parcijalna vlažnost,  $u_i$  je inicijalna (početna) vlažnost,  $u_t$  je prosječna vlažnost kod vremena  $t$ ,  $u_e$  je prosječna vlažnost u ravnoteži i  $l$  je pola debljine kriške koja se suši s obje strane ili debljina kriške koja se suši s jedne strane,  $n$  je omjer impedancijâ.

Za oblike kriški prvi uvjet granice sloja je da je vlažnost uniformno distribuiran kroz cijeli uzorak. Drugi govori da je prijelaz mase simetričan s obzirom na sredinu kriške. Treći uvjet govori da vlažnost na površini uzorka trenutačno dostiže ravnotežu s uvjetima okružujućeg zraka.

Teorijski i poluteorijski modeli su dati u tablici 1. Poluteorijski modeli za sušenja u tankom sloju uglavnom su izvedeni iz glavnog rješenja Fickovog drugog zakona.

T a b l i c a 1 – Matematički modeli za određivanje kinetike sušenja<sup>51</sup>

T a b l e 1 – Mathematical models for determination of drying kinetics<sup>51</sup>

Model Model	Naziv modela Name of the model	Matematički model Mathematical model
1.	Newton <sup>51</sup>	$u' = \exp(-k t)$
2.	Page	$u' = \exp(-k t^n)$
3.	Modified Page	$u' = \exp[-(k t)^n]$
4.	Modified Page	$u' = \exp [(-k t)^n]$
5.	Henderson i Pabis <sup>51</sup>	$u' = a \exp(-k t)$
6.	Logarithmic	$u' = a \exp(-k t) + c$
7.	Two term	$u' = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$
8.	Two-term exponential	$u' = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k a t)$
9.	Wang i Singh <sup>51</sup>	$u' = 1 + a t + b t^2$
10.	Diffusion approach	$u' = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k b t)$
11.	Modified Henderson i Pabis <sup>51</sup>	$u' = a \exp(-k t) + b \exp(-g t) + c \exp(-h t)$
12.	Verma i sur. <sup>51</sup>	$u' = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-g t)$
13.	Midilli–Kucuk <sup>51</sup>	$u' = a \exp(-k t^n) + b t$

Linearni i nelinearni regresijski modeli su vrlo važni alati koji se primjenjuju kako bi se utvrdila ovisnost i povezanost između različitih varijabli, pogotovo za koje ne postoji uspostavljena empirijska ovisnost. Rješavanjem modela dobivaju se parametri i koeficijenti koji opisuju najbolju podudarnost modela s dobivenim eksperimentalnim podacima.

### Veličine sušenja i odabir postrojenja

Veličine o kojima treba voditi računa prilikom odabira postrojenja za sušenje:

- (a) Dimenzije sušare – fizičke karakteristike sušare su obično u izravnoj vezi s njezinim kapacitetom, i odnose se na masu svježeg materijala koji se suši u jednom punjenju (diskontinuirano).

(b) Toplinski učinak – vrijeme sušenja unutar maksimalne dopuštene temperature (tako da ne dođe do gubitaka boje, okusa, arome, vitamina itd.) od punjenja svježeg materijala do sušenja na zadovoljavajuću razinu udjela vlage, u satima ili danima.

(c) trošak za konstrukciju i izvedbu sušare te vrijeme povratka ulaganja

(d) kvaliteta sušenog proizvoda:

1. rehidratacija – sposobnost sušenog proizvoda da veže količinu vode jednaku onoj prije početka sušenja; vrati prvočitni udjel vode i oblik postupkom kada se podvrgne natapanju u vodu.

2. senzorska procjena – određivanje boje, okusa, arome i vizualnog izgleda proizvoda.

3. laboratorijska testiranja kvalitete – određivanje utjecaja sušenja i topline na vitamine A, C i druge. Drugi čimbenici kao što su udjel minerala, ukupni šećeri i kiselost.

4. vrijeme potrebno da se dostigne 15 % udjela vlage u materijalu (faktor za uspoređivanje sušnica).

## Zaključci

Primjena ultrazvuka visoke snage pokazala se kao moguća metoda koja se može primijeniti kao samostalan proces ili u kombinaciji s tradicionalnom metodom sušenja voća i povrća vrućim zrakom. Primjena ultrazvuka kao prethodne obrade pokazala je velik utjecaj na skraćivanje kasnijeg trajanja sušenja vrućim zrakom, te samim time i ukupne operacije sušenja. Predtretman sušenja omogućava bolji prijezlaz mase i difuzivnost vode od osmotske dehidratacije. Ultrazvuk visoke snage započeo se za sušenje u posljednje vrijeme primjenjivati i samostalno kao niz od više izvora (sondi) ultrazvučnih vibracija koje su povezane u seriju, pri čemu se nastoje iskoristiti ultrazvučne vibracije prilikom uklanjanja vlage iz materijala mehaničkim putem. Materijal se stavlja u predviđenu komoru na koju se primjenjuje ultrazvuk pri čemu dolazi do olakšanog izdvajanja vode. Primjena ultrazvuka visoke snage omogućava učinkovitije sušenje ili upotrebu kao predtretman jer zahtjeva manji utrošak energije, a samim time i finansijsku uštedu. Preliminarna istraživanja napravljena su u laboratorijskim uvjetima i kod malih uzoraka za što se pokazala korisna primjena ultrazvuka.

Međutim, potrebno je provesti *scale-up* cijelog procesa za industrijske uvjete kako bi se dobio uvid o utjecaju ultrazvuka i izvedivosti takovog procesa u velikim razmjerima. Nadalje, potrebno je utvrditi energetsku potrošnju za odvijanje procesa, za što ne postoje literaturni navodi, investicije koje su potrebne, kapacitet takovog procesa i istraživanja vezana uz kvalitetu finalnog procesa, finansijska izdvajanja za postrojenje i utroške za cijeli proces koja nisu u potpunosti istražena niti objavljena. Potrebno je provesti dodatna ispitivanja kvalitete dobivenog sušenog proizvoda čije je sušenje provedeno u industrijskim uvjetima te provesti senzorske analize kako bi se utvrdila i prednost primjene ultrazvuka nad tradicionalnim metodama u industriji, čime bi se dobio sušeni proizvod bolje nutritivne (udjel vitamina, minerala) i senzorske (aroma, izgled, boja i okus) kvalitete uz veću isplativost operacije sušenja.

## Popis simbola

### List of symbols

<i>A</i>	– amplituda, cm – amplitude, cm
<i>a, b, c, g</i>	– kodirani parametri u Tablici 1 – coded parameters in Table 1
<i>D</i>	– koeficijent difuzije, $m^2 s^{-1}$ – diffusion coefficient, $m^2 s^{-1}$
<i>d</i>	– promjer pore, $\mu\text{m}$ – pore diameter, $\mu\text{m}$
<i>f</i>	– frekvencija, kHz – frequency, kHz
<i>I</i>	– intenzitet, $\text{W cm}^{-2}$ – intensity, $\text{W cm}^{-2}$
<i>k</i>	– kinetički koeficijent sušenja, $\text{min}^{-1}$ – dry kinetic coefficient, $\text{min}^{-1}$
<i>l</i>	– pola deblijine, cm – half of thickness, cm
<i>m</i>	– masa, kg – mass, kg
<i>n</i>	– omjer impedancija, 1 – impedance ratio, 1
<i>P</i>	– snaga, W – power, W
<i>r</i>	– sferna udaljenost, cm – spherical distance, cm
<i>t</i>	– vrijeme, s – time, s
<i>u</i>	– vlažnost, $\text{kg kg}^{-1}$ – humidity, $\text{kg kg}^{-1}$
<i>u'</i>	– parcijalna vlažnost, $\text{kg kg}^{-1}$ – partial humidity, $\text{kg kg}^{-1}$
<i>w</i>	– maseni udjel, % – mass fraction, %
<i>x</i>	– udaljenost, cm – distance, cm
$\alpha$	– koeficijent prigušenja, $s^{-1}$ – attenuate coefficient, $s^{-1}$
$\lambda$	– valna duljina, cm – wavelength, cm
$\varphi$	– gustoća snage, $\text{W m}^{-3}$ – power density, $\text{W m}^{-3}$

## Literatura:

### References:

1. T. J. Mason, Power ultrasound in food processing – the way forward, u M. J. W. Povey and T. J. Mason (ur.), *Ultrasound in Food Processing*, Blackie Academic & Professional, London, 1998. pp.153
2. D. J. McClements, *Trends Food Sci. Technol.* **6** (1995) 293.
3. T. J. Mason, J. L. Luche, *Ultrasound as a new tool for synthetic chemists*, u R. van Eldik and C. D. Hubbard (ur.), *Chemistry under extreme or non classical conditions*, John Wiley & Sons, Inc. and Spektrum Akademischer Verlag, New York, 1996, str. 317–380.
4. M. Villamiel, P. de Jong, *J. Food Eng.* **45** (2000a) 171.
5. M. Villamiel, P. de Jong, *J. Agric. Food. Chem.* **48** (2000b) 472.
6. D. J. McClements, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* **37** (1997) 1.

7. M. J. W. Povey, T. J. Mason, *Ultrasound in Food Processing*, Blackie Academic & Professional, London, 1998.
8. P. M. Withers, *Trends Food Sci. Technol.* **7** (1996) 293.
9. O. Behrend, H. Schubert, *Ultrason. Sonochem.* **8** (2001) 271.
10. R. T. Roberts, *Chem Ind.* **15** (4) (1993) 119.
11. B. R. Thakur, P. E. Nelson, *Die Nahrung* **41** (1997) 299.
12. A. Vercet, P. Lopez, J. Burgos, *J. Dairy Sci.* **80** (1997) 29.
13. S. S. Phull, A. P. Newman, J. P. Lorimer, B. Pollet, T. J. Mason, *Ultrason. Sonochem.* **4** (1997) 157.
14. L. Ciccolini, P. Taillandier, A. M. Wilhem, H. Delmas, P. Strehaiano, *Chem. Eng. J.* **65** (1997) 145.
15. F. J. Sala, J. Burgos, S. Condon, P. Lopez, J. Raso, Effect of heat and ultrasound on microorganisms and enzymes, u G. W. Gould (ur.), *New Methods of Food Preservation*, Blackie Academic & Professional: London, 1995.
16. B. Li, D-W. Sun, *J. Food Eng.* **55** (3) (2002) 277.
17. M. Lima, S. K. Sastry, *J. Food Sci.* **55** (1990) 1112.
18. S. K. Sastry, G. Q. Shen, J. L. Blaisdell, *J. Food Sci.* **54** (1989) 229.
19. K. S. Suslick, *Ultrasounds: its Chemical, Physical and Biological Effects*, VHC Publishers, New York, 1988.
20. K. J. Moulton, L. C. Wang, *J. Food Sci.* **47** (1982) 1127.
21. L. Wang, Y. J. Wang, *J. Cereal Sci.* **39** (2) (2004) 291.
22. M. S. Rahman, Light and sound in food preservation, u M. S. Rahman (ur.), *Handbook of Food Preservation*, Marcel Dekker: New York, 1999, str. 673–686.
23. M. W. A. Kuijpers, D. van Eck, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, *Science* **298** (2002) 1969.
24. D. E. Ensminger, *Acoustic Dewatering*, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1986.
25. J. D. Floros, H. Liang, *Food Technol. Chicago* **79** (1994).
26. S. de la Fuente, E. Riera, J. A. Gallego, T. E. Gómez, V. M. Acosta, F. Vázquez, Parametric study of ultrasonic dehydration processes. WCU 2003, Paris, 2003.
27. S. Fuente-Blanco, E. Riera-Franco de Sarabia, V. M. Acosta-Aparicio, A. Blanco-Blanco, J. A. Gallego-Juarez, *Ultrasonics* **44** (2006) 523.
28. F. A. N. Fernandes, S. Rodrigues, O. C. P. Gaspareto, E. L. Oliveira, *Food Res. Int.* **39** (2006a) 492.
29. F. A. N. Fernandes, S. Rodrigues, O. C. P. Gaspareto, E. L. Oliveira, *J. Food Eng.* **77** (2006b) 188.
30. F. A. N. Fernandes, S. Rodrigues, *J. Food Eng.* **82** (2007) 261.
31. S. Rodrigues, F. A. N. Fernandes, *Ultrasound in fruit processing*, u A. P. Urwaje (ur.), *New Food Engineering Research Trends*. Nova Science Publishers., Hauppauge, USA, 2007a, str. 103–135.
32. S. Rodrigues, F. A. N. Fernandes, *Drying Technol.* **25** (2007b) 1791.
33. J. S. Souza, M. F. D. Medeiros, M. M. A. Magalhães, S. Rodrigues, F. A. N. Fernandes, *J. Food Eng.* **83** (2007) 501.
34. D. Torreggiani, *Process Food Int.* **26** (1993) 59.
35. A. L. Raoult-Wack, *Trends Food Sci. Technol.* **5** (1994) 255.
36. S. Simal, J. Benekito, E. S. Sanchez, C. Rossello, *J. Food Eng.* **36** (1998) 323.
37. F. Prothon, L. M. Ahrne, T. Funebo, S. Kidman, M. Langton, I. Sjöholm, *LWT – Food Sci. Technol.* **34** (2001) 95.
38. D. Torreggiani, G. Bertolo, *J. Food Eng.* **49** (2001) 247.
39. M. M. Khin, W. Zhou, S. Y. Yeo, *J. Food Eng.* **81** (2007) 514.
40. L. Mayor, R. L. Cunha, A. M. Sereno, *Food Res. Int.* **40** (2007) 448.
41. F. A. N. Fernandes, M. I. Gallão, S. Rodrigues, *LWT – Food Sci. Technol.* **41** (2008) 604.
42. J. A. Gallego, G. Rodriguez, J. C. Galvez, T. S. Yang, *Drying Technol.* **17** (3) (1999) 597.
43. A. R. Jambrak, T. Mason, L. Paniwnyk, V. Lelas, *J. Food Eng.* **81** (2007a) 88.
44. A. Fernandez-Moreno The effect of using ultrasound for cleaning the surface of green peppers. [MSc Thesis.] Environmental Monitoring and Assessment, Coventry University, Coventry, 2005.
45. A. R. Jambrak, T. Mason, L. Paniwnyk, V. Lelas, *Czech J. Food Sci.* **25** (2007b) 90–99.
46. A. Mulet, *J. Food Eng.* **22** (1994) 329.
47. J. V. García-Pérez, M. Blasco, J. A. Carcel, G. Clemente, A. Mulet, *Defect Diffus Forum* (2006) 225.
48. J. A. Carcel, J. Benedito, C. Rossello', A. Mulet, *J. Food Eng.* **78** (2005) 472.
49. X. W. Zhang, X. Liu, D. X. Gu, W. Zhou, R. L. Wang, P. Liu, J. Sci. Food Agric. **40** (1996) 303.
50. J. Crank, *The Mathematics of the Diffusion*. Oxford University Press, London, 1975.
51. E. K. Akpinar, *J. Food Eng.* **73** (2006) 75.

## SUMMARY

### Application of high power ultrasound in drying of fruits and vegetables

A. Režek Jambrak, V. Lelas, Z. Herceg, M. Badanjak, and Z. Werner

Ultrasound is a sound frequency in the range between 18 and 100 kHz that is above hearing of the human ear. High power ultrasound means application of intensities higher than  $1 \text{ W cm}^{-2}$  (usually in the range between  $I = 10\text{--}1000 \text{ W cm}^{-2}$ ). High power and low frequency ultrasound ( $f = 20$  to 100 kHz) is considered as "power ultrasound" because its application causes cavitation and is applied in the food industry. High power ultrasound is applied for degassing of liquid food, for induction of oxidation/reduction reactions, for extraction of enzymes and proteins, for inactivation of enzymes and induction of nucleation for crystallization. Ultrasound is anticipating heat transfer; it is used for emulsifying, sterilization, extraction, degassing, filtrating, drying and induction of oxidation. Conventional hot air drying is a very energy- and cost-intensive process. Drying is a simultaneous operation of heat and mass exchange that is followed by phase changes. Application of different pretreatments, like osmotic dehydration, ultrasound and ultrasound assisted osmotic dehydration has shown different effects on fruits and vegetables. When the high intensity acoustic energy is passing through solid material, it causes several fast and successive compressions and rarefactions with speeds that depend on the frequency applied. Thus, material is exposed to a series of exchangeable squeezing and relaxations, very like continuous squeezing and releasing of the sponge. This mechanism known as "rectified diffusion" is very important in acoustic drying and migration of water. Application of ultrasound as a pretreatment has shown great influence on reducing afterward hot air drying thereby reducing total drying time. It is also shown that pretreatment before drying facilitates better mass transfer and water diffusivity than osmotic dehydration. Quality of the product after drying is better because ultrasound pretreatment is applied at room temperature thus reducing deteriorating alterations and nutritive loss of compounds in fruits and vegetables.

In this paper, the basic theory of ultrasound has been described. In the figures, the range of sound by frequency is described, as is the amplitude of ultrasound and its effect on the material also  $\lambda$ , the wavelength and attenuation coefficient have been explained. The most common usage of power ultrasound as probe type of high intensity ultrasound set system with piezoelectric transducer have been introduced as a system for ultrasound drying. When the ultrasound wave passes through material the basic effect occurs. It is called cavitation and is divided generally in two types: stable and transient cavitation. Also, when imploding cavitation bubble causes elevated temperatures and pressures several chemical reactions can happen. In the figure one can see the visualisation of sonochemical reactions that occur around the decomposed bubble. Several reactions of decomposition, polymerisations, formation of aggregates, breaking of aggregates, bonding, breaking of bonds, formation of radicals, hydroxyl radicals etc. The main aim of this paper was to introduce the new non-thermal pre-treatment or direct treatment of ultrasound probe, or set of probes in the drying of vegetables and fruits. The basic target of the paper was to improve the knowledge of experts in the food industry and technologists in the chemical and other industries to learn of the possibility of implementing new techniques in their facilities. One can observe the modern scheme of the system for drying of materials with direct contact and also the example of the ultrasound treatment of fruits, water diffusivity in fruit and total processing time of applying ultrasound. The most important thing is to conduct the drying process in the best way to reduce treatment time, and to optimize the system. The most commonly used mathematical models for determination of drying kinetics have been pointed out. The lack of information is about energy input, and the total quality of dried fruits and vegetables and for that purpose in the future several scientific projects need to be conducted to surely claim the benefit of ultrasound accelerated drying of foodstuffs.

Faculty of Food Technology and Biotechnology,  
University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

Received July 15, 2009  
Accepted January 7, 2010