

# Acetiliranje nabubrenog krumpirovog škroba u kombinaciji s visokonaponskim električnim pražnjenjem i pulsirajućim električnim poljem

---

Kovačević, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:294386>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Nikolina Kovačević**

**ACETILIRANJE NABUBRENOG KRUMPIROVOG ŠKROBA U  
KOMBINACIJI S VISOKONAPONSKIM ELEKTRIČNIM PRAŽNENJEM I  
PULSIRAJUĆIM ELEKTRIČNIM POLJEM**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, studeni, 2020.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Zavod za prehrambene tehnologije  
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata  
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

### Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda

**Tema rada** je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 25. lipnja 2020.

**Mentor:** prof. dr. sc. *Jurislav Babić*

**Komentor:** doc. dr. sc. *Ante Lončarić*

### Acetiliranje nabubrenog krumpirovog škroba u kombinaciji s visokonaponskim električnim pražnjenjem i pulsirajućim električnim poljem

*Nikolina Kovačević, 0113139858*

**Sažetak:** U ovom diplomskom radu provedeno je modificiranje nabubrenog krumpirovog škroba uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja te njihov učinak na postupak acetiliranja škroba. Acetiliranje škroba provedeno je uz dodatak acetanhidrida (4, 6 i 8 % s. tv. škroba), a ispitane su modifikacije bez te u kombinaciji s visokonaponskim električnim pražnjenjem, odnosno pulsirajućim električnim poljem. Dobivenim modifikatima određeno je sljedeće: postotak acetiliranja i stupanj supstitucije, kapacitet bubrenja i indeks topljivosti u vodi, tekstura škrobnih gelova te termofizikalna svojstva. Provedenim istraživanjem utvrđeno je kako se kod svih modificiranih nabubrenih krumpirovih škrobova postotak acetiliranja i stupanj supstitucije povećavaju dodatkom acetanhidrida. Acetiliranjem se smanjuje temperatura želatinizacije, a povećava kapacitet bubrenja i indeks topljivosti. Čvrstoća, sila pucanja i adhezija acetiliranih nabubrenih škrobnih gelova smanjile su se acetiliranjem.

**Ključne riječi:** škrob, acetiliranje, visokonaponsko električno pražnjenje, pulsirajuće električno polje

**Rad sadrži:** 51 stranica  
17 slika  
4 tablice  
0 priloga  
56 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- |    |                                     |               |
|----|-------------------------------------|---------------|
| 1. | prof. dr. sc. <i>Drago Šubarić</i>  | predsjednik   |
| 2. | prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | član-mentor   |
| 3. | doc. dr. sc. <i>Ante Lončarić</i>   | član-komentor |
| 4. | doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i> | zamjena člana |

**Datum obrane:** 30. studenog 2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Faculty of Food Technology Osijek**  
**Department of Food Technology**  
**Subdepartment of Carbohydrate technology**  
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

### Graduate program Food Engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Technology of carbohydrates and confectionary products

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII. held on June 25, 2020.

**Mentor:** *Jurislav Babić*, PhD, prof.

**Co-mentor:** *Ante Lončarić*, PhD assistant prof.

### **Acetylation of Annealed Potato Starch in Combination with High Voltage Electric Discharge and Pulsed Electric Field**

*Nikolina Kovačević, 0113139858*

**Summary:** In this graduate thesis it was carried out modification of annealed potato starch with application of high electrical discharge and pulsed electric field and their influence on starch acetylation. Acetylation of starch was carried out with the addition of acetic anhydride (4, 6 and 8 % w/w starch), and it was examine modification without and in combination of high electrical discharge or pulsed electric field. In the obtained modified starches it was determined: percent of acetylation and degree of substitution, swelling power and index solubility in water, texture of starch gels and thermophysical properties. The study found that in all modified annealed potato starches, the percentage of acetylation and the degree of substitution are increased by the addition of acetic anhydride. Acetylation reduces the gelatinization temperature and increases the swelling capacity and solubility index. The hardness, fracturability and adhesiveness of annealed starch gels were reduced by acetylation.

**Key words:** starch, acetylation, high voltage electrical discharge, pulsed electric field

**Thesis contains:** 51 pages  
17 figures  
4 tables  
0 supplements  
56 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |   |               |
|---|---------------|
| 1. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, prof.            | chair person  |
| 2. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, prof.           | supervisor    |
| 3. <i>Ante Lončarić</i> , PhD, assistant prof.  | co-supervisor |
| 4. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assisant prof. | stand-in      |

**Defense date:** November, 30, 2020

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Jurislavu Babiću, komentoru doc. dr. sc. Anti Lončariću i doc. dr. sc. Antunu Jozinoviću na pomoći, strpljenju, znanju, savjetima i ljubaznosti tijekom izrade diplomskog rada.*

*Također hvala svim profesorima PTF-a na pomoći i prenesenom znanju tijekom studiranja.*

*Najveće hvala mojoj obitelji tati Mariju, mami Božici i sestri Martini koji su vjerovali u mene i bili podrška tijekom studiranja.*

*Od srca hvala mom dečku Tomislavu na strpljenju i riječima podrške kad god je bilo teško, mojim prijateljicama Dijani i Dariji na pomoći, podršci, ohrabrenju i druženju te što su uvijek bile uz mene.*

*Hvala mojoj cimerici Ines za nezaboravnih šest godina suživota, druženja, smijeha, izlazaka, zajedničkih učenja, podrške i ohrabrenja.*

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. ŠKROB .....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Škrobna granula.....	5
2.1.2. Amiloza .....	5
2.1.3. Amilopektin .....	6
2.1.4. Želatinizacija .....	7
2.1.5. Retrogradacija .....	8
<b>2.2. MODIFICIRANI ŠKROBOVI .....</b>	<b>9</b>
2.2.1. Škrobni esteri.....	10
2.2.2. Umreženi škrobovi.....	11
2.2.3. Škrobni acetati.....	11
<b>2.3. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNjenje – HVED .....</b>	<b>12</b>
<b>2.4. PULSIRAJUĆE ELEKTRIČNO POLJE – PEP .....</b>	<b>14</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. ZADATAK.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. MATERIJAL I METODE .....</b>	<b>18</b>
3.2.1. Acetiliranje.....	18
3.2.2. Određivanje postotka acetiliranja (% Acetiliranja) i stupnja supstitucije (DS) pripremljenih modificiranih škrobova .....	20
3.2.3. Određivanje kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) škroba.....	21
3.2.4. Određivanje teksture škrobnih gelova .....	22
3.2.5. Određivanje termofizikalnih svojstava .....	23
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1. REZULTATI .....</b>	<b>26</b>
<b>4.2. RASPRAVA .....</b>	<b>32</b>
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>37</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>41</b>

## Popis oznaka, kratica i simbola

HVED	visokonaponsko električno pražnjenje (engl. <i>high voltage electrical discharge</i> )
PEP	pulsirajuće električno polje (engl. <i>pulsed electrical field</i> )
KB	kapacitet bubrenja
IT	indeks topljivosti
DS	stupanj supstitucije

## **1. UVOD**



Škrob je glavni rezervni polisaharid biljaka te je drugi najzastupljeniji ugljikohidrat u prirodi nakon celuloze. Nalazi se u različitim biljnim izvorima kao što su sjemenke, stabljika, korijen (Alcázar-Alay i Meireles, 2015.). Izgrađen je od jedinica glukoze povezanih u dva polimerna lanca: amilozu i amilopektin (BeMiller i Whistler, 1996.). Amiloza i amilopektin slažu se radijalno u škrobnu granulu, a oblik i veličina granule ovise o botaničkom podrijetlu škroba (BeMiller i Whistler, 2009.). Zastupljenost škroba u žitaricama je 40-90 %, u gomolju 65-85 %, u korijenju 30-70 %, a u mahunarkama 25-50 % (Alcázar-Alay i Meireles, 2015.).

Industrijski se škrob proizvodi izoliranjem iz biljnih materijala: kukuruza, tapioke, pšenice, krumpira i riže. Nativni škrob koji se dobije izoliranjem ima ograničenja u svojstvima te zbog toga i ograničenu primjenu u industriji. Ograničenja su vezana uz želatinizaciju, retrogradaciju, stabilnost tijekom miješanja pri visokim temperaturama te se zbog toga provodi modificiranje škroba. Postupci modifikacije mogu biti fizikalni, kemijski, enzimski ili njihova kombinacija (BeMiller i Whistler, 2009.). Modificiranjem se uz željena svojstva škroba dobiva i ekonomski isplativa zamjena za hidrokoloide, mogućnost primjene škroba u proizvodnji biorazgradive ambalaže, mogućnost primjene škroba kao nosača aktivnih tvari u farmaceutskoj industriji te se utječe i na probavljivost škroba (Šubarić i sur., 2012.).

U novije vrijeme predmet istraživanja postale su netermičke metode modifikacije: visokonaponsko električno pražnjenje i pulsirajuće električno polje. Proizvodnja ultraljubičastog svjetla i udarajući valovi neki su od procesa koje uzrokuje visokonaponsko električno pražnjenje (Chen i sur., 2009.). Pulsirajuće električno polje na hrani smještenoj između dvije elektrode primjenjuje pulseve visokog napona. Netermičke metode doprinose očuvanju kakvoće proizvoda (Lovrić, 2003.).

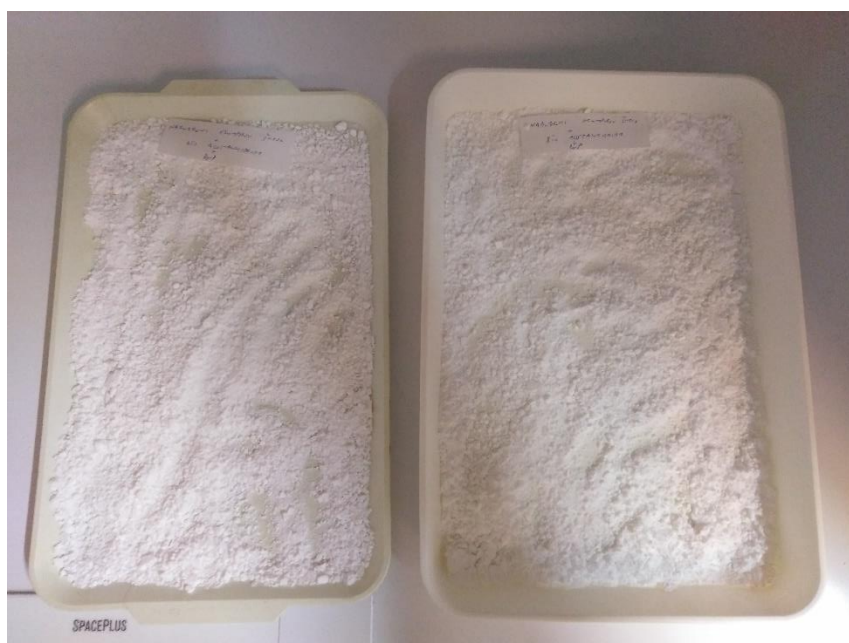
Cilj ovog diplomskog rada bio je provesti modificiranje nabubrenog krumpirovog škroba uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja te ispitati njihov učinak na postupak acetiliranja škroba.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. ŠKROB

Škrob je polisaharid opće formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , izgrađen od ugljika, vodika i kisika (Babić, 2007.). Nastaje fotosintezom biljaka (u kloroplastima) tijekom osvjetljenja. Glukoza je primarni proizvod fotosinteze koji se kondenzira u netopljivi škrob kako se osmotski tlak u stanici ne bi povećao. Škrob se postepeno razgrađuje i transportira u druga tkiva, tijekom noći dok nema osvjetljenja. U amiloplastima se izgrađuju zrnca rezervnog škroba. Tijekom klijanja sjemenke, gomolja te tijekom zrenja voća taj škrob se razgrađuje, a nastali produkti se koriste kao izvor energije i ugljika. On je ujedno i glavni izvor energije i ugljikohidrata u ljudskoj prehrani (Eliasson, 2004).

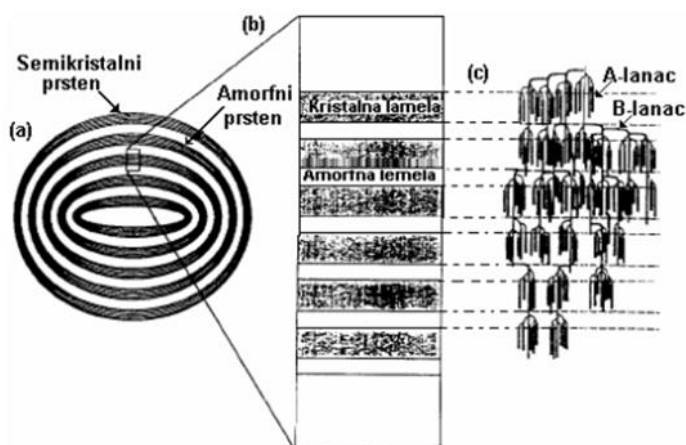
Škrob (**Slika 1**) je fini bijeli prah, neutralan, bez mirisa, okusa po brašnu i netopljiv u hladnoj vodi. Osnovne sirovine za njegovu proizvodnju su: kukuruz, krumpir, tapioka, pšenica i riža. Kao ugljikohidrat škrob ima veliku primjenu kao sirovina u različitim industrijama (prehrambena, farmaceutska, tekstilna,...). Najznačajnija primjena je u prehrambenoj industriji, gdje se škrob i proizvodi na bazi škroba koriste u svrhu postizanja određenih svojstava proizvoda: ugušćivanja, stabilizacije koloidnih sustava, kao sredstvo za želiranje, za vezanje vode i dr. (Babić, 2007.).



**Slika 1** Škrob

### 2.1.1. Škrobna granula

Škrobna granula (**Slika 2**) građena je od polisaharida amiloze i amilopektina. Polisaharidi amiloza i amilopektin sastoje se od  $\alpha$ -D glukoze. Amiloza je linearni polisaharid te su u njoj molekule  $\alpha$ -D glukoze povezane  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 glikozidnim vezama, a amilopektin je razgranata molekula u kojoj su molekule povezane  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) i  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) glikozidnim vezama. Škrobna granula osim amiloze i amilopektina može sadržavati proteine, minerale i lipide (Tester i sur., 2004.). Oblik i veličina granule te udio amiloze i amilopektina ovise o botaničkom podrijetlu škroba (Svihus i sur., 2005). Veličina granule je u rasponu od 1 do 100  $\mu$ m (Philips i Williams, 2000.), a u krumpiru se granule najčešće nalaze u ovalnom i sfernom obliku (Zihua i Jay-lin, 2007.).



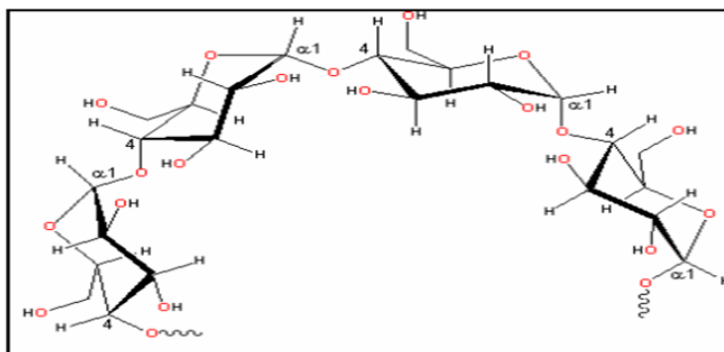
**Slika 2** Struktura škrobne granule: (a) – koncentrični prstenovi koji izgrađuju škrobnu granulu, svaki prsten sadrži kristalne i amorfne lamele; (b) – amorfne i kristalne lamele; (c) – položaj lanaca molekule amilopektina u granuli (Babić, 2007.)

### 2.1.2. Amiloza

Amiloza je gotovo ravnolančana molekula, kao što se može vidjeti na **Slici 3**, u kojoj su jedinice glukoze povezane  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidnom vezom. Škrobovi sadrže i mali udio molekula amiloze u kojima su jedinice glukoze povezane  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) glikozidnom vezom na mjestima grananja (Eliasson, 2004.). Razgranate molekule sadrže 5-20 bočnih lanaca po molekuli te su veće od ravnolančanih (BeMiller i Whistler, 2009.). Stupanj grananja ovisi o molekularnoj masi te raste s njenim povećanjem. Hidrofobna unutrašnjost molekule amiloze omogućava stvaranje

kompleksa s jodom. Kompleks amiloze i joda je plave boje te se koristi za dokazivanje škroba u namirnicama (Walter, 1998.).

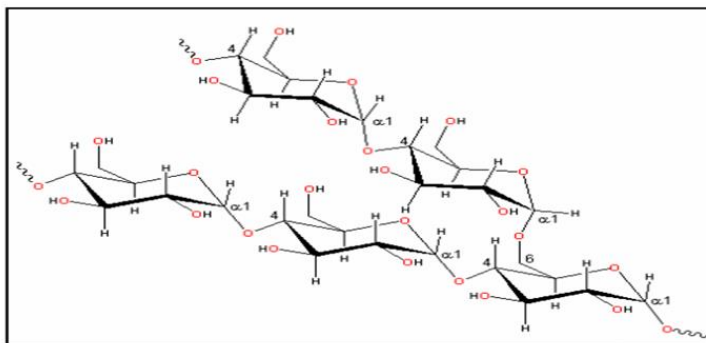
Otopljene molekule amiloze pri višim koncentracijama formiraju gel dok pri nižim teže kristalizaciji (retrogradaciji). Na retrogradaciju amiloze utječe i stupanj polimerizacije, molekule koje imaju stupanj polimerizacije 80 imaju najvišu tendenciju retrogradacije, a one nižeg i višeg stupnja polimerizacije su stabilnije. Stupanj polimerizacije slično utječe i na topljivost molekula, one sa stupnjem polimerizacije od 80 do 100 su teško topljive, a topljivost se povećava povećanjem ili sniženjem stupnja polimerizacije (Walter, 1998.).



**Slika 3** Struktura molekule amiloze (Babić, 2007.)

### 2.1.3. Amilopektin

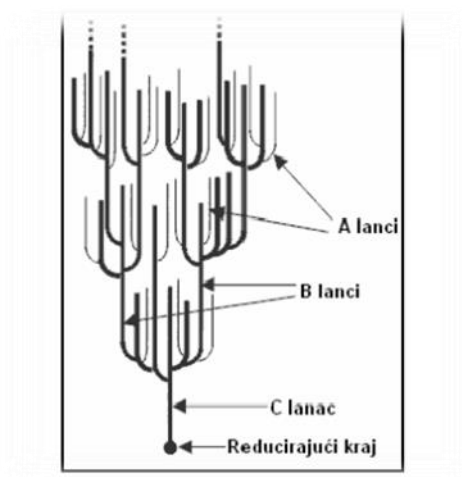
Amilopektin je razgranata molekula u kojoj su jedinice glukoze povezane  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidnom vezom u ravni lanac te na mjestima grananja  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) glikozidnom vezom (Buleon i sur., 1998.). **Slika 4** prikazuje strukturu molekule amilopektina. Stupanj polimerizacije molekule amilopektina je oko 2 milijuna, a molekula se sastoji od lanaca različite duljine i stupnjeva polimerizacije (BeMiller i Whistler, 2009.).



**Slika 4** Struktura molekule amilopektina (Babić, 2007.)

Na **Slici 5** prikazana su tri tipa lanaca koji izgrađuju amilopektin:

- A-lanci – ravnolančani dio u kojem su molekule glukoze povezane  $\alpha$ -(1→4) glikozidnim vezama;
- B-lanci – imaju na sebi jedan ili više A-lanaca, molekule glukoze povezane  $\alpha$ -(1→4) i  $\alpha$ -(1→6) glikozidnim vezama;
- C-lanci – sadrže reducirajući kraj molekule (Oates, 1997.).



**Slika 5** Tipovi lanaca kod molekule amilopektina (Babić, 2007.)

Razgranata struktura onemogućuje amilopektinu stvaranje stabilnog kompleksa s jodom, tj. zbog kratkih bočnih lanaca veže samo manju količinu joda, a kompleks amilopektin-jod je crveno-smeđe obojen (BeMiller i Whistler, 1996.).

#### 2.1.4. Želatinizacija

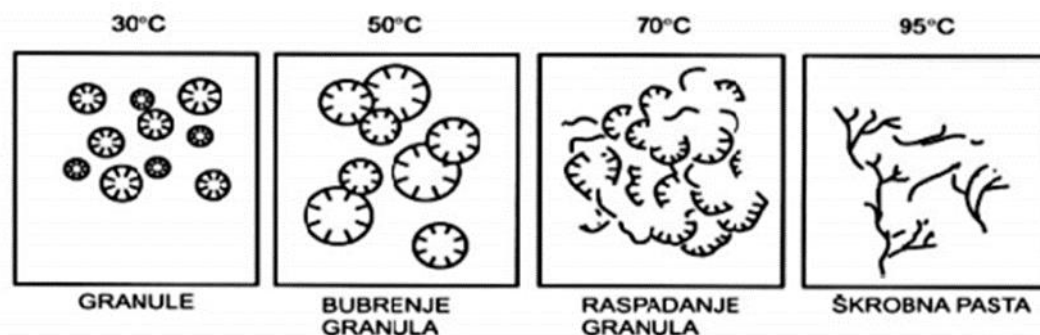
Želatinizacija škroba (**Slika 6**) je proces otapanja koji prolaze škrobne granule kada se u prisustvu vode podvrgnu povišenoj temperaturi (Sopade i sur., 2004.). Škrobne granule u vodi zagrijavanjem povećavaju svoj volumen, a kada škrob dosegne temperaturu između 60 i 70 °C dolazi do raskidanja veza u kristalnom području i razaranja strukture granula (Douglas i sur., 1996.).

Otapanjem škrobnih granula povećava se viskoznost, pri čemu nastaje pasta. Pastu čine otopljeni amiloza i/ili amilopektin te neotopljeni dijelovi granula. Snažnim miješanjem pri

visokim temperaturama i uz dovoljnu količinu vode može se postići potpuno otapanje svih dijelova granula. Hlađenjem paste dolazi do dodatnog povećanja viskoznosti i nastajanja gela (Denyer i sur., 2001.).

Želatinizacija se odvija u određenom temperaturnom rasponu koji ovisi o vrsti škroba i količini vode. Škrobovi koji sadrže veći udio amiloze (preko 50 %) želatiniziraju pri višim temperaturama i daju pastu veće viskoznosti te imaju veću tendenciju retrogradacije (Denyer i sur., 2001.).

Svojstva želatinizacije i topljivosti ovise o molekularnoj strukturi amilopektina, sastavu škroba (omjer amiloze i amilopektina), stupnju kristaličnosti i veličini granule te sadržaju ostalih tvari u granuli (lipida, proteina i minerala). Želatinizacija će se odvijati pri višim temperaturama što je veći stupanj kristaličnosti te udio amilopektina i lipida (Singh i Singh, 2003.).



Slika 6 Želatinizacija škroba (Jonhed, 2006.)

### 2.1.5. Retrogradacija

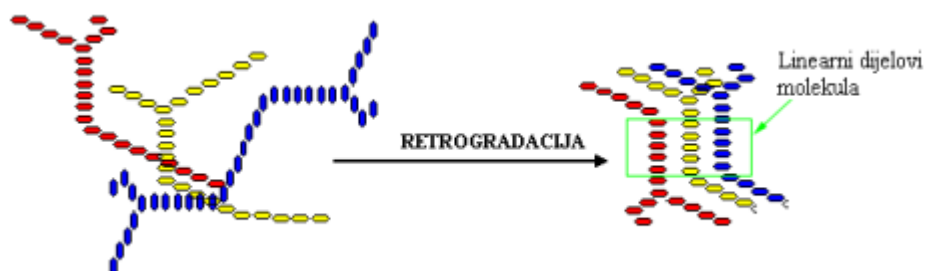
Hlađenjem želatiniziranog škroba dolazi do procesa retrogradacije (**Slika 7**) u kojem se molekule rekristaliziraju. Molekule amiloze povezuju se u strukturu dvostruke uzvojnice, dok se molekule amilopektina međusobno povezuju pomoću kratkih vanjskih lanaca. Molekule amilopektina slabije rekristaliziraju zbog razgranate strukture (Singh i sur., 2003.).

Čimbenici koji utječu na retrogradaciju su: priroda škroba, koncentracija škroba u otopini, temperatura želatinizacije, pH, uvjeti skladištenja te prisustvo drugih tvari (lipida, elektrolita, šećera) (Walter, 1998.).

Retrogradacija škroba je kinetički kontroliran proces, stoga promjena vremena, temperature i sadržaja vode može dovesti do nastajanja različitih krajnjih produkata (Liu i Thompson, 1998.).

Posljedice retrogradacije škroba:

- porast viskoznosti,
- pojava neprozirnosti i mutnoće,
- stvaranje gela,
- taloženje netopljivih dijelova škroba,
- sinereza (Babić, 2011.).



**Slika 7** Proces retrogradacije molekula škroba (Babić i sur., 2011.)

## 2.2. MODIFICIRANI ŠKROBOVI

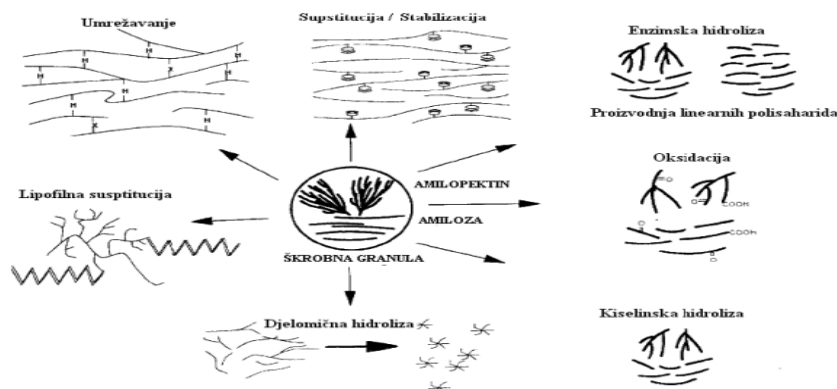
Nativni škrob je lako dostupan i ekonomičan, no ograničenja u njegovim funkcionalnim svojstvima čine ga neprikladnim za većinu zahtjeva u prehrambenoj i drugim industrijama (BeMiller i Whistler, 2009.). Retrogradacija, nestabilnost u kiselim uvjetima, mala stabilnost pri visokim temperaturama te problemi vezani uz želatinizaciju neki su od ograničenja (Ljubić Herceg i sur., 2010.; Babić i sur., 2013.). Kako bi se poboljšala svojstva nativnog škroba provode se kemijski, fizikalni i enzimski postupci modifikacije kao i njihove kombinacije (Thirumdas i sur., 2017.). Na **Slici 8** može se vidjeti proces modifikacije škroba.

Kemijska modifikacija podrazumijeva uvođenje funkcionalnih skupina u molekule škroba i uzrokuje značajne promjene u ponašanju škroba, sposobnosti želatinizacije, retrogradacije i svojstvima paste (Alcázar-Alay i Meireles, 2015.). U kemijske postupke modifikacije škroba ubrajaju se: esterifikacija, eterifikacija, kationizacija, oksidacija, umrežavanje te kombinacije navedenih postupaka (Šubarić i sur., 2012.), a u fizikalne: preželatinizacija, ekstruzija, suho zagrijavanje, bubrenje i tretman vlažnom toplinom (Ačkar, 2010.). Kemijski postupci modifikacije škroba imaju veliki učinak, ali nedostaci su im cijena kemikalija, kemijskih rezidua i zbrinjavanje otpada. Suvremene metode modifikacije škroba su nekonvencionalne fizikalne



metode koje su brze, ekološki prihvatljive i ne stvaraju štetne produkte (Thirumdas i sur., 2017.).

Modificirani škrob podrazumijeva škrob kojemu je izmijenjena kemijska struktura D-glukoznih jedinica, a modificiranjem se postižu željena svojstva kao što su: sniženje retrogradacije i sinereze, povećanje kapaciteta vezanja vode kod niskih temperatura, povećanje hidrofилnog karaktera i dr. (Whistler i sur., 1984.).



**Slika 8** Proces modifikacije škroba (Babić, 2007.)

### 2.2.1. Škrobni esteri

Zamjenom hidroksilne skupine škroba esterskom vezom nastaju škrobni esteri. Stupanj supstitucije (DS) označava količinu supstituiranih skupina u škrobnom lancu, a definira se kao broj mola supstituenata po molu anhidroglukozne jedinice. Maksimalni stupanj supstitucije iznosi 3,0 jer se na svakoj glukoznoj jedinici mogu supstituirati maksimalno tri –OH skupine (Cui, 2005.).

Stupanj supstitucije ovisi o vrsti reagensa koji se koristi, njegovoj koncentraciji te katalizatoru i vremenu trajanja reakcije. Esterifikacija kod škroba oslabljuje unutarnje međumolekulske veze koje granulu škroba drže zajedno te na taj način mijenja veličinu i oblik granula i druga funkcionalna svojstva škroba (Ačkar i sur., 2015.).

Za pripravu organskih i anorganskih škrobnih monoestera koji su namijenjeni za upotrebu u prehrambenoj industriji dozvoljena je upotreba acetanhidrida, vinil-acetata, sukcinanhidrida, okt-1-enilsukcinanhidrida i natrijevog tripolifosfata (Cui, 2005.). Esterifikacija škroba najčešće se vrši u kombinaciji s umrežavanjem kako bi se dobili modificirani škrobovi sa što boljim funkcionalnim svojstvima (Babić, 2007.).

### 2.2.2. Umreženi škrobovi

Hidroksilne skupine škroba na primarnom C-6 i sekundarnim C-2 i C-3 atomima mogu reagirati s multifunkcionalnim reagensima stvarajući umrežene škrobove. Umrežavanje se provodi kako bi se dobio škrob nižeg kapaciteta bubrenja te ograničila želatinizacija škroba tijekom zagrijavanja (Ačkar, 2010.).

Smatra se kako umrežavanje škroba utječe na viskoznost paste preko dva osnovna mehanizma suprotnog djelovanja. Umrežavanjem se smanjuje gubitak topljivih tvari iz granule te se učvršćuje sama granula što uzrokuje povećanje viskoznosti. Istovremeno se ograničava bubrenje granule i smanjuje njihov volumni udio u vodenoj fazi, a to djeluje na smanjenje viskoznosti paste (Cui, 2005.).

Umreženi škrobovi upotrebljavaju se kada je potrebna stabilna, visoko viskozna pasta pri visokoj temperaturi ili niskom pH. Pri niskim vrijednostima pH u preljevima za salate osiguravaju stabilnost, a tijekom konzerviranja hrane nisku početnu viskoznost i brz prijenos topline potreban za brzu sterilizaciju (BeMiller i Whistler, 1996.).

### 2.2.3. Škrobni acetati

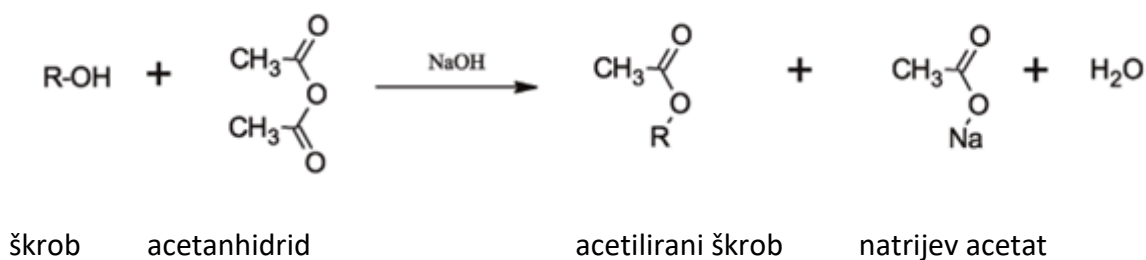
Komercijalni način proizvodnje acetiliranih škrobova niskog stupnja supstitucije je acetiliranjem škroba u vodenoj suspenziji pri alkalnim uvjetima. Škrob u alkalnim uvjetima najprije reagira sa lužinom stvarajući alkalni kompleks koji u reakciji s anhidridom daje škrobni ester uz oslobađanje karboksilata i vode. Sporedne reakcije koje se odvijaju tijekom acetiliranja su deacetiliranje škroba i nastajanje natrijevog acetata (Ačkar, 2010.).

Reagensi koji se koriste za proizvodnju škrobnih acetata su: octena kiselina, acetanhidrid, vinil acetat, N-acetilimidazol, acetil fosfat i N-acetil-N'-metilimidazol-klorid. Kako bi se ubrzala reakcija acetiliranja škroba koriste se katalizatori: sumporna kiselina, piridin i vodikov peroksid u alkalnim uvjetima (Whistler i sur., 1984.). Acetanhidrid u kombinaciji sa kiselim katalizatorima (sumporna kiselina) uzrokuje značajnu degradaciju škroba. Često se za acetiliranje škroba koristi kombinacija acetanhidrida i piridina jer se njome postiže visoki DS s minimalnom degradacijom, a kombinacija acetanhidrida, vodikovog peroksida i soli željeza

snižava temperaturu želatinizacije škroba ne uzrokujući značajnu degradaciju (Chen i sur., 2002.).

Fizikalno-kemijska svojstva acetiliranih škrobova ovise o: kemijskoj strukturi škroba, DS i rasporedu supstituiranih acetatnih skupina na škrobnim molekulama. Umrežavanje ili oksidacija mogu se primijeniti u kombinaciji s acetiliranjem (Chen i sur., 2002.).

Upotreba škrobnih acetata je široko rasprostranjena u proizvodnji hrane, osobito za postizanje odgovarajuće teksture i stabilnosti prehrambenih proizvoda (Saartrat i sur., 2005.). Kao dodaci u prehrambenoj industriji upotrebljavaju se acetilirani škrobovi s niskim stupnjem supstitucije (0,5 – 2,5 %) zbog karakterističnih fizikalno-kemijskih svojstava: niže temperature želatinizacije, visoke topljivosti, stabilnosti prilikom kuhanja i skladištenja (Liu i sur., 1999., Wang i Wang, 2002.). Škrobni acetati primjenjuju se i u pekarskim proizvodima, mesnim prerađevinama, umacima, preljevima za salate, dječjoj hrani i dr.



Slika 9 Acetiliranje škroba (Web 1)

### 2.3. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNENJE – HVED

Visokonaponsko električno pražnjenje (engl. *High voltage electrical discharge* – HVED) predstavlja netoplinsku metodu koja nalazi široku primjenu u prehrambenoj industriji. Jedna od značajnijih karakteristika HVED-a je provedba pri niskim temperaturama, a to je čini prikladnom za ekstrakciju termodegradibilnih bioaktivnih komponenti. Primjenjuje se u cilju očuvanja mikrobiološke sigurnosti hrane i produljenja roka trajanja te također za inaktivaciju mikroorganizama i enzima, uklanjanje toksina iz hrane, dezinfekciju vode i sterilizaciju ambalaže (Grgić, 2019.).

Princip rada HVED-a temelji se na fenomenu električnog izboja u otopini. Električni izboj u vodi izaziva oštećene strukture stanica i fragmentaciju čestica čime je omogućena brža i bolja ekstrakcija komponenata unutar stanica (Rajha i sur., 2015.). Prema Boussettau i sur. (2014.)

pojava električnog izboja dovodi do: intenzivnog miješanja, tekućinske turbulencije, stvaranja vodikovog peroksida, pojave emisije UV svjetla visokog intenziteta, proizvodnje kavitacijskih mjehurića i udarnih valova. Prethodno navedene pojave su sekundarni fenomeni koji omogućuju lakšu ekstrakciju biljnog materijala.

Prije tretiranja HVED-om vodenoj otopini se mjeri vodljivost. Najvažniji parametri tijekom njegova korištenja su količina unesene energije i vrijeme trajanja procesa. HVED uređaj koji se može vidjeti na **Slici 10** sastoji se od generatora (proizvodi visokonaponske impulse), komore za tretman s dvije elektrode (jedna je uzemljena, a druga spojena na generator visokog napona), kondenzatora (mjesto pohranjivanja energije), prekidača visokog napona i upravljačke jedinice kojom se kontroliraju: vrijeme trajanja procesa, frekvencija pulsa i brzina miješanja. Razmak i visina između elektroda tijekom procesa mogu se podešavati, a visokonaponska elektroda je izrađena od nehrđajućeg čelika (Barišić i sur., 2020.).

Između dvije elektrode u ionskim otopinama, prilikom visokonaponskog električnog pražnjenja, dolazi do električnog pražnjenja, a kao posljedica stvara se plazma. Sudari čestica u otopini dovođenjem električne energije se dodatno povećavaju. Električna struja nastaje zbog razlike potencijala, usmjerenim gibanjem nosioca električnog polja. Nosioci naboja u plinovima i elektrolitima su elektroni te pozitivni i negativni ioni (Komen, 2018.). Niz fizikalnih i kemijskih promjena događa se tijekom električnog pražnjenja u otopini. Neke od fizikalnih promjena su: UV radijacija, snažno električno polje i stvaranje udarnih valova. Kemijske promjene događaju se zbog kemijskih reakcija u kojima nastaju reaktivne tvari. Ekscitacijom i ionizacijom nastaju hidroksilni vodikovi i kisikovi radikali, ozon i vodikov peroksid (Kirkpatrick i Locke, 2005.).



**Slika 10** Uređaj za visokonaponsko električno pražnjenje

## 2.4. PULSIRAJUĆE ELEKTRIČNO POLJE – PEP

Procesiranje hrane pulsirajućim električnim poljem (engl. *Pulsed Electric Field – PEP*) temelji se na primjeni vrlo brzih električnih impulsa koji traju do 100  $\mu$ s pod visokim naponom polja (20 do 50 kV/cm) uz umjerenu temperaturu. Tretiranje PEP-om može biti alternativa uobičajenim termičkim procesima jer djeluje na mikroorganizme i neke enzime te na taj način zadržava svježinu proizvoda. Zbog strujnih impulsa stvara se određena toplina tijekom procesa, ali je porast temperature minimalan i ne može se govoriti o toplinskoj obradi hrane. Učinak tretmana PEP-om ovisi o intenzitetu električnog polja, temperaturi namirnice i vremenu obrade (Jeličić i sur., 2012.).

Pulsirajuće električno polje je postupak kod kojega se proizvod tretira određenim brojem kratkotrajnih električnih pulseva. Pulsevi su površinski valovi i snažniji su od sinusoidnih valova. Tretiranje prehrambenog matriksa PEP-om prije klasične ekstrakcije poboljšava iskorištenje vrijednih spojeva koji se nalaze unutar stanice (Vorobiev i Lebovka, 2011.). Pulsevi visokog napona imaju mogućnost elektroporacije tj. destabilizacije lipidno-proteinskog sloja stanične stjenke (Teissie i sur., 2005.). Lipidno-proteinski sloj postane propustan za molekule te dolazi do bubrenja i pucanja stanične stjenke (Grbeš, 2017.). Ovisno o intenzitetu napona pulseva elektroporacija može biti reverzibilna ili ireverzibilna, a ireverzibilna poboljšava ekstrakciju (Puértolas i sur., 2012.). Elektroporacija PEP-om ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tretiranog matriksa (vodljivost) i o svojstvima stanica koje čine matriks (veličina, oblik, vrsta membrane) (Vorobiev i Lebovka, 2011.).

Uređaj za tretiranje hrane PEP-om (**Slika 11**) bazira se na punjenju kondenzatora izvorom istosmjerne struje koji se nakon toga prazne u obliku pulseva (napona <50 kV i struje <1 kA) i komore za obradu gdje se pulsevi ispuštaju. Jedna elektroda u komori za tretiranje mora biti spojena na uzemljenje, a druga na visoki napon. Preporučeni materijali za izradu elektroda su nehrđajući čelik, grafit ili titanij. Uslijed razlike potencijala između elektroda nastaje električno polje. Proizvod je smješten između elektroda. Vodljivost proizvoda, raspored elektroda te karakteristike električnog pulsa utječu na električno polje (Heinz i sur., 2001.). Jačina električnog polja ispod 1 kV/cm smatra se umjerenim električnim poljem, a iznad 1 kV/cm električnim poljem visokog intenziteta (Asavasanti i sur., 2010.).

Parametri koji definiraju PEP su: električno polje, trajanje pulsa, frekvencija, primijenjeno vrijeme tretiranja (broj primijenjenih pulsa pomnožen sa njegovom širinom odnosno trajanjem), oblik pulsa (kvadratni ili eksponencijalni raspad, unipolarni ili bipolarni) i specifični unos energije tretmanom (Puértolas i sur., 2012.). PEP danas pronalazi sve veću primjenu u prehrambenoj industriji, a može se uključiti i kao korak u procesima ekstrakcije, sušenja zrakom, dehidracije osmozom i dr. (Vorobiev i Lebovka, 2011.).



**Slika 11** Uređaj za tretiranje hrane pulsirajućim električnim poljem



### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**



### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je eksperimentalno istražiti utjecaj visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja kao suvremenih netermičkih metoda za modifikaciju nabubrenog krumpirovog škroba te njihov učinak na acetiliranje škroba. Na nabubrenom i modificiranim škrobovima provedene su sljedeće analize: određivanje postotka acetiliranja i stupnja supstitucije, kapacitet bubrenja i indeks topljivosti u vodi, tekstura škrobnih gelova te termofizikalna svojstva.

### 3.2. MATERIJAL I METODE

#### 3.2.1. Acetiliranje

Pribor:

- pH metar,
- magnetska miješalica i mješač,
- bireta,
- čaša,
- Büchnerov lijevak.

Kemikalije:

- NaOH (1 mol/L),
- HCl (2 mol/L),
- acetanhidrid.

#### Klasični postupak acetiliranja

Priredi se škrobna suspenzija dodatkom 100 g (suhe tvari) škroba u 225 mL destilirane vode. Prije dodavanja kemikalija suspenzija se miješa 30 minuta na magnetskoj miješalici radi homogenizacije. Također, tijekom modifikacije suspenzija se konstantno miješa. Nakon homogenizacije, pH suspenzije se podesi na 8,0 dodatkom NaOH (1 mol/L) te se kap po kap dodaje acetanhidrid (4, 6 ili 8 %) uz istodobno održavanje pH vrijednosti u granicama od 8,0 – 8,5 dodavanjem NaOH (1 mol/L). Nakon što se doda sva količina acetanhidrida, reakcijska smjesa se miješala još 10 minuta. Ukupno vrijeme reakcije kod svih uzoraka je oko  $35 \pm 2$  min. Nakon 10 minuta miješanja modificiranje se zaustavlja sniženjem pH smjese na 4,5 dodatkom otopine HCl (2 mol/L). Nakon završetka modifikacije škroba, škrobna suspenzija se filtrira na

Büchnerovom lijevku pomoću vakuum sisaljke. Modificirani škrob se na Büchnerovom lijevku ispiru s 1 L destilirane vode. Tako pripravljeni modificirani škrobovi suše se na sobnoj temperaturi.

#### **HVED postupak**

Postupak se provodi na isti način sve dok se ne doda sva količina acetanhidrida. Nakon toga uzorak se postavi u uređaj za visokonaponsko električno pražnjenje (HVED) i uz miješanje na magnetskoj miješalici tretira pri sljedećim uvjetima:

- razmak između igle i pločice:  $d = 1 \text{ cm}$ ,
- energija jednog pulsa:  $E_p = 0,15 \text{ J}$
- snaga električnog polja:  $E = 15 \text{ kV/cm}$
- frekvencija:  $f = 50 \text{ Hz}$
- trajanje:  $t = 10 \text{ min}$

Nakon završetka postupak se nastavlja kao u klasičnom procesu acetiliranja.

#### **PEP postupak**

Postupak se provodi na isti način sve dok se ne doda sva količina acetanhidrida. Nakon toga uzorak se postavi u uređaj za pulsirajuće električno polje (PEP) i uz miješanje na magnetskoj miješalici se tretira pri sljedećim uvjetima:

- energija jednog pulsa  $E_p = 4,08 \text{ J}$
- broj pulseva  $n = 555$
- trajanje jednog pulsa  $t_p \approx 139,18 \text{ } \mu\text{s}$
- napon  $U = 7 \text{ kV}$
- snaga električnog polja  $E = 1,75 \text{ kV/m}$
- vrijeme trajanja tretiranja  $t \approx 10 \text{ min}$

Nakon završetka postupak se nastavlja u klasičnom procesu acetiliranja.

### 3.2.2. Određivanje postotka acetiliranja (% Acetiliranja) i stupnja supstitucije (DS) pripremljenih modificiranih škrobova

*Pribor:*

- vaga,
- Erlenmayerova tikvica,
- magnetna miješalica.

*Kemikalije:*

- fenolftalein,
- NaOH (0,1 mol/L),
- NaOH (0,45 mol/L),
- HCl (0,45 mol/L).

*Postupak*

Odvažuje se 5 g suhe tvari škroba u Erlenmayerovu tikvicu, doda se 50 mL vode i suspenzija se dobro promiješa. Zatim se doda nekoliko kapi indikatora fenolftaleina i titrira sa NaOH (0,1 mol/L) do nastanka stalne ružičaste boje. Nakon toga, doda se 25 mL NaOH (0,45 mol/L). Tikvica se zatvori gumenim čepom, a zatim se smjesa miješa na magnetskoj miješalici jedan sat te potom titrira s HCl (0,45 mol/L) do nestanka ružičaste boje. Zabilježi se volumen utrošenog HCl (0,45 mol/L) za titraciju (s). Za svaki modificirani škrob rade se tri probe.

*Slijepa proba*

Postupak se provodi isto kao za modificirane škrobove, ali s nabubrenim škrobom. Zabilježen je volumen utrošenog 0,45 mol/L HCl za titraciju slijepa probe (b).

*Postotak acetiliranja*, računao se prema formuli **(1)**:

$$\% \text{ Acetiliranja} = \frac{[(b-s) \times N \times 0,043 \times 100]}{w} \quad (1)$$

- b – mL 0,45 mol/L HCl utrošenog za titriranje slijepa probe,
- s – mL 0,45 mol/L HCl utrošenog za titriranje uzoraka,
- N – koncentracija HCl za titraciju (0,45 mol/L),
- w – masa suhe tvari odvagane škroba za analizu [g].

Stupanj supstitucije (DS) se računa prema formuli **(2)**:

$$DS = \frac{(162 \times \% \text{Acetiliranja})}{[4300 - (14 \times \% \text{Acetiliranja})]} \quad (2)$$

### 3.2.3. Određivanje kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) škroba

Pribor:

- vaga,
- Erlenmayerova tikvica,
- centrifuga,
- vodena kupelj s tresilicom,
- sušionik.

Postupak

Nabubreni ili modificirani škrobovi važu se u kivete za centrifugiranje od 50 mL s konusnim dnom kako bi se pripravila 1,0 %-tna suspenzija (25 g suspenzije). Kivete se poklope čepom i dobro promiješaju te se suspenzija potom zagrijava na temperaturama od 55, 65 i 75 °C, u trajanju od 30 minuta u vodenoj kupelji s tresilicom (150 rpm) uz povremeno miješanje ručno kako bi se uzorak homogenizirao. Želatinizirani škrob se potom što prije ohladi u vodi s ledom na sobnu temperaturu te se centrifugira pri 4000 rpm u trajanju od 15 minuta. Nakon završetka centrifugiranja, supernatant se dekantira u prethodno osušene i izvagane aluminijske posudice za sušenje te suši pri 105 °C do konstantne mase. Na osnovu izvagane mase gela i određene suhe tvari u supernatantu kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti (IT) izračunaju se prema formulama **(3)** i **(4)**:

$$KB = \frac{W_G}{W_S} [\text{g/g}] \quad (3)$$

- $W_G$  – masa gela [g],
- $W_S$  – masa suhe tvari škroba korištena za analizu [g].

$$IT = \left( \frac{W_{SS}}{W_S} \right) \times 100 [\%] \quad (4)$$

- $W_{SS}$  – masa suhe tvari u supernatantu [g],
- $W_S$  – masa suhe tvari škroba korištena za analizu [g].

### 3.2.4. Određivanje teksture škrobnih gelova

Za određivanje teksturalnih svojstava uzoraka koristi se uređaj TA-XT Plus, Stablemicrosystem, Velika Britanija (Slika 12).



Slika 12 Uređaj Texture analyzer TA-XT plus.

Od nabubrenih i modificiranih škrobova prirede se 8 %-tne suspenzije (30 g suspenzije). Suspenzije se potom zagrijavaju na temperaturi od 95 °C u trajanju od 30 minuta u vodenoj kupelji uz konstantno miješanje. Želatinizirani škrob se hladi na sobnu temperaturu, važe te se dodaje eventualno isparena voda. Nakon toga smjesa se dobro homogenizira. Tako priređen gel prenosi se u plastične posude sljedećih dimenzija: promjer = 35 mm; visina = 50 mm. U svaku posudicu važe se 25 g gela. Tekstura gelova mjeri se nakon 24 sata. Uzorak se analizira nakon 24 sata kako bi se uklonili mjehurići zraka uklopljeni tijekom pripreme gelova.

Postupak analiza strukture gela provodi se pomoću cilindričnog nastavka dimenzija:

promjer = 20 mm; visina = 30 mm.

Metoda mjerenja:

- brzina prije mjerenja – 3 mm/s,
- brzina mjerenja (tijekom penetracije) – 2 mm/s,
- brzina nakon mjerenja – 10 mm/s.

Dubina penetracije mjernog tijela tijekom mjerenja je 20 mm, a sila mjerenja 1 g.

### 3.2.5. Određivanje termofizikalnih svojstava

Za određivanje termofizikalnih svojstava uzoraka koristi se diferencijalni motridbeni kalorimeter (DMK) Mettler-Toledo DSC model 822e, a mjerenja se provode u atmosferi dušika čistoće 5.0 (Linde). Rezultati se prikazuju i obrađuju «STARe» softvera. Kontrola ili provjera (tzv. *check*) pouzdanosti instrumenta (modula), koja određuje razliku izmjerene i određene referentne vrijednosti temperature ili toplinskog toka ispitivanog referentnog materijala provodi se sa indijem. Hlađenje se provodi sa tekućim dušikom (kontejner od 100 L, Messer, Frankfurt).

#### *Priprema uzoraka i mjerenje termofizikalnih svojstava (želatinizacije i retrogradacije)*

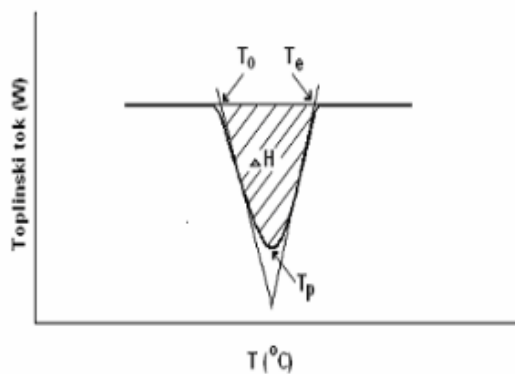
Za mjerenje termofizikalnih svojstava (želatinizacije i retrogradacije) važe se između 10 do 20 mg uzorka. Nabubreni ili modificirani škrobovi važu se u standardnu aluminijsku posudu (40  $\mu$ L), a nakon toga se mikrošpicom dodaje destilirana voda kako bi se pripravila suspenzija sa određenim udjelom vode i škroba:

1. Za kontrolne uzorke dodaje se destilirana voda kako bi se pripravile suspenzije koje sadrže 30 % s. tv. nabubrenog škroba.
2. Za mjerenje termofizikalnih svojstava pripremljenih modificiranih škrobova dodavala se destilirana vode kako bi se pripravile suspenzije koje sadrže 30 % s. tv. modificiranog škroba.

Posudica sa uzorkom se nakon vaganja hermetički zatvori i ostavi 24 sata na sobnoj temperaturi, kako bi se uzorak uravnotežio prije mjerenja DMK instrumentom. Kod mjerenja svojstava želatinizacije uzorci se podvrgavaju temperaturnom programu zagrijavanja od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min. Nakon zagrijavanja uzorak se hladi u DMK instrumentu na 25 °C, izvadi iz uređaja i čuva 14 dana pri 4 °C, nakon čega se mjeri retrogradacija škroba. Retrogradacija škroba mjeri se pomoću DMK uređaja. Uzorci se podvrgavaju temperaturnom programu zagrijavanja od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min. Za svaki uzorak provede se tri mjerenja. Kao rezultat mjerenja dobivene su krivulje želatinizacije, odnosno retrogradacije.

*Određivanje parametara želatinizacije i retrogradacije*

DMK parametri želatinizacije i retrogradacije: promjena entalpije ( $\Delta H$ ), temperatura početka procesa ( $T_0$ ), temperatura vrha krivulje ( $T_p$ ) i temperatura završetka ( $T_e$ ) se očitaju iz DMK egzotermne krivulje želatinizacije (**Slika 13**), odnosno retrogradacije škroba pomoću «STARE» softvera.



**Slika 13** Egzotermna DMK krivulja i parametri koji se određuju pomoću «STARE» softvera

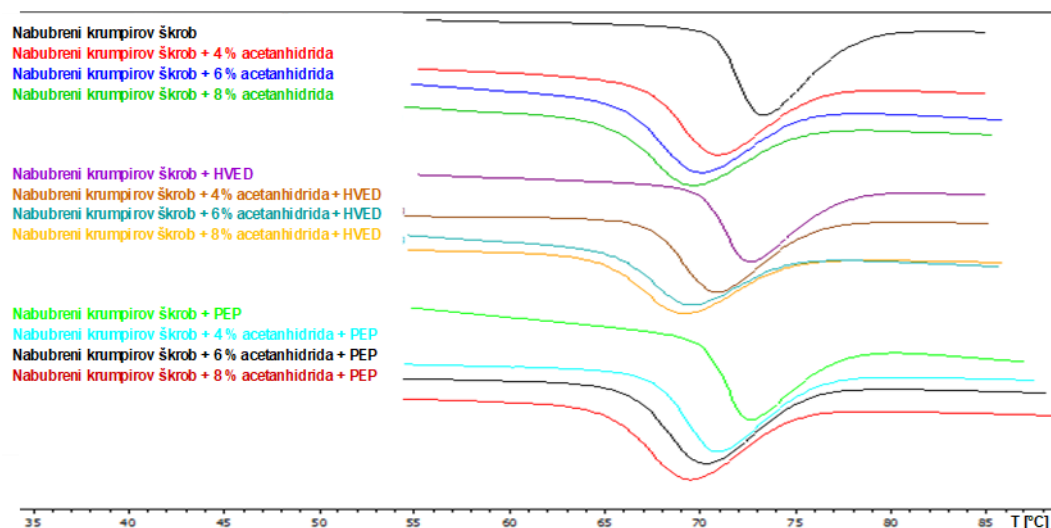
## **4. REZULTATI I RASPRAVA**



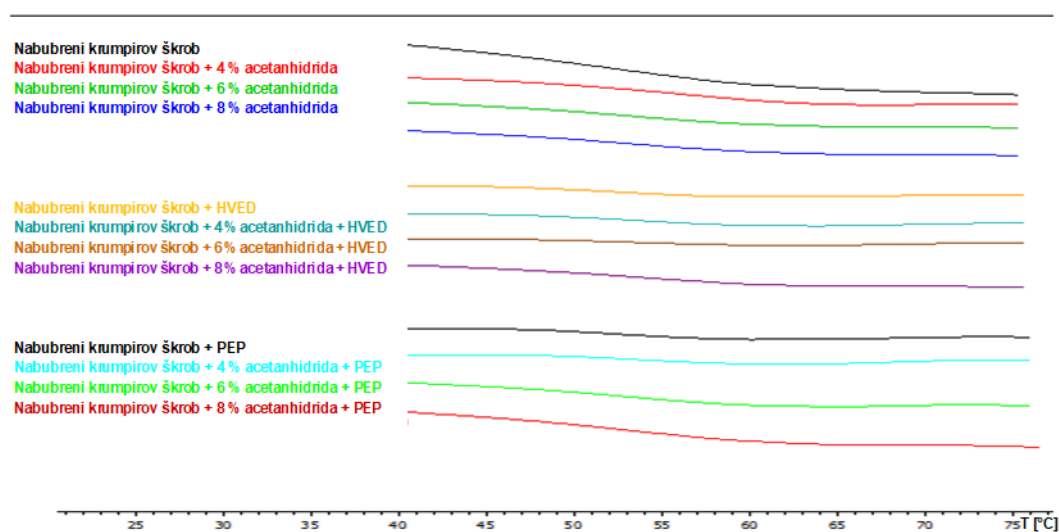
#### 4.1. REZULTATI

**Tablica 1** Rezultati % Acetiliranja i stupnja supstitucije acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP)

Uzorak	% Acetiliranja	Stupanj supstitucije
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida	1,06 ± 0,05	0,040 ± 0,002
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida	1,53 ± 0,02	0,058 ± 0,001
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida	1,88 ± 0,02	0,071 ± 0,001
Nabubreni krumpirov škrob + HVED	0,94 ± 0,00	0,036 ± 0,000
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED	1,45 ± 0,04	0,055 ± 0,002
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED	1,76 ± 0,02	0,067 ± 0,001
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP	0,91 ± 0,02	0,034 ± 0,001
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP	1,26 ± 0,00	0,048 ± 0,000
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP	1,78 ± 0,05	0,067 ± 0,002



**Slika 14** Krivulje želatinizacije suspenzija nabubrenih i acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP)



**Slika 15** Krivulje retrogradacije gelova nabubrenih i acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP) nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C

**Tablica 2** Parametri želatinizacije suspenzija nabubrenih i acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP)

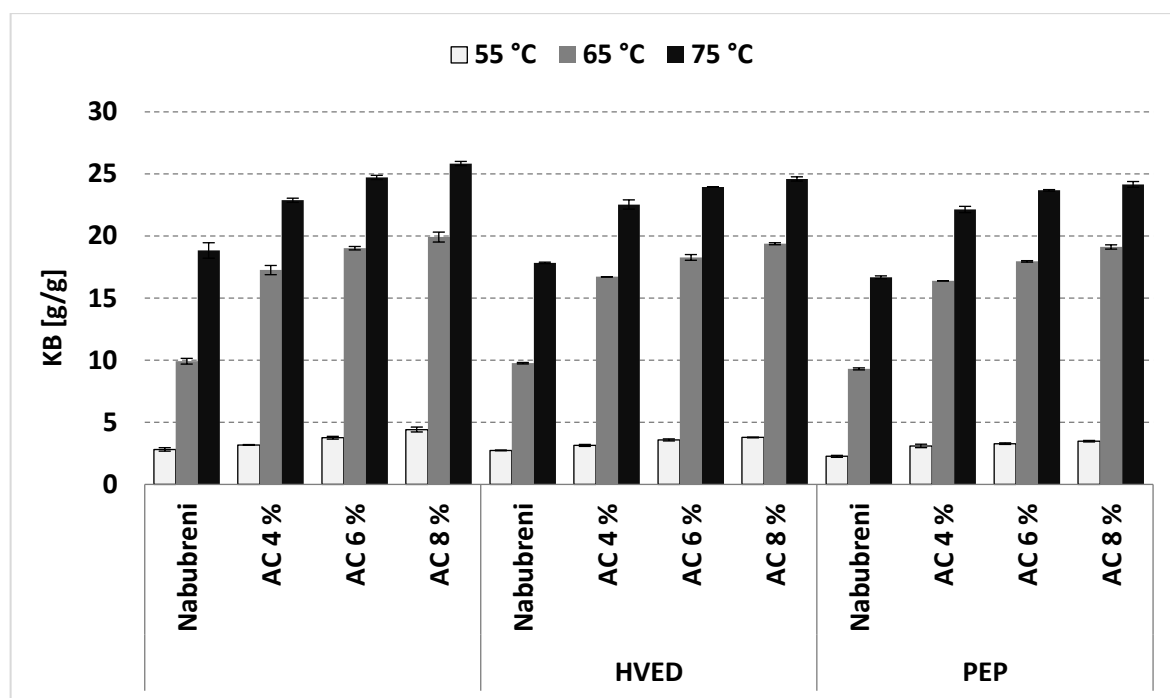
Uzorak	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	ΔH (J/g)
Nabubreni krumpirov škrob	70,60 ± 0,18	73,05 ± 0,10	77,87 ± 0,08	4,82 ± 0,25
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida	66,75 ± 0,03	70,39 ± 0,04	75,61 ± 0,39	4,43 ± 0,05
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida	65,32 ± 0,12	69,42 ± 0,18	75,21 ± 0,01	4,36 ± 0,40
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida	64,70 ± 0,46	68,84 ± 0,38	74,75 ± 0,53	4,24 ± 0,04
Nabubreni krumpirov škrob + HVED	69,78 ± 0,08	72,40 ± 0,11	77,41 ± 0,34	5,01 ± 0,08
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED	67,01 ± 0,11	70,47 ± 0,03	75,56 ± 0,11	4,66 ± 0,01
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED	65,27 ± 0,21	69,29 ± 0,17	74,74 ± 0,30	4,66 ± 0,43
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + HVED	64,93 ± 0,54	69,13 ± 0,42	74,83 ± 0,52	4,46 ± 0,01
Nabubreni krumpirov škrob + PEP	69,75 ± 0,04	72,32 ± 0,09	77,27 ± 0,23	4,99 ± 0,13
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP	67,01 ± 0,23	70,36 ± 0,11	75,61 ± 0,20	4,72 ± 0,12
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP	66,19 ± 0,35	69,90 ± 0,23	75,01 ± 0,40	4,50 ± 0,06
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP	64,78 ± 0,02	69,04 ± 0,06	74,65 ± 0,05	4,26 ± 0,01

\*Parametri želatinizacije: T<sub>o</sub> - početna temperatura; T<sub>p</sub> - temperatura vrha; T<sub>e</sub> - završna temperatura; ΔH - entalpija želatinizacije

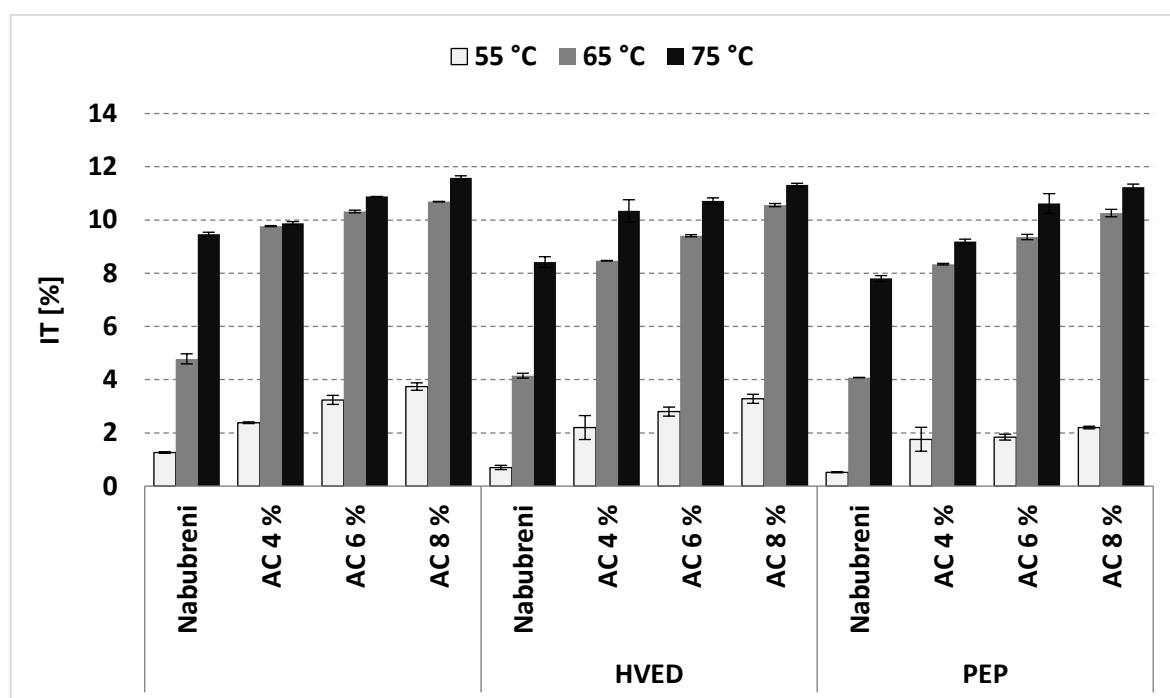
**Tablica 3** Parametri retrogradacije gelova nabubrenih i acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP) nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C

Uzorak	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	ΔH (J/g)
Nabubreni krumpirov škrob	46,78 ± 0,09	59,87 ± 0,07	74,61 ± 0,46	2,35 ± 0,08
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida	49,32 ± 0,70	60,04 ± 0,18	76,47 ± 0,39	2,13 ± 0,04
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida	47,65 ± 0,16	59,92 ± 0,12	73,98 ± 0,06	1,36 ± 0,13
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida	48,02 ± 0,17	59,89 ± 0,07	70,42 ± 0,72	1,25 ± 0,00
Nabubreni krumpirov škrob + HVED	47,48 ± 0,42	59,57 ± 0,18	69,72 ± 0,37	1,75 ± 0,01
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED	48,20 ± 0,05	59,87 ± 0,01	73,49 ± 0,28	1,58 ± 0,01
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED	48,42 ± 0,37	59,89 ± 0,18	73,44 ± 1,28	1,59 ± 0,01
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + HVED	48,59 ± 0,34	59,77 ± 0,09	71,75 ± 0,86	1,23 ± 0,04
Nabubreni krumpirov škrob + PEP	48,90 ± 0,03	59,29 ± 0,29	72,50 ± 0,03	2,05 ± 0,03
Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP	48,06 ± 0,13	59,85 ± 0,00	71,86 ± 0,08	1,65 ± 0,24
Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP	46,99 ± 0,13	59,86 ± 0,11	72,48 ± 0,08	1,49 ± 0,03
Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP	46,65 ± 0,23	59,52 ± 0,11	71,39 ± 0,06	1,19 ± 0,07

\*Parametri retrogradacije: T<sub>o</sub> - početna temperatura; T<sub>p</sub> - temperatura vrha; T<sub>e</sub> - završna temperatura; ΔH - entalpija retrogradacije



Slika 16 Kapacitet bubrenja (KB) nabubrenih i acetiliranih škrobova krumpira pri različitim temperaturama



Slika 17 Indeks topljivosti (IT) nabubrenih i acetiliranih škrobova krumpira pri različitim temperaturama

**Tablica 4** Rezultati teksture nabubrenih i acetiliranih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP)

Uzorak	Čvrstoća gela [g]	Sila pucanja [g]	Adhezija [g sec]
<b>Nabubreni krumpirov škrob</b>	5,61 ± 0,11	584,88 ± 5,25	-204,28 ± 3,61
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida</b>	4,64 ± 0,02	125,05 ± 2,33	-116,62 ± 2,66
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida</b>	3,47 ± 0,04	105,23 ± 0,93	-100,85 ± 0,50
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida</b>	2,93 ± 0,03	91,97 ± 0,08	-93,15 ± 4,47
<b>Nabubreni krumpirov škrob + HVED</b>	5,12 ± 0,10	532,83 ± 11,63	-196,29 ± 5,11
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED</b>	4,30 ± 0,01	117,62 ± 6,46	-106,02 ± 1,11
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED</b>	3,18 ± 0,09	107,27 ± 5,99	-95,30 ± 0,73
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + HVED</b>	2,67 ± 0,03	88,60 ± 2,16	-87,08 ± 0,55
<b>Nabubreni krumpirov škrob + PEP</b>	4,89 ± 0,05	516,77 ± 9,57	-187,18 ± 3,99
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP</b>	3,81 ± 0,07	112,28 ± 7,78	-101,61 ± 2,70
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP</b>	3,07 ± 0,01	94,78 ± 2,65	-92,74 ± 1,79
<b>Nabubreni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP</b>	2,57 ± 0,04	83,71 ± 4,28	-83,44 ± 0,64

## 4.2. RASPRAVA

U ovom diplomskom radu provedeno je eksperimentalno istraživanje na nabubrenom krumpirovom škrobu i nabubrenom krumpirovom škrobu koji je acetiliran s 4, 6 i 8 % acetanhidrida te utjecaj visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja na prethodno navedenim škrobovima.

### *Utjecaj acetiliranja i stupnja supstitucije*

Rezultati % Acetiliranja i stupnja supstitucije acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP) prikazani su u **Tablici 1**. Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani HVED-om i acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani PEP-om imaju niži % Acetiliranja i stupanj supstitucije u odnosu na klasično acetilirane nabubrene krumpirove škrobove. Najveći postotak acetiliranja te također i najveći stupanj supstitucije postignut je kod nabubrenog krumpirovog škroba te nabubrenog krumpirovog škroba tretiranog s PEP-om i HVED-om koji su acetilirani s 8 % acetanhidrida. Stupanj supstitucije povećava se povećanjem dodatka acetanhidrida, što su Xu i sur. (2004.) također ispitivali i dokazali u svome radu.

### *Svojstva želatinizacije*

Na **Slici 14** i u **Tablici 2** su prikazani parametri želatinizacije suspenzija nabubrenih i acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu HVED-a i PEP-a: početna temperatura ( $T_0$ ), temperatura vrha ( $T_P$ ), temperatura završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpija želatinizacije ( $\Delta H$ ). Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi, kao što je vidljivo iz rezultata, imaju nižu temperaturu želatinizacije od nabubrenog krumpirovog škroba. Acetiliranjem se snižava temperatura želatinizacije škroba, što je u svom radu također dokazao i Babić (2007.). Entalpije želatinizacije acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova su niže u odnosu na nabubreni krumpirov škrob. Sniženje entalpije želatinizacije acetiliranjem za škrobove krumpira uočili su i objavili Betancur i sur. (1997.) te Singh i sur. (2004). Entalpije želatinizacije acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova tretiranih s HVED-om i PEP-om su više u odnosu na nabubreni i klasično acetilirani nabubreni krumpirov škrob. Najniža početna

temperatura želatizacije ( $T_0 = 64,70 \pm 0,46 \text{ }^\circ\text{C}$ ) postiže se kod nabubrenog krumpirovog škroba acetiliranog s 8 % acetanhidrida klasičnim postupkom, a najniža završna temperatura želatizacije ( $T_e = 74,65 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kod nabubrenog krumpirovog škroba acetiliranog s 8 % acetanhidrida i tretiranog s PEP-om.

#### *Svojstva retrogradacije*

**Slika 15** i **Tablica 3** prikazuju vrijednosti početne temperature ( $T_0$ ), temperature vrha ( $T_p$ ), završne temperature ( $T_e$ ) i entalpije retrogradacije ( $\Delta H$ ) acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira modificiranih klasičnim putem ili uz primjenu HVED-a i PEP-a nakon 14 dana skladištenja pri  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prema rezultatima iz tablice vidljivo je da se entalpija retrogradacije smanjuje s povećanjem udjela acetanhidrida. Acetilirani nabubreni krumpirov škrob tretiran HVED-om ima manji pad entalpije povećanjem udjela acetanhidrida u odnosu na acetilirani nabubreni krumpirov škrob tretiran PEP-om, kod kojega je pad entalpije retrogradacije povećanjem udjela acetanhidrida veći. Najmanju entalpiju retrogradacije ( $\Delta H = 1,19 \pm 0,07 \text{ J/kg}$ ) ima nabubreni krumpirov škrob acetiliran s 8 % acetanhidrida i tretiran s PEP-om. Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani PEP-om imaju nižu završnu temperaturu retrogradacije u odnosu na acetilirane nabubrene krumpirove škrobove tretirane HVED-om. Singh i sur., (2004.) istraživali su utjecaj acetiliranja na svojstva škroba kukuruza i krumpira te su dokazali da paste acetiliranih škrobova imaju manju tendenciju retrogradacije u odnosu na paste nativnih škrobova.

#### *Kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti (IT)*

Na **Slikama 16** i **17** su prikazani rezultati kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) nabubrenih i acetiliranih nabubrenih škrobova krumpira pri različitim temperaturama od  $55$  do  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prema rezultatima na slikama vidljivo je kako se kapacitet bubrenja kod svih temperatura povećava dodatkom acetanhidrida. Adebowale i sur. (2006.) su pripremali i istraživali acetilirane i oksidirane škrobove vrste *Canavalia gladiata* te dokazali kako se modifikacijom škroba povećao kapacitet bubrenja. Najveći kapacitet bubrenja zabilježen je kod nabubrenog krumpirovog škroba tretiranog s 8 % acetanhidrida pri temperaturi od  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Najmanji kapacitet bubrenja zabilježen je kod nabubrenog krumpirovog škroba tretiranog s PEP-om. Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani s PEP-om imaju niži kapacitet bubrenja u odnosu na acetilirane nabubrene krumpirove škrobove tretirane HVED-om. Na bubrenje granule škroba utječu kemijske veze u granuli stoga granule čija je struktura jako povezana, manje bubre (Adebowale i sur., 2002.).

Indeks topljivosti (IT) kod nabubrenih krumpirovih škrobova te nabubrenih krumpirovih škrobova tretiranih HVED-om i PEP-om također se povećava dodatkom acetanhidrida kod svih temperatura. Najveći IT kao i KB zabilježen je kod nabubrenog krumpirovog škroba acetiliranog s 8 % acetanhidrida. Najniži IT zabilježen je kod nabubrenog krumpirovog škroba tretiranog PEP-om. Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani HVED-om imaju veći IT u odnosu na acetilirane nabubrene škrobove tretirane PEP-om. Babić (2007.) je proveo istraživanje na škrobovima kukuruza i tapioke o utjecaju acetiliranja na IT, rezultati su pokazali kako acetilirani škrobovi imaju veći IT u odnosu na native pri svim temperaturama pri kojima je provedeno mjerenje te da je razlika IT bila izraženija s povećanjem % Acetiliranja.

#### *Tekstura gelova*

U **Tablici 4** su vidljivi rezultati teksture nabubrenih i acetiliranih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP). Acetiliranjem se smanjuje čvrstoća nabubrenih krumpirovih škrobova bez obzira na način provođenja postupka modifikacije. Manja čvrstoća acetiliranih škrobova pokazuje da acetatne skupine ometaju povezivanje otopljenih molekula škroba te se time smanjuje retrogradacija (Babić, 2007.). Najveću čvrstoću ima nabubreni krumpirov škrob, a najmanju nabubreni krumpirov škrob s 8 % acetanhidrida tretiran s PEP-om. Nabubreni krumpirov škrob i acetilirani nabubreni krumpirov škrob tretiran s HVED-om ima veću čvrstoću od nabubrenog krumpirovog škroba i acetiliranog nabubrenog krumpirovog škroba tretiranog s PEP-om. Čvrstoća škrobnog gela ovisi o veličini „mreže“ koju formiraju otopljene molekule amiloze i o svojstvu deformacije otopljenih granula škroba (Saartrat i sur., 2005.).

Povećanjem % Acetiliranja smanjuje se sila pucanja. Najveću silu pucanja ima nabubreni krumpirov škrob, a najmanju nabubreni krumpirov škrob s 8 % acetanhidrida tretiran s PEP-

om. Nabubreni krumpirov škrob i acetilirani nabubreni krumpirov škrob tretiran PEP-om ima manju silu pucanja u odnosu na nabubreni krumpirov škrob i acetilirani nabubreni krumpirov škrob tretiran HVED-om. Količina vezane vode ima utjecaj na čvrstoću gela i silu pucanja, što je viši KB škrobne granule na nju će se vezati veća količina vode i gel će biti mekši (Ačkar, 2010.).

Adhezija predstavlja rad potreban kako bi se nadvladale privlačne sile između gela i površine mjernog tijela (Huang i sur., 2007.). Iz rezultata je vidljivo da se i adhezija smanjuje povećanjem % Acetiliranja. Nabubreni krumpirov škrob ima najveću vrijednost adhezije, dok nabubreni krumpirov škrob acetiliran s 8 % acetanhidrida i tretiran s PEP-om ima najmanju vrijednost adhezije. Acetilirani nabubreni krumpirov škrob tretiran PEP-om ima niže vrijednosti adhezije u odnosu na klasično acetilirani škrob i acetilirani nabubreni krumpirov škrob tretiran HVED-om.



## **5. ZAKLJUČCI**

Na osnovu provedenog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

- Stupanj supstitucije i postotak acetiliranja povećavaju se dodatkom acetanhidrida kod svih acetiliranih nabubrenih škrobova, bez obzira na način provođenja postupka modifikacije. Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani HVED-om i acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani PEP-om imaju niži % Acetiliranja i stupanj supstitucije u odnosu na klasično acetilirane nabubrene krumpirove škrobove.
- Entalpija želatinizacije veća je kod nabubrenih i acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova tretiranih HVED-om i nabubrenih i acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova tretiranih PEP-om od entalpije želatinizacije nabubrenog i klasično acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova. Nabubreni i acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani PEP-om imaju veći pad entalpije želatinizacije povećanjem udjela acetanhidrida u odnosu na nabubrene i acetilirane nabubrene krumpirove škrobove tretirane HVED-om. Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi želatiniziraju pri nižim temperaturama u odnosu na nabubreni krumpirov škrob, bez obzira na način provođenja postupka modifikacije.
- Entalpija retrogradacije nabubrenog krumpirovog škroba, bez obzira na način provođenja modifikacije, smanjuje se povećanjem dodatka acetanhidrida. Acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani HVED-om imaju manji pad entalpije retrogradacije povećanjem udjela acetanhidrida u odnosu na acetilirane nabubrene krumpirove škrobove tretirane PEP-om. Završna temperatura retrogradacije niža je kod acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova tretiranih PEP-om u odnosu na škrobove tretirane HVED-om.
- Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti povećavaju se acetiliranjem nabubrenog krumpirovog škroba, bez obzira na način provođenja postupka modifikacije. Nabubreni i acetilirani nabubreni krumpirovi škrobovi tretirani HVED-om imaju veći KB i IT u odnosu na nabubrene i acetilirane nabubrene krumpirove škrobove tretirane PEP-om.
- Acetiliranjem se smanjuje čvrstoća gela, sila pucanja i adhezija acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova i acetiliranih nabubrenih krumpirovih škrobova tretiranih HVED-om i PEP-om. Nabubreni krumpirov škrob ima najveću čvrstoću, silu pucanja i adheziju. Nabubreni i acetilirani nabubreni krumpirovi škrob tretirani HVED-om imaju veću

čvrstoću, silu pucanja i adheziju u odnosu na nabubrene i acetilirane nabubrene krumpirove škrobove tretirane PEP-om.



## **6. LITERATURA**



- Ačkar Đ: Izoliranje, modificiranje i karakteriziranje škroba pšenice. *Disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- Ačkar Đ, Babić J, Jozinović A, Miličević B, Jokić S, Miličević R, et al. Starch modification by organic acids and their derivatives: A review. *Molecules*, 20:19554-19570, 2015.
- Adebowale KO, Adeniyi Afolabi T, Lawal OS: Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. *Food Chemistry*, 78:305-311, 2002.
- Adebowale KO, Afolabi TA, Olu-Owolabi BI: Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches. *Carbohydrate Polymers*, 65:93-101, 2006.
- Alcázar-Alay SC, Meireles MAA: Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35(2):215-236, 2015.
- Asavasanti S, Ersus S, Ristenpart W, Stroeve P, Barrett DM: Critical electric field strengths of onion tissues treated by pulsed electric fields. *Journal of Food Science*, 75:E433-E443, 2010.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Babić J: Utjecaj acetiliranja i dodataka na reološka i termofizikalna svojstva škroba kukuruza i tapioke. *Disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2007.
- Babić J, Šubarić D, Ačkar Đ, Jozinović A, Miličević B, Pajin B, Aličić D: Primjena dodataka na bazi škroba u mesnoj industriji. *Meso*, 15(3):209-211, 2013.
- Barišić V, Jozinović A, Flanjak I, Šubarić D, Babić J, Miličević B, Doko K, Ačkar Đ: Difficulties with Use of Cocoa Bean Shell in Food Production and High Voltage Electrical Discharge as a Possible Solution. *Sustainability*, 12(10):3981, 2020.
- BeMiller JN, Whistler RL: Starch: Chemistry & Technology, 3rd Ed. Academic Press, SAD, Kanada, UK, 2009.
- BeMiller JN, Whistler RL: Carbohydrates. U: Food Chemistry. O.R. Fennema (ur.), Marcel Dekker, Inc. New York, 191 – 204, 1996.
- Betancur AD, Chel GL, Canizares HE: Acetylation and Characterization of *Canavalia ensiformis* Starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45:378-382, 1997.
- Buleon A, Colonna P, Planchot V, Ball S: Starch granule: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2):85-112, 1998.
- Boussetta N, Soichi E, Lanoiselle JL, Vorobiev E: Valorization of oilseed residues: extraction of polyphenols from flaxseed hulls by pulsed electric fields. *Industrial Crops and Products*, 52:347-353, 2014.

- Chen CW, Lee HM, Chang MB: Influence of pH on inactivation of aquatic microorganism with a gas-liquid pulsed electrical discharge. *Journal of Electrostatics*, 67(4):703-708, 2009.
- Chen Z, Schols HA, Voragen AGJ: Differently sized granules from acetylated potato and sweet starches differ in the acetyl substitution pattern of their amylose population. *Carbohydrate Polymers.*, 56:148-154, 2002.
- Cui SW: *Food Carbohydrates*. CRC Press, Boca Raton, SAD, 2005.
- Denyer K, Johnson P, Zeeman S, Smith AM: The control of amylose synthesis. *Journal of Plant Physiology*, 158:479-487, 2001.
- Douzals JP, Marechal PA, Coquille JC, Gervais P: Microscopic study of starch gelatinization under high hydrostatic pressure. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 44(6):1403-1408, 1996.
- Eliasson AC: *Starch in Food*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, Engleska, 2004.
- Grbeš F: Ne-toplinske tehnike-održive tehnike. *Završni rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2017.
- Grgić J: Ekstrakcija bioaktivnih komponenti iz duhanskog otpada primjenom visokonaponskog električnog pražnjenja. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2019.
- Heinz V, Álvarez I, Angersbach A, Knorr D: Preservation of liquid foods by high intensity pulsed electric fields – basic concepts for process design. *Trends in Food Science & Technology*, 12:103-111, 2001.
- Huang M, Kennedy JF, Li B, Xu X, Xie BJ: Characters of rice starch gel modified by gellan, carrageenan and glucomannan: a texture profile analysis study. *Carbohydrate Polymers*, 69:411-418, 2007.
- Jeličić I, Lisak K, Božanić R: Utjecaj hidrostatskog tlaka, ultrazvuka i pulsirajućeg električnog polja na sastojke i svojstva mlijeka. *Mljekarstvo*, 62(1):3-13, 2012.
- Jonhed A: Properties of modified starches and their use in the surface treatment paper. *Doctoral thesis*. Faculty of Technology and Science, Chemical Engineering, Karlstad, 2006.
- Kirkpatrick MJ, Locke BR: Hydrogen, Oxygen and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44: 4243-4248, 2005.
- Komen V: *Elektrotehnika*. Interni materijal, Veleučilište u Rijeci, 2018.
- Liu H, Ramsden L, Corke H: Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch/Starke*, 51: 249-252, 1999.

- Liu Q, Thompson DB: Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches. *Carbohydr. Res.*, 314, 221-235, 1998.
- Lovrić T: *Procesi u Prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. HINUS, Zagreb, 2003.
- Ljubić Herceg I, Šubarić D, Babić J, Herceg Z: Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na reološka i pastozna svojstva škroba pšenice. *Croatia Journal of Food Science and Technology*, 2(1):1-8, 2010.
- Oates CG: Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in Food Science and Technology*, 8: 375-382, 1997.
- Philips GO, Williams PA: *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Engleska, 2000.
- Puértolas E, Luengo E, Álvarez I, Raso J: Improving mass transfer to soften tissues by pulsed electric fields: fundamentals and applications. *Annual Reviews of Food Science and Technology*, 3:263-282, 2012.
- Q. Liu, D. B. Thompson: Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches. *Carbohydrate Research*, 314:221-235, 1998.
- Rajha HN, Boussetta N, Louka N, Maroun RG, Vorobiev E: Mechanical and non-mechanical effects of high-voltage electrical discharges on polyphenol extraction from vine shoots. *In: The Electroporation-based Technologies for Biorefinery Workshop*, Compiègne, France, 2015.
- Saartrat S, Puttanlek C, Rungsardthong V, Uttapap D: Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydrate Polymers*, 61:211-221, 2005.
- Singh J, Kaur L, Singh N: Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch/Starke*, 56, 586-601, 2004.
- Singh N, Singh J, Kaur L, Sing Sodhi N, Singh Gill B: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81:219-231, 2003.
- Singh J, Singh N: Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. *Food Hydrocolloids*, 17:63-72, 2003.
- Sopade PA, Halley PJ, Junming LL: Gelatinisation of starch in mixtures of sugars II. Application of differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 58:311-321, 2004.
- Svihus B, Uhlen AK, Harstad OM: Effect of starch granule structure, associated components and processing on nutritive value of cereal starch: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 122:303-320, 2005.

- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Modificiranje škroba radi proširenja primjene. *Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi*, 1:247-258, 2012.
- Teissie J, Golzio M, Rols MP: Mechanisms of cell membrane electroporation: a minireview of our present (lack of?) knowledge. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1724:270-280, 2005.
- Tester RF, Karkalas J, Qi X: Starch – composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39:151-165, 2004.
- Thirumdas R, Kadam D, Annapure US: Cold Plasma: an Alternative Technology for the Starch Modification. *Food Biophysics*, 12(1):129-139, 2017.
- Vorobiev EI, Lebovka NI: Pulse electric field-assisted extraction. In: Lebovka N, Vorobiev E, Chemat F (Eds.): Enhancing Extraction Processes in the Food Industry, Contemporary Food Engineering. CRC Press, Taylor & Francis LLC, pp. 25-83, 2011.
- Walter RH: *Polysaccharide association structures in food*. Marcel Dekker, Inc. New York, SAD, 1998.
- Wang Y, Wang L: Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. *Starch/Starke*, 54:25-30, 2002.
- Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF: Starch, chemistry and technology. Second edition. Academic Press Inc. SAD, 1984. Xu Y, Miladinov V, Hanna MA: Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81:735-740, 2004.
- Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF: *Starch, chemistry and technology*. Second edition. Academic Press Inc. SAD, 1984.
- Xu Y, Miladinov V, Hanna MA: Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81, 735-740, 2004.
- Zihua A, Jay-lin J: Characterization and modeling of the A- and B- granule starches of wheat, triticale and barley. *Carbohydrate Polymers*, 67(1):46-55, 2007.
- Web 1: <https://www.intechopen.com/books/chemical-properties-of-starch/chemical-properties-of-starch-and-its-application-in-the-food-industry>