

# Utjecaj visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja na acetiliranje nativnog krumpirovog škroba

---

Herceg (rođ. Harmadi), Kristina

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:109:246973>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**

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**

**Kristina Herceg**

**UTJECAJ VISOKONAPONSKOG ELEKTRIČNOG PRAŽNENJA I  
PULSIRAJUĆEG ELEKTRIČNOG POLJA NA ACETILIRANJE NATIVNOG  
KRUMPIROVOG ŠKROBA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Osijek, rujan, 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 VII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 29. svibnja 2020.  
**Mentor:** doc. dr. sc. *Antun Jozinović*  
**Komentor:** doc. dr. sc. *Ante Lončarić*

### Utjecaj visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja na acetiliranje nativnog krumpirovog škroba

*Kristina Herceg, 0113141543*

**Sažetak:** Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja kao suvremenih netermičkih metoda za modifikaciju krumpirovog škroba te njihov učinak na acetiliranje škroba. Škrob je acetiliran acetanhidridom (4, 6, 8 % s. tv. škroba), a bila je ispitana modifikacija bez, te u kombinaciji s visokonaponskim električnim pražnjenjem, odnosno pulsirajućim električnim poljem. Dobivenim modifikatima bilo je određeno sljedeće: postotak acetiliranja i stupanj supstitucije, kapacitet bubrenja i indeks topljivosti u vodi, tekstura škrobnih gelova te termofizikalna svojstva. Rezultati su pokazali da se postotak acetiliranja i stupanj supstitucije razmjerno povećavaju s povećanjem udjela acetanhidrida. Acetilirani škrobovi želatiniziraju pri nižim temperaturama, imaju veći kapacitet bubrenja i indeks topljivosti. Gelovi acetiliranih škrobova imaju manju čvrstoću, silu pucanja i adheziju.

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

**Rad sadrži:** 44 stranice  
17 slika  
4 tablice  
0 priloga  
73 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

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

**Datum obrane:** 28. rujna 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. VII. held on May 29, 2020.

**Mentor:** *Antun Jozinović* PhD, assistant prof.

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

### **Influence of High Voltage Electrical Discharge and Pulsed Electric Field on the Acetylation of Native Potato Starch**

*Kristina Herceg, 0113141543*

**Summary:** Aim of this graduate thesis was to determine the influence of High Electrical Discharge and Pulsed Electric Field as contemporary (modern) non-thermal methods for potato starch modification and their impact on starch acetylation. The starch was acetylated with the addition of acetic anhydride (4, 6 and 8% w/w starch), and modification without and in combination of High Electrical Discharge, respecting Pulsed Electric Field was examined. Percent of acetylation and degree of substitution, swelling power and index solubility in water, texture of starch gels and thermophysical properties were determined. Results showed that the acetylation percent and degree of substitution increased proportionally with the concentration of acetic anhydride. Acetylated starches gelatinised at lower temperatures, had higher values of swelling capacity and solubility index. Acetylated Starch gels had lower hardness, fracturability and adhesiveness.

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

**Thesis contains:** 44 pages  
17 figures  
4 tables  
0 supplements  
73 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

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

**Defense date:** September 28, 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 doc. dr. sc. Antunu Jozinoviću i komentoru doc. dr. sc. Anti Lončariću na velikoj pomoći, razumijevanju, strpljenju, smijehu, prenesenom znanju i vještinama tijekom izrade diplomskog rada.*

*Nadalje, zahvaljujem svim zaposlenicima Prehrambeno-tehnološkog fakulteta na svom prenesenom znanju tijekom pet godina studiranja.*

*Hvala mojoj obitelji - majci Snježani, ocu Želimiru, braći Kristijanu, Vedranu i Leu, sestri Ireni te suprugu Danielu na podršci i ohrabrenju tijekom studiranja.*

*Također, hvala mojim kolegicama Evi, Aneli i Aniti te kolegi Andriji za svaku pomoć tijekom svih godina studiranja.*

## 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. Škrobne granule .....   | 5         |
| 2.1.2. Amiloza .....   | 5         |
| 2.1.3. Amilopektin .....   | 6         |
| 2.1.4. Želatinizacija škroba .....   | 7         |
| 2.1.5. Retrogradacija .....  | 8         |
| <b>2.2. PROIZVODNJA ŠKROBA IZ KRUMPIRA.....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>2.3. MODIFICIRANI ŠKROBOVI .....</b>  | <b>11</b> |
| 2.3.1. Esterifikacija .....  | 12        |
| 2.3.2. Škrobni acetati.....  | 13        |
| <b>2.4. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNENJE.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>2.5. PULSIRAJUĆE ELEKTRIČNO POLJE.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>3.1. ZADATAK.....</b>   | <b>18</b> |
| <b>3.2. MATERIJALI I METODE.....</b>   | <b>18</b> |
| 3.2.1. Acetiliranje .....  | 18        |
| 3.2.2. Određivanje postotka acetiliranja (% Acetiliranja) i stupnja supstitucije (DS) pripremljenih<br>modificiranih škrobova..... | 20        |
| 3.2.3. Određivanje kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) škrobova .....  | 21        |
| 3.2.4. Određivanje teksture škrobnih gelova .....  | 22        |
| 3.2.5. Određivanje termofizikalnih svojstva.....   | 23        |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>   | <b>25</b> |
| <b>5. ZAKLJUČCI.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>6. LITERATURA.....</b>  | <b>37</b> |

## **Popis oznaka, kratica i simbola**

DS – stupanj supstitucije

HVED – visokonaponsko električno pražnjenje (engl. *high voltage electrical discharge*)

PEP – pulsirajuće električno polje (engl. *pulsed electrical field*)

KB – kapacitet bubrenja

IT – indeks topljivost

## **1. UVOD**



Škrob je najvažniji oblik rezerve ugljika u biljkama. Granule škroba sadrže različite polimere glukoze koji tvore trodimenzionalnu, semikristaličnu strukturu (Delmer i Amor, 1995.). Škrob je ugljikohidrat opće formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Osnovne sirovine koje se koriste za industrijsku proizvodnju škroba su: kukuruz, krumpir, tapioka, pšenica i riža (Šubarić i sur., 2016.). Krumpir u svom kemijskom sastavu sadrži: 18,5 % škroba, 2,1 % tvari s dušikom, 1,1 % vlakana, 0,9 % pepela, 0,2 % masti, dok 77,2 % predstavlja voda. Krumpir za preradu u škrob mora biti zdrav, ne smije proklijati i treba sadržavati najmanje 14 % škroba (Šubarić, 2020.).

Korištenje škroba u nativnom obliku u industriji je ograničeno zbog njegovih nedostataka kao što su otežana topljivost u vodi, niska otpornost na smicanje, podložnost retrogradaciji i dr. (Gope i sur., 2016). Mogućnost šire primjene škroba omogućuje proces modifikacije škroba koji se može provoditi različitim kemijskim ili fizikalnim metodama kao što su esterifikacija, umrežavanje, tretiranje vodenom parom i dr. (Tesch i sur., 2002.).

Suvremena istraživanja i ispitivanja u prehrambeno-procesnom inženjerstvu i tehnologiji rezultirala su razvojem netermičkih metoda obrade hrane u koje spadaju: visokonaponsko električno pražnjenje i pulsirajuće električno polje. Visokonaponsko električno pražnjenje uzrokuje brojne kemijske i fizikalne procese: proizvodnju ultraljubičastog svjetla, udarajuće valove itd. (Chen i sur., 2009.). Pulsirajuće električno polje primjenjuje pulseve visokog napona na prehrambeni proizvod koji je smješten između dviju elektroda. Netermičke metode doprinose znatnom očuvanju kakvoće proizvoda u usporedbi s korištenjem toplinskih metoda obrade hrane (Lovrić, 2003.).

Cilj ovog diplomskog bio je ispitati utjecaj netermičkih metoda – visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja na modifikaciju nativnog krumpirovog škroba i njihov učinak na acetiliranje škroba.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. ŠKROB

Škrob je polisaharid građen od dva polimera glukoze: amiloze i amilopektina (Badenhuizen, 1963.). Škrob predstavlja bijeli fini prah (**Slika 1**) koji ima okus po brašnu, bez mirisa i nema sposobnost otapanja u hladnoj vodi (Babić, 2007.).



**Slika 1** Škrob

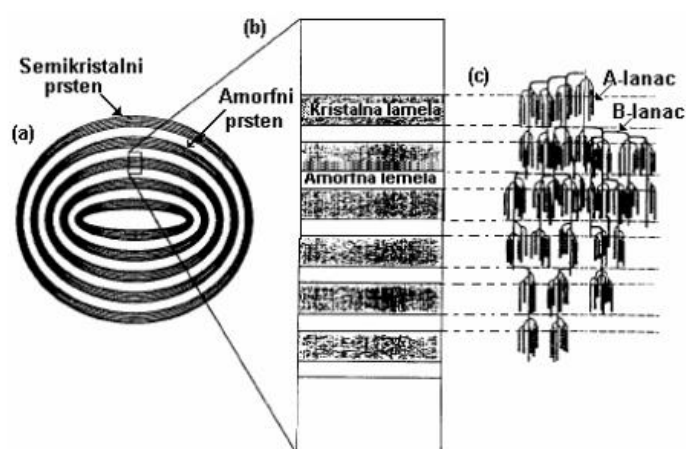
Škrob u prirodi nastaje kao produkt procesa fotosinteze koji se odvija u biljkama. Primarni produkt fotosinteze je jednostavni ugljikohidrat glukoza koja se kondenzira u netopljivi škrob. Tijekom noći škrob se postupno razgrađuje i prelazi u amiloplaste u kojima se izgrađuje u oblik zrnca rezervnog škroba. Prilikom procesa klijanja sjemenki i gomolja, te prilikom zrenja voća, zrnca rezervnog škroba se razgrađuju te nastaju produkti koji služe kao izvor energije i ugljika (Eliasson, 2004.).

Škrob u prehrambenoj industriji ima široku primjenu. Može se koristiti kao prehrambeni proizvod, kao aditiv za zgušnjavanje, za očuvanje i poboljšanje kvalitete u različitim proizvodima kao što su sladoledi, tjestenine, juhe, umaci, majoneze i dr. (Santana i Meireles, 2014.). Primjenu škroba osim u prehrambenoj industriji nalazi se i u sektorima kao što su farmacija i medicina, u proizvodnji tekstila, papira, kemikalija, poljoprivredi, u industriji nafte i dr. (Shuren, 2000.).

Osnovne sirovine koje se koriste u industrijskoj proizvodnji škroba su: pšenica, raž, kukuruz, krumpir i tapioka. Procjenjuje se da trenutna godišnja proizvodnja škroba iz primarnih izvora iznosi: 46,1 milijuna tona iz kukuruza, 5,15 milijuna tona iz pšenice i 2,45 milijuna tona iz krumpira (Röper i Elvers, 2008.).

### 2.1.1. Škrobne granule

Granule škroba predstavljaju prirodan način skladištenja energije za duži vremenski period u zelenim biljkama. Iako su granule škroba netopljive u vodi i gusto pakirane, one su i dalje dostupne enzimima koji provode katabolizam u biljkama. U prirodi škrobne granule se nalaze u sjemenju, korijenju i u gomolju (Gallant i sur.,1992.). Ovisno o botaničkom izvoru, veličina škrobnih granula može biti u rasponu od 1 do 100  $\mu\text{m}$ . Oblik škrobne granule razlikuje se od vrste do vrste. U krumpiru, one se 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.)

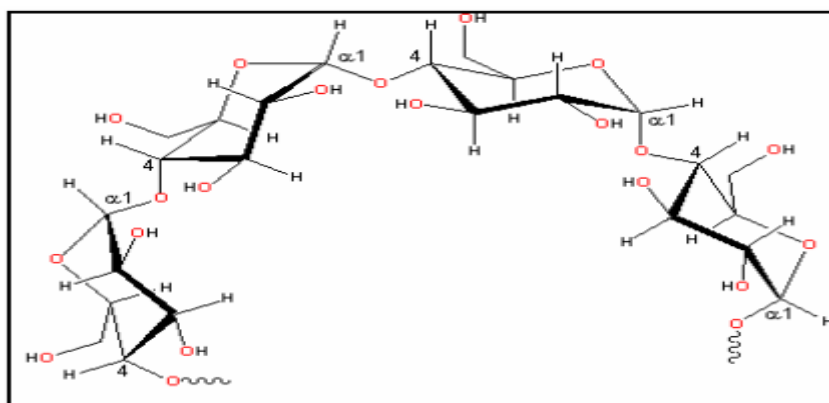
Škrobna granula građena je od dvije osnovne komponente koju čine dva polisaharida, amiloza i/ili amilopektin. Struktura škrobne granule prikazana je na **Slici 2**. Ovisno o porijeklu škroba, škrobne granule mogu sadržavati različite lipide, slobodne masne kiseline, proteine i minerale (Tester i sur., 2004.).

### 2.1.2. Amiloza

Amiloza je polimer pretežno linearne strukture u kojem su jedinice glukoze međusobno povezane  $\alpha$ -1,4 glikozidnim vezama (**Slika 3**). Amiloza sadrži malo mjesta u kojima dolazi do njezina grananja tako da ona zadržava strukturu linearnog polimera i uvija se u dvostruku uzvojnici (BeMiller i Whistler, 1996.).

Unutrašnjost molekule amiloze je hidrofobna, što joj omogućava stvaranje kompleksa s jodom. Kompleks amiloza-jod tvori plavu boju koja služi za dokazivanje škroba u namirnicama i za određivanje količine amiloze u škrobu (Walter, 1998.).

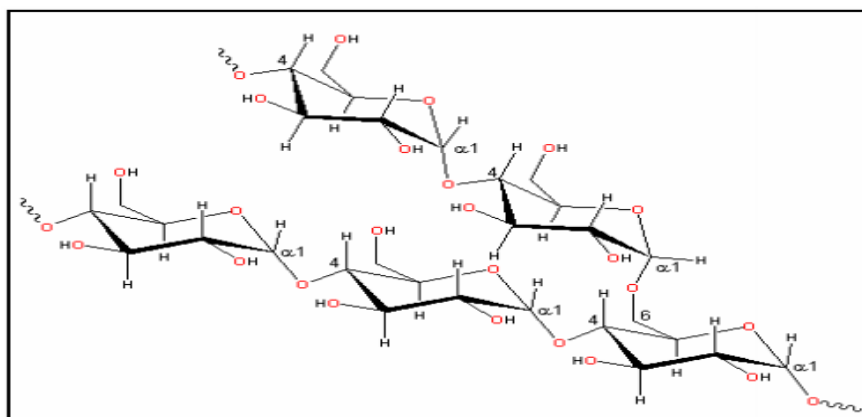
Škrob sadrži od 20 do 30 % amiloze. Razlikuju se voštani škrobovi koji sadrže manje od 15 % amiloze i visokoamilozni škrobovi koji sadrže više od 40 % amiloze (Šubarić i sur., 2012.). Otopljene molekule amiloze kod nižih koncentracija podliježu procesu retrogradacije, dok kod viših koncentracija imaju sposobnost stvaranja gela (Walter, 1998.).



Slika 3 Struktura molekule amiloze (Babić, 2007.)

### 2.1.3. Amilopektin

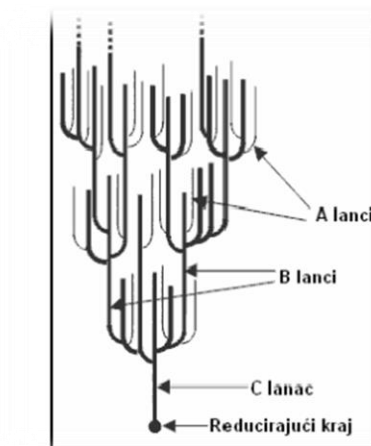
Amilopektin je polimer razgranate strukture građen od molekula  $\alpha$ -D-glukoze (Chamberlain i Rao, 1999.). Molekule glukoze u amilopektinu tvore strukturu ravnog lanca te su međusobno povezane pomoću  $\alpha$ -1-4 glikozidnih veza, dok su na mjestima grananja povezane pomoću  $\alpha$ -1-6 glikozidnih veza (Slika 4) (Buleon i sur., 1998.).



Slika 4 Struktura molekule amilopektina (Babić, 2007.)

Molekula amilopektina u svojoj strukturi sadrži tri tipa lanaca (**Slika 5**):

- A-lanci – ravnolančani lanci koji se povezuju na B lanac pomoću  $\alpha$ -1,6 veza;
- B-lanci – izgrađeni od jednog ili više A i/ili B lanaca međusobno povezanih  $\alpha$ -1,4 vezama i  $\alpha$ -1,6 vezama;
- C-lanci – posjeduju reducirajući kraj molekule (Ugarčić-Hardi, 1999.).



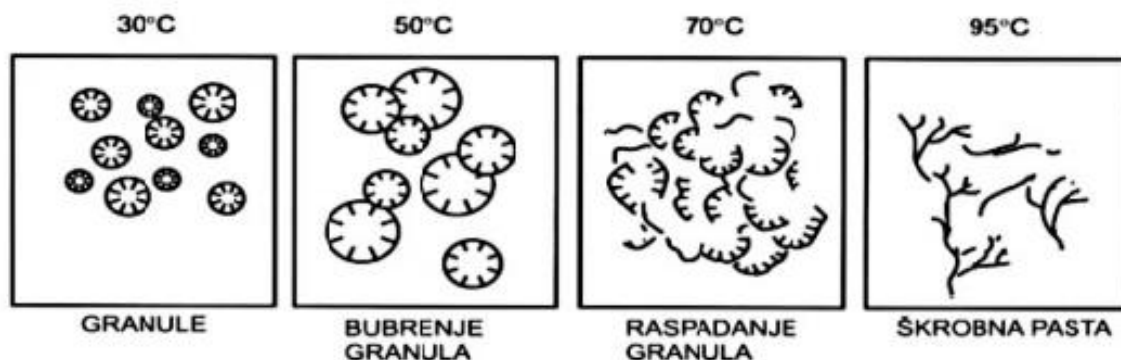
**Slika 5** Tipovi lanaca kod molekule amilopektina (Babić, 2007.)

#### 2.1.4. Želatinizacija škroba

Želatinizacija škroba je proces koji uključuje otapanje granula škroba u vodi uz zagrijavanje (**Slika 6**). U vodi, granule škroba povećavaju svoj volumen (bubre) s porastom temperature. Kada škrob dosegne temperaturu između 60 i 70 °C, dolazi do razaranja strukture granula i raskidanja veza u kristalnom području. Taj proces dovodi do povećanja viskoznosti uslijed čega dolazi do nastanka gela (Douzlas i sur., 1996.). Gel predstavlja homogeni sustav sastavljen od dviju faza: amiloze i amilopektina (Santana i Meireles, 2014.; Santelia i Zeeman, 2011.).

Razlika u bubrenju između nativnih škrobova ovisi o različitim čimbenicima, kao što su: veličina granule, kristalnost, amiloza-lipid kompleks i interakcija između lanaca škroba u amorfnom području (Douzals i sur., 1996.).

Proces želatinizacije odvija se u određenom temperaturnom rasponu koji ovisi o vrsti škroba i količini vode. Škrobovi koji sadrže više od 50 % amiloze želatiniziraju pri višim temperaturama i tvore pastu veće viskoznosti, ali imaju veću mogućnost retrogradacije (Denyer i sur., 2001.).



Slika 6 Želatinizacija škroba (Jonhed, 2006.)

### 2.1.5. Retrogradacija

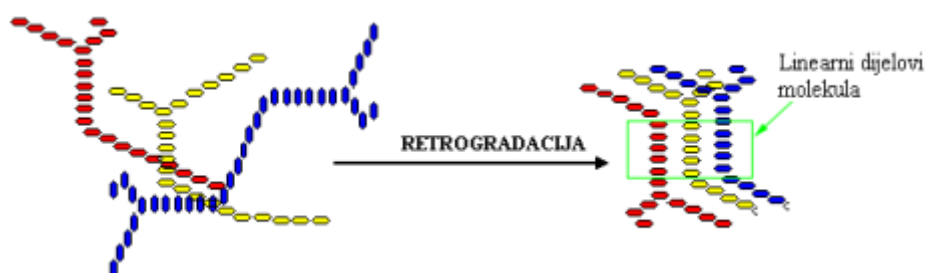
Retrogradacija škroba je proces u kojem se narušen raspored polimernih molekula želatiniziranog škroba mijenja u uređeniju strukturu (Slika 7) u prehrambenim proizvodima (Korma i sur., 2016.).

Retrogradacija škroba je uvjetovana: botaničkim podrijetlom škroba, udjelom amiloze, dužinom lanaca amilopektina, gustoćom paste, uvjetima skladištenja paste, fizikalnom i kemijskom modifikacijom i prisutnošću drugih komponenti. Linearni lanci amiloze se otapaju u vodi pri temperaturi od 120 do 150 °C te su karakterizirani time što su termostabilni, otporni na djelovanje enzima amilaze i imaju visoku osjetljivost na retrogradaciju. Amilopektin u svojoj strukturi ima razgranate lance i osjetljiviji je na djelovanje enzima amilaze (Neelam i sur., 2012.). Amiloza koja je podložnija retrogradaciji stvara tvrde gelove, dok s druge strane amilopektin koji je stabilniji stvara mekane gelove (Tako i sur., 2014.). Škrobovi koji imaju veći sadržaj amiloze, npr. kukuruzni škrob, podložniji su retrogradaciji u odnosu na škrobove koji imaju manji sadržaj amiloze, npr. krumpirov škrob (BeMiller i Whistler, 2009.).

Retrogradacija škroba odvija se u dvije faze. U prvoj fazi dolazi do brzog razvoja gela i kristala od strane amiloze, dok se u drugoj fazi kristali sporije razvijaju od strane amilopektina i taj razvoj može trajati tjednima (Miles i sur., 1985.; Spies i Hoseneey, 1982.; Kohyama i Nishinari, 1991.).

Proces retrogradacije škroba može dovesti do brojnih nepoželjnih posljedica kao što su:

- starenje pekarskih proizvoda,
- promjena viskoznosti,
- pojava mutnoće,
- stvaranje gela,
- nastanak taloga i
- izlučivanje vode (Babić, 2011.).



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

## 2.2. PROIZVODNJA ŠKROBA IZ KRUMPIRA

Krumpir je višegodišnja zeljasta biljka botaničkog naziva *Solanum tuberosum* L. (Parađiković, 2002.). Za učinkovitu proizvodnju škroba, krumpir treba sadržavati što veću količinu škroba. Sadnja i proizvodnja krumpira u Europi se odvija između travnja i kolovoza. Krumpir se uzgaja u područjima gdje se može čuvati tijekom cijele zime (Zijlstra, 1941.). Škrob predstavlja 70 – 80 % suhe tvari krumpira (Šubarić, 2020.). Krumpir je biljka umjereno vlažnog područja i kod nedostatka vode dolazi do smanjenja prinosa i narušavanja kvalitete gomolja. Minimalna temperatura prilikom sadnje krumpira je 6 – 8 °C. Temperatura koja pogoduje rastu gomolja je 17 – 20 °C, dok optimalna temperatura klijanja iznosi 12 – 15 °C. Pogodna tla za sadnju krumpira su propusna, rastresita, pjeskovito-humusna i pjeskovito-ilovasta tla koja su bogata mineralnim i organskim tvarima (Parađiković, 2002.).

Prerada krumpira do škroba sastoji se od sljedećih tehnoloških operacija:

1. *Pranje*: Provodi se pomoću pročišćene vode. Ova operacija obuhvaća izdvajanje kamenja, lišća i pijeska.
2. *Mljevenje*: Provodi se s ciljem razaranja stanične stijenke i oslobađanja granula škroba. Uređaji koji se koriste za mljevenje su ribalice. U ribalicama se krumpir nalazi



između bubnja i perforirane ploče. Mljevena kaša krumpira protječe kroz sito ploča i skuplja se u spremniku. Da bi se spriječilo nepoželjno obojenje krumpirovog soka dodaje se antioksidans. Taj antioksidans služi za sprječavanje oksidacije tirozina, dihidroksifenilalanina i/ili klorogenske kiseline katalizirane enzimom polifenoloksidazom i sprječava stvaranje melanina koja uzrokuje nastanak crveno-smeđe boje.

3. *Ekstrakcija krumpirovog soka*: Provodi se s ciljem izdvajanja krumpirovog soka (koji u svom sastavu sadrži proteine) od mljevenog krumpira. Ekstrakcija se odvija u dekanternoj centrifugi, kontinuiranoj centrifugi koja se sastoji od cilindričnog bubnja i vijka. U centrifugi dolazi do izdvajanja škrobnih granula (gustoće  $1600 \text{ kg/m}^3$ ) i vlakana (gustoće  $1100 \text{ kg/m}^3$ ) od krumpirovog soka ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ). Granule škroba i vlakna su pritisnuti na stjenke bubnja, a krumpirov sok teče preko prednje strane centrifuge. Produkti koji nastaju ekstrakcijom su kolač škrobnog vlakna, koji sadrži oko 40 % suhe tvari i krumpirov sok. Učinkovitost izdvajanja krumpirovog soka ovisi o količini razrijeđene vode i o fazama uklanjanja vode.
4. *Ekstrakcija vlakna*: Provodi se s ciljem izdvajanja vlakna od kolača škrobnog vlakna uz prihvatljiv gubitak škroba. Za izdvajanje vlakna, razrijeđeni kolač iz ekstrakcije krumpirovog soka prosijava se pomoću tzv. centrifugalnih sita. Ta sita imaju stožasta rotirajuća sita s perforacijama od  $125 \mu\text{m}$ . Količina škroba koja prolazi kroz sita je 97 %. Škrobno mlijeko sadrži 1,2 % vlakna.
5. *Koncentriranje škroba*: Provodi se s ciljem izdvajanja škrobne kaše od vlakana. Koncentriranje se provodi u centrifugalnim separatorima koji predstavljaju okrugle, kontinuirane centrifuge. Škrob je koncentriran zbog djelovanja centrifugalne sile. Zrnca škroba najveće gustoće se nalaze ispred mlaznica. Manje granule škroba i vlakna (koji imaju manju gustoću) prelaze na površinu zajedno s vodom i topljivim komponentama.
6. *Rafiniranje škroba*: Nakon koncentriranja, kaša sadrži škrob i neke otopljene tvari koje nisu uklonjene tijekom procesa ekstrakcije soka. Cilj rafiniranja škroba je ukloniti otopljene proteine. Proteini se uklanjaju razrjeđivanjem s vodom, te onda koncentriranjem škroba u višestupanjskom protustrujnom sustavu (hidrociklonu). Čestice veće gustoće (granule škroba) se kreću prema stjenkama hidrociklona.

Koncentrirana škrobna suspenzija se kreće prema dnu ciklona. Procesna voda bez suspenzije ide prema vrhu ciklona.

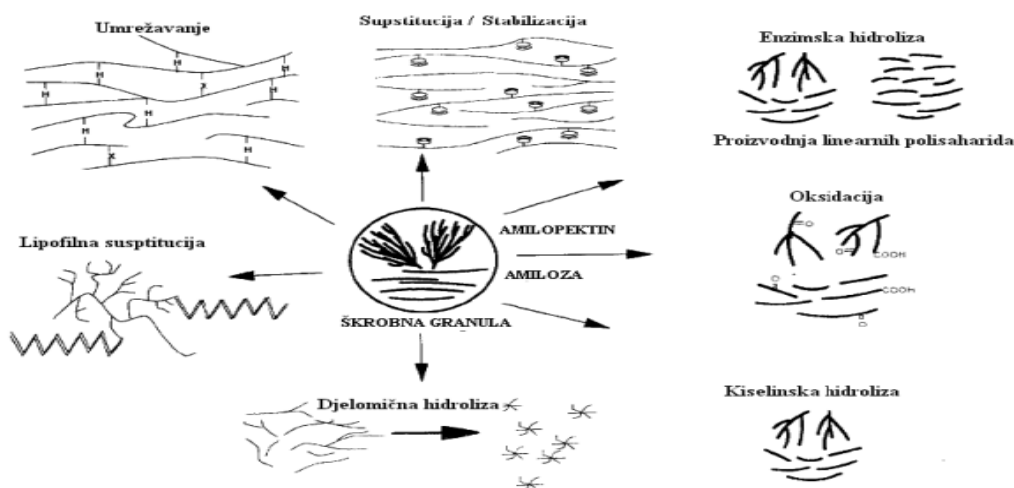
7. *Bočna ekstrakcija*: Cilj bočne ekstrakcije je ponovno dobivanje škroba (finih granula) koje su izgubljene prilikom prelijevanja kod koncentriranja škroba. Ekstrakcija se odvija u konusnim rotirajućim sitima koje se koriste za ekstrakciju vlakna, ali s porama manjih veličina (70  $\mu\text{m}$ ). Konačni postotak dobivenog škroba je 96 %.
8. *Uklanjanje vode iz škroba*: Cilj ovog procesa je ukloniti vodu iz škroba u što većoj količini. Što više vode se ukloni mehaničkim putem u ovom koraku, manja količina će se trebati ukloniti isparavanjem u sušioniku. Voda se uklanja u rotirajućem bubnju u vakuumu.
9. *Sušenje i skladištenje škroba*: Cilj ovog postupka je osušiti škrob na postotak vlage manji od 20 %. Sušenje se odvija u pneumatskom sušioniku. Sušionik se sastoji od četiri dijela. Prvi dio uključuje zagrijavanje zraka do 150 °C. To se postiže u izmjenjivaču topline korištenjem pare. Drugi dio je cijev u kojoj se škrob suši vrućim zrakom. Treći dio čini separacijski dio u kojem se osušeni škrob odvaja od zraka. To se odvija u ciklonu. Četvrti dio sušionika je transportni element. Ovdje se kinetička energija od transportiranja zraka i škroba spaja u jednu cjelinu pomoću ventilatora. Osušeni škrob je najčešće hlađen pomoću zraka kako bi se spriječio problem vezan uz kondenzaciju te se transportira pneumatskim putem u skladišni silos (Radely, 1976.).

### 2.3. MODIFICIRANI ŠKROBOVI

U Europi, 57 % proizvedenog škroba se koristi kao hidrolizat, 23 % kao nativni škrob i 20 % kao modificirani škrob (Röper i Elvers, 2008.). Nativni škrob ima ograničenu primjenu zato što pokazuje nepoželjna svojstva uslijed određenih procesnih uvjeta kao što su temperatura, pH ili tlak. Ta svojstva ograničavaju njihovu primjenu u industriji zbog niske otpornosti na veliku brzinu smicanja, raspadanja pri visokoj temperaturi, retrogradacije i sinereze. Poboljšanje ovih karakteristika škroba uspješno se provodi pomoću modifikacije škroba (Miyazaki i sur., 2006.; Kaur i sur., 2006.).

Modificiranje škroba se provodi pomoću kemijskih metoda (oksidacija, umrežavanje, kationizacija, esterifikacija, eterifikacija i njihova kombinacija), fizikalnih metoda

(preželatinizacija, ekstruzija, suho zagrijavanje, bubrenje i tretman vlažnom toplinom) i enzimskih metoda (**Slika 8**) (Ačkar, 2010.). Pojam „modificirani škrob“ uključuje škrob kojem je izmijenjena kemijska struktura D-glukočnih jedinica. Pomoću modifikacije postižu se željena svojstva škroba 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.)

### 2.3.1. Esterifikacija

Esterifikacija je reakcija supstitucije kod koje se hidroksilna skupina škroba zamjenjuje različitim funkcionalnim skupinama (npr. acetatnom, fosfatnom) te tvori estersku vezu. Stvaranjem esterske veze poboljšavaju se funkcionalna svojstva škrobnih pasti (npr. smanjena sinereza i retrogradacija, niža temperatura želatinizacije, nemogućnost formiranja gela i dr.) (Tomešić, 2009.).

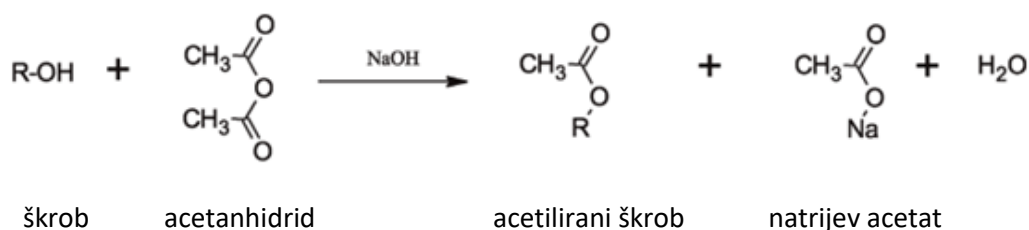
Stupanj supstitucije (DS) označava količinu supstituiranih skupina u škrobnom lancu (Cui, 2005.). On ovisi o vrsti reagensa koji se koristi, koncentraciji reagensa, katalizatoru i vremenu trajanja reakcije. Kod škroba esterifikacija oslabljuje unutarnje međumolekulske veze koje drže granule škroba zajedno i na taj način mijenja oblik i veličinu granula, ali i druga funkcionalna svojstva škroba (Ačkar i sur., 2015.).

### 2.3.2. Škrobni acetati

Za proizvodnju škrobnih acetata koriste se različiti reagensi, kao što su: octena kiselina, acetanhidrid, vinil acetat, N-acetilimidazol, acetil fosfat i N-acetil-N'-metil imidazol-klorid. Katalizatori koji se koriste kako bi se ubrzala reakcija su sumporna kiselina, vodikov peroksid i piridin u alkalnim uvjetima suspenzije (Whistler i sur., 1984.).

Acetiliranje škroba je reakcija između škroba i acetanhidrida kojom nastaje acetilirani škrob (Slika 9). Hidroksilna grupa glukoznih jedinica je esterificirana s acetilnom grupom acetanhidrida (Ačkar i sur., 2015.). U lužnatoj sredini škrob reagira s lužinom i stvara kompleks koji zatim reagira s anhidridom i daje škrobni ester. Sporedne reakcije acetiliranja su deacetiliranje škroba i nastajanje natrijevog acetata (Ačkar, 2010.). Fizikalno-kemijska svojstva acetiliranih škrobova ovise o kemijskoj građi molekule škroba, stupnju supstitucije (DS) i rasporedu supstituiranih acetatnih skupina (Chen i sur., 2002.).

Acetiliranjem se smanjuje čvrstoća veza između škrobnih granula, povećava se bubrenje i topljivost i poboljšava se stabilnost prilikom smrzavanja i otapanja (Rutenberg i Solarek, 1984.). Acetilirani škrobovi se koriste za sprječavanje retrogradacije škroba, smanjenje sinereze i gubitka teksture prilikom skladištenja gotovih proizvoda (Filer, 1998.). Svoju primjenu nalaze u pekarskim proizvodima, umacima, juhama, preljevima za salatu, dječjoj i u smrznutoj hrani.



Slika 9 Acetiliranje škroba (Web 1.)

## 2.4. VISOKONAPONSKO ELEKTRIČNO PRAŽNENJE

Poboljšanje životnog standarda dovodi do povećane potražnje hrane koja je sigurna za konzumiranje i koja ima visokokvalitetna svojstva. U današnje vrijeme sve se više istražuju suvremene tehnologije koje će unaprijediti proces proizvodnje hrane, ali i sačuvati i/ili povećati kvalitetu proizvoda.

Visokonaponsko električno pražnjenje (engl. *High Voltage Electrical Discharge – HVED*) predstavlja netermičku metodu koja je prikladna za procese kod kojih su visoke temperature nepoželjne (Mandal i sur., 2018.). Za mikrobiološku sigurnost hrane i produljenje roka trajanja proizvoda, visokonaponsko električno pražnjenje se koristi za inaktivaciju mikroorganizama i enzima te za uklanjanje toksina iz hrane. Također svoju primjenu nalazi u sterilizaciji ambalaže i dezinfekciji vode (Grgić, 2019.).

Tretiranje uz pomoć HVED-a dovodi do brojnih fizikalnih i kemijskih procesa kao što su stvaranje UV radijacije, udarnih valova i dr. (Chen i sur., 2009.). HVED proizvodi energiju između dviju elektroda koje su uronjene u vodenu otopinu. Visokonaponsko električno pražnjenje u vodi obuhvaća fazu pražnjenja struje i fazu pražnjenja luka. Fazu pražnjenja struje karakteriziraju slabi udarci valova, mali broj mjehurića i aktivnih radikala, dok se u fazi pražnjenja luka broj mjehurića povećava, udarci valova postaju jači i koncentracija slobodnih radikala raste (Zongming i sur., 2019.). Visokonaponsko električno pražnjenje u vodi dovodi do proizvodnje molekula kisika i vodika, vodikovog peroksida, vodikovih i kisikovih radikala.

HVED uređaj (**Slika 10**) se sastoji od generatora koji proizvodi visokonaponske impulse, komore za tretman u kojoj se nalaze dvije elektrode od kojih je jedna spojena na generator visokog napona, dok je druga elektroda uzemljena, kondenzatora (mjesto pohranjivanja energije), prekidača visokog napona i upravljačke jedinice pomoću koje se kontroliraju parametri: brzina miješanja, frekvencija pulsa i vrijeme trajanja procesa. Visokonaponska elektroda je izrađena od nehrđajućeg čelika. Visina elektroda i razmak između elektroda se tijekom procesa mogu podešavati. Prije tretiranja HVED-om, obavezno se mjeri vodljivost vodenoj otopini. Dva najvažnija parametra tijekom korištenja HVED-a su vrijeme trajanja procesa i količina unesene energije (Barišić i sur., 2020.).

Visokonaponsko električno pražnjenje se koristi za razaranje staničnog tkiva u tekućim uzorcima i za ekstrakciju korisnih komponenti iz biljnih materijala i nusproizvoda prehrambene industrije (Boussetta i Vorobiev, 2014.). Međutim, razvoj metode visokonaponskog električnog pražnjenja je u ranoj fazi i njezina primjena u prehrambenoj industriji zahtjeva ulaganje i napore u daljnje istraživanje.



Slika 10 Uređaj za visokonaponsko električno pražnjenje

## 2.5. PULSIRAJUĆE ELEKTRIČNO POLJE

Pulsirajuće električno polje (engl. *Pulsed Electric Field* – PEP) predstavlja netermičku metodu konzerviranja hrane koja se koristi za inaktivaciju mikroorganizama i doprinosi boljem očuvanju boje, okusa, teksture i nutritivnih komponenata hrane (Quass, 1997; Qin i sur., 1998.). Procesiranje pulsirajućim električnim poljem bazira se na upotrebi vrlo brzih pulseva visokog napona (20 – 80 kV/cm) na tekuću ili polutekuću hranu koja je smještena između dviju elektroda. PEP tehnologija uključuje stvaranje električnog polja koji ima visoki napon, izradu komore u kojoj se proizvod minimalno zagrijava i izradu elektrode (Lovrić, 2003.). U komori se nalaze dvije elektrode od kojih je jedna spojena na visoki napon, dok je druga uzemljena (Jelinić, 2020.). Vrijeme trajanja procesa se računa množenjem broja pulseva s efektivnim trajanjem pulseva. Električno polje koje se koristi za tretiranje može biti u obliku valova (eksponencijalno padajući i pravokutni) i u obliku pulseva (bipolarni i oscilirajući) u uvjetima sobne temperature (Zhang i sur., 1995.). Pulsevi visokog napona uzrokuju nastanak pojave elektroporacije, tj. destabilizaciju lipidno-proteinskog sloja stanične stjenke u kojem sloj postane propustan za molekule, što uzrokuje bubrenje i pucanje stanične stjenke (Grbeš, 2017.). PEP tehnologija se uspješno koristi za tretiranje voćnih sokova jabuke i naranče koji imaju niski viskozitet i električnu provodljivost (Qin i sur., 1998.). U posljednje vrijeme PEP se koristi za poboljšanje procesa sušenja, modifikaciju aktivnosti enzima i očuvanje krute i polukrute hrane (Angersbach i Knorr, 1997.). Također svoju primjenu nalazi u tome da izbjegne nepoželjne elektrolitičke reakcije i preveliko zagrijavanje (Elez-Martinez i sur., 2006.; Min i sur., 2007.). Primjenjuje se u procesima ekstrakcije tako što povećava prinos

ekstrakcije polifenola iz sjemenki grožđa, kao i pektina iz komine jabuke (Liu i sur., 2011.; Vorobiev i Lebovka 2010.). Uređaj za tretiranje hrane pulsirajućim električnim poljem prikazan je na **Slici 11**.



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

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**



### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je provesti eksperimentalno istraživanje o modifikaciji nativnog krumpirovog škroba i acetiliranju škroba tretiranjem visokonaponskim električnim pražnjenjem i pulsirajućim električnim poljem. U tom cilju, modificiranim škrobovima određen je postotak acetiliranja i stupanj supstitucije, a kapacitet bubrenja i indeks topljivosti u vodi, teksturu škrobnih gelova i termofizikalna svojstva određena su nativnim i modificiranim škrobovima.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Acetiliranje

*Pribor:*

- pH metar,
- magnetska mješalica 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 % s. tv. škroba) 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 miješa još 10 minuta. Ukupno vrijeme reakcije kod svih uzoraka je  $35 \pm 2$  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 ispiri s 1 L destilirane vode. Tako pripremljeni 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 kao kod klasičnog postupka 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,
- Erlenmeyerova 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 nativnim 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) škrobova

*Pribor:*

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

*Postupak*

Nativni 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 koristio se uređaj TA-XT Plus, Stablemicrosystem, Velika Britanija (**Slika 12**).



**Slika 12** Uređaj Texture analyzer TA-XT plus

Od nativnih i modificiranih škrobova prirede se 8 %-tne suspenzije (30 g suspenzije). Suspenzije se potom zagrijavaju na temperaturi 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 svojstva

Za određivanje termofizikalnih svojstava uzoraka koristi se diferencijalni motridbeni kalorimetar (DMK) Mettler-Toledo DSC model 822e, a mjerenja se provode u atmosferi dušika čistoće 5.0 (Linde). Rezultati se prikazuju i obrađuju STARe software-om. 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)*

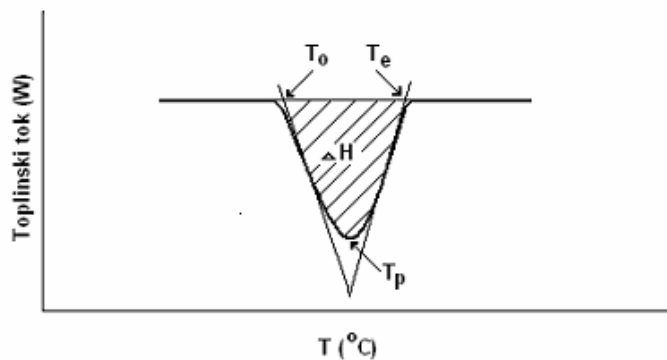
Za mjerenje termofizikalnih svojstava (želatinizacije i retrogradacije) važe se između 10 do 20 mg uzorka. Nativni ili modificirani škrobovi važu se u standardnu aluminijsku posudu (40  $\mu$ L), a nakon toga se mikrošpicom dodaje destilirana voda kako bi se pripravila suspenzija sa određenim udjelom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

1. Za kontrolne uzorke dodaje se destilirana voda kako bi se pripravile suspenzije koje sadrže 30 % s. tv. nativnog 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 određuje retrogradacija škroba, mjerenjem entalpije pomoću DMK uređaja. Uzorci se podvrgavaju temperaturnom programu zagrijavanja od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min. Za svaki uzorak provedena su dva 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, odnosno retrogradacije škroba pomoću «STARe» softvera (Slika 13).



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

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**



U ovom radu provedeno je istraživanje o utjecaju visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja na modifikaciju krumpirovog škroba i acetiliranje škroba uz dodatak 4, 6 i 8 % acetanhidrida.

### ***Utjecaj acetiliranja i stupnja supstitucije***

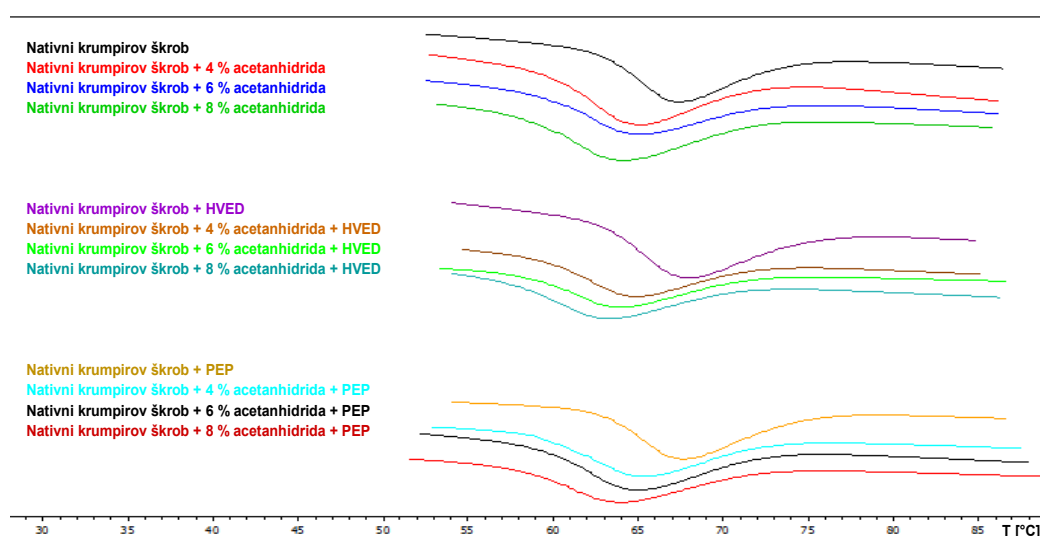
**Tablica 1** Rezultati % Acetiliranja i stupnja supstitucije acetiliranih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP)

| Uzorak   | % Acetiliranja | Stupanj supstitucije |
|--|----------------|----------------------|
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida        | 0,92 ± 0,02    | 0,035 ± 0,001        |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida        | 1,34 ± 0,05    | 0,051 ± 0,002        |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida        | 1,72 ± 0,02    | 0,065 ± 0,001        |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED | 0,85 ± 0,02    | 0,032 ± 0,001        |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED | 1,35 ± 0,02    | 0,051 ± 0,001        |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + HVED | 1,68 ± 0,02    | 0,064 ± 0,001        |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP  | 0,92 ± 0,02    | 0,035 ± 0,001        |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP  | 1,20 ± 0,07    | 0,045 ± 0,003        |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP  | 1,58 ± 0,07    | 0,060 ± 0,003        |

U **Tablici 1** prikazan je % Acetiliranja i stupanj supstitucije nativnih i acetiliranih škrobova krumpira uz korištenje visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja. Najveći postotci acetiliranja su postignuti kada je acetiliranje bilo provođeno s 8 % acetanhidrida, bez obzira na primijenjeni postupak. Pomoću korištenja HVED-a ostvaruje se veći % Acetiliranja i veći stupanj supstitucije u odnosu na PEP, ali je učinak primjenom obje metode bio manji u usporedbi s klasičnim postupkom acetiliranja. Povećanjem udjela acetanhidrida povećava se stupanj supstitucije, što su u svom radu dokazali Xu i sur. (2004.).

### Svojstva želatinizacije

Slika 14 i Tablica 2 prikazuju vrijednosti početne temperature ( $T_0$ ), temperature vrha ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije želatinizacije ( $\Delta H$ ) pripremljenih suspenzija nativnih i acetiliranih krumpirovih škrobova koji su tretirani visokonaponskim električnim pražnjenjem i pulsirajućim električnim poljem. Iz rezultata je vidljivo da acetilirani škrobovi imaju nižu temperaturu želatinizacije od nativnog krumpirovog škroba. Sniženje temperature želatinizacije acetiliranih škrobova u odnosu na native škrobove također je zabilježio Babić (2007.). Najniža završna temperatura želatinizacije je postignuta kod nativnog krumpirovog škroba koji je tretiran s HVED-om i dodatkom 8 % acetanhidrida. Modificirani nativni krumpirovi škrobovi koji su tretirani s PEP-om imaju najvišu završnu temperaturu želatinizacije, u odnosu na klasično acetilirane krumpirove škrobove i acetilirane krumpirove škrobove koji su tretirani s HVED-om. Modificirani škrobovi imaju za 2 do 4 °C niže temperature želatinizacije u odnosu na nativni krumpirov škrob, što je bilo neovisno o načinu provođenja acetiliranja, ali su te razlike bile značajnije kod škrobova acetiliranih uz primjenu HVED-a i PEP-a. Entalpije želatinizacije krumpirovih škrobova koji su acetilirani i tretirani HVED-om i PEP-om su niže u odnosu na uzorke škroba acetilirane klasičnim postupkom. Tretiranjem nativnog škroba PEP-om ostvaruju se veće sniženje entalpije želatinizacije u odnosu na tretiranje škroba HVED-om.



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

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

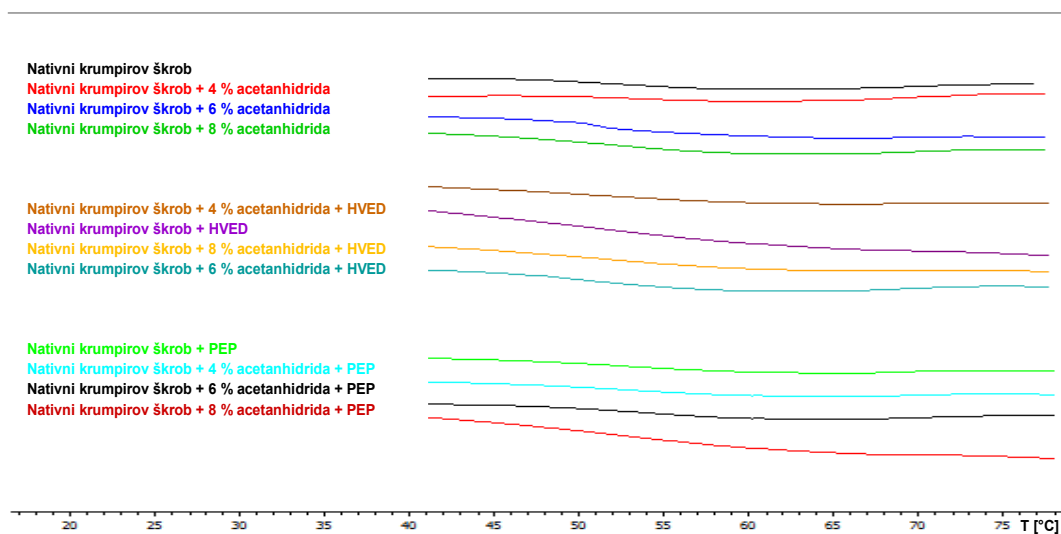
| Uzorak   | T <sub>0</sub> (°C) | T <sub>p</sub> (°C) | T <sub>e</sub> (°C) | ΔH (J/g)    |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| Nativni krumpirov škrob                            | 62,03 ± 0,03        | 66,81 ± 0,20        | 74,10 ± 0,29        | 5,47 ± 0,03 |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida        | 59,04 ± 0,01        | 64,33 ± 0,11        | 71,99 ± 0,18        | 4,79 ± 0,06 |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida        | 58,49 ± 0,62        | 64,10 ± 0,55        | 71,63 ± 0,07        | 4,02 ± 0,07 |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida        | 57,84 ± 0,01        | 63,68 ± 0,10        | 71,11 ± 0,12        | 4,00 ± 0,06 |
| Nativni krumpirov škrob + HVED                     | 62,04 ± 0,08        | 67,39 ± 0,05        | 75,23 ± 0,30        | 5,33 ± 0,19 |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED | 58,96 ± 0,06        | 64,30 ± 0,08        | 71,91 ± 0,09        | 4,45 ± 0,22 |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED | 57,66 ± 0,59        | 63,39 ± 0,25        | 71,20 ± 0,26        | 3,94 ± 0,06 |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + HVED | 57,02 ± 0,13        | 62,76 ± 0,08        | 70,67 ± 0,04        | 3,43 ± 0,20 |
| Nativni krumpirov škrob + PEP                      | 62,19 ± 0,26        | 67,11 ± 0,33        | 74,37 ± 0,35        | 4,50 ± 0,08 |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP  | 59,09 ± 0,13        | 64,62 ± 0,36        | 72,27 ± 0,28        | 4,39 ± 0,54 |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP  | 58,63 ± 0,23        | 64,37 ± 0,14        | 72,47 ± 0,05        | 4,08 ± 0,01 |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP  | 57,48 ± 0,45        | 63,63 ± 0,16        | 71,64 ± 0,07        | 3,42 ± 0,24 |

\*Parametri želatinizacije: T<sub>0</sub> – početna temperatura; T<sub>p</sub> – temperatura vrha; T<sub>e</sub> – završna temperatura; ΔH – entalpija želatinizacije

### Svojstva retrogradacije

Slika 15 i Tablica 3 prikazuju vrijednosti početne temperature (T<sub>0</sub>), temperature vrha (T<sub>p</sub>), temperature završetka procesa (T<sub>e</sub>) i entalpije retrogradacije (ΔH) pripremljenih acetiliranih krumpirovih škrobova nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C. Iz rezultata je vidljivo da acetilirani uzorci uglavnom imaju više temperature retrogradacije u usporedbi s nativnim škrobovima. Izuzetak predstavlja škrob acetiliran uz primjenu PEP-a, kod kojeg je acetiliranjem zabilježen pad završne temperature retrogradacije. Tako je najniža završna temperatura retrogradacije

( $T_e = 72,36 \pm 0,32 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zabilježena kod nativnog krumpirovog škroba acetiliranog s 8 % acetanhidrida i tretiranog PEP-om. Modificirani škrobovi acetilirani klasičnim postupkom te primjenom HVED-a imaju za 2 do 5  $^\circ\text{C}$  više završne temperature retrogradacije u odnosu na native škrobove, dok škrobovi acetilirani primjenom PEP-a imaju za 1 do 2  $^\circ\text{C}$  nižu završnu temperaturu retrogradacije u odnosu na nativni škrob tretiran PEP-om bez dodatka acetanhidrida. Najveća vrijednost entalpije retrogradacije ( $\Delta H = 1,56 \pm 0,01 \text{ J/g}$ ) se postiže kod nativnog krumpirovog škroba tretiranog pomoću PEP-a. Iz rezultata je vidljivo da je sniženje entalpije retrogradacije više što je veći % Acetiliranja, bez obzira na način provođenja modifikacije. Tretiranjem škroba PEP-om dolazi do naglog pada vrijednosti entalpije retrogradacije kako se povećava % Acetiliranja, dok je pad vrijednosti entalpija retrogradacije škroba tretiranog HVED-om i klasično tretiranog škroba znatno blaži. Hey-Lin i Byoungseung (2009.) su u svom istraživanju dokazali da je acetilirani škrob batata imao veće sniženje entalpije retrogradacije u odnosu na nativni škrob. Oni su također pretpostavili da je sniženje entalpije retrogradacije posljedica smanjenja sile između lanaca u molekuli škroba i zbog povećane sposobnosti zadržavanja vode u molekuli škroba.



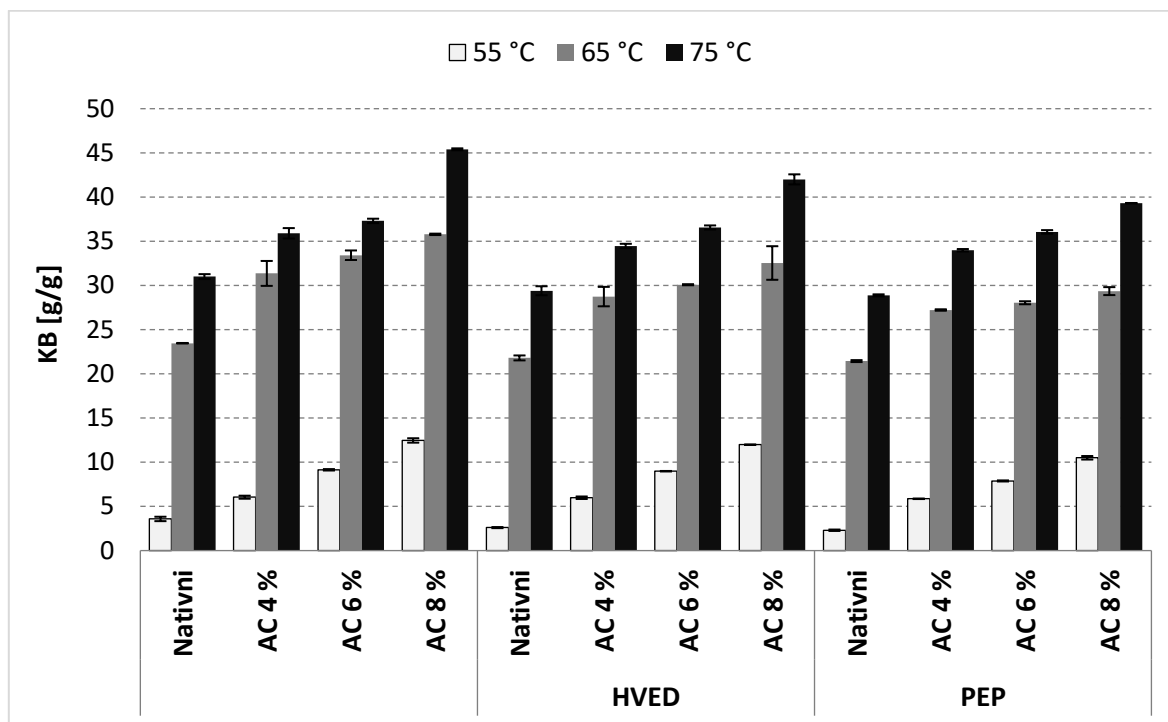
**Slika 15** Krivulje retrogradacije gelova nativnih i acetiliranih škrobova krumpira modificiranih klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja (HVED) i pulsirajućeg električnog polja (PEP) nakon 14 dana skladištenja pri 4  $^\circ\text{C}$

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

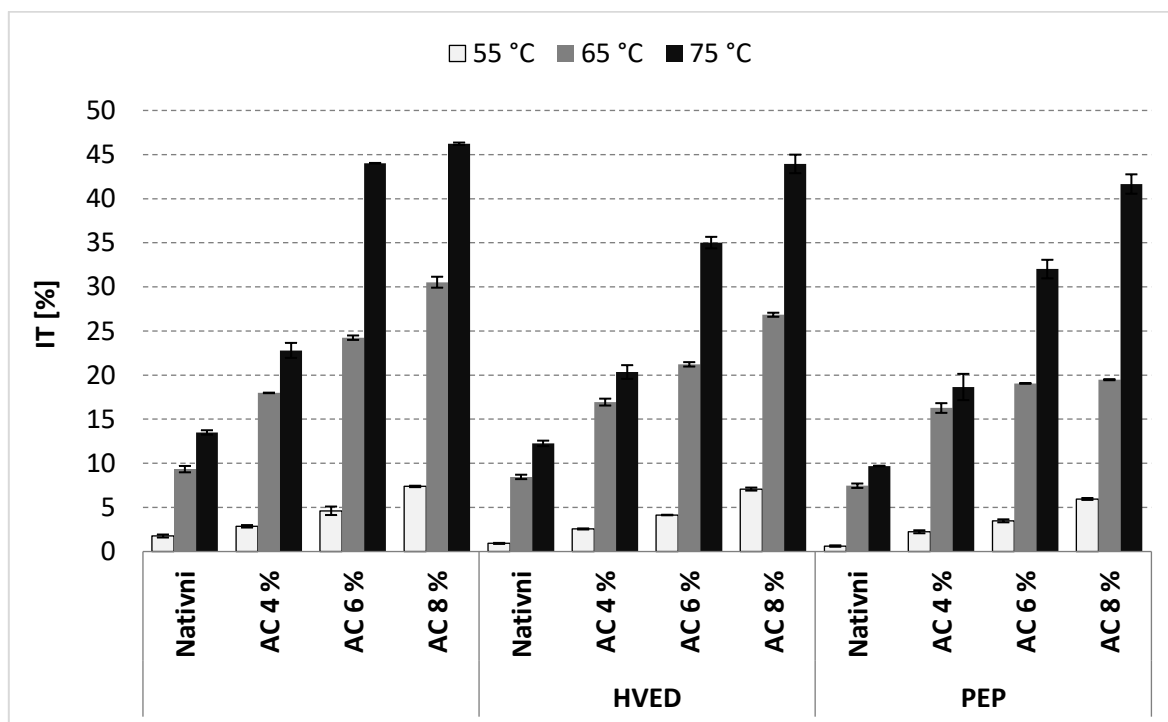
| Uzorak   | T <sub>o</sub> (°C) | T <sub>p</sub> (°C) | T <sub>e</sub> (°C) | ΔH (J/g)    |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| Nativni krumpirov škrob                            | 47,57 ± 0,11        | 59,58 ± 0,23        | 68,35 ± 0,10        | 1,52 ± 0,15 |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida        | 48,35 ± 0,05        | 59,61 ± 0,41        | 73,43 ± 0,42        | 1,40 ± 0,07 |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida        | 49,51 ± 0,37        | 59,86 ± 0,04        | 73,78 ± 0,17        | 1,39 ± 0,00 |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida        | 49,82 ± 0,42        | 59,86 ± 0,01        | 73,72 ± 0,42        | 1,25 ± 0,01 |
| Nativni krumpirov škrob + HVED                     | 48,16 ± 0,01        | 59,62 ± 0,34        | 70,74 ± 0,08        | 1,44 ± 0,13 |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED | 47,48 ± 0,50        | 59,82 ± 0,10        | 72,70 ± 0,91        | 1,36 ± 0,21 |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED | 48,13 ± 0,17        | 59,62 ± 0,16        | 73,20 ± 0,11        | 1,25 ± 0,08 |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + HVED | 49,83 ± 0,12        | 59,83 ± 0,04        | 73,95 ± 0,20        | 1,27 ± 0,01 |
| Nativni krumpirov škrob + PEP                      | 48,09 ± 0,37        | 59,52 ± 0,45        | 75,72 ± 0,25        | 1,56 ± 0,01 |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP  | 50,52 ± 0,37        | 60,06 ± 0,20        | 72,93 ± 0,21        | 1,27 ± 0,01 |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP  | 49,74 ± 0,81        | 59,82 ± 0,04        | 75,07 ± 0,81        | 1,19 ± 0,06 |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP  | 49,69 ± 0,23        | 59,54 ± 0,42        | 72,36 ± 0,32        | 1,06 ± 0,04 |

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

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



Slika 16 Kapacitet bubrenja (KB) nativnih i modificiranih škrobova krumpira pri različitim temperaturama



Slika 17 Indeks topljivosti (IT) nativnih i modificiranih škrobova krumpira pri različitim temperaturama

**Slike 16 i 17** prikazuju kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti (IT) nativnih i modificiranih škrobova krumpira pri temperaturama od 55 do 75 °C. Iz rezultata je vidljivo da su acetilirani škrobovi, bez obzira na način provođenja acetiliranja, imali veći KB od nativnih škrobova pri svim temperaturama. Nadalje, uočeno je da s povećanjem % Acetiliranja dolazi do povećanja kapaciteta bubrenja. Najveći porast kapaciteta bubrenja je uočen kod krumpirovog škroba koji je bio acetiliran s 8 % acetanhidrida i to kod 75 °C. Uspoređujući vrijednosti KB između acetiliranog krumpirovog škroba tretiranog s HVED-om s acetiliranim krumpirovim škrobom koji je tretiran s PEP-om, vidljivo je da se veći kapacitet bubrenja postiže tretiranjem s HVED-om. Sposobnost bubrenja škrobnih granula vezana je uz karakteristike molekule amilopektina, a amiloza ima ulogu u inhibiranju bubrenja amilopektina (Wang i Copeland, 2013.). Singh i sur. (2004.) su u svom radu dokazali da s povećanjem % Acetiliranja raste kapacitet bubrenja u krumpirovom i kukuruznom škrobu.

Acetilirani škrobovi su također imali veći indeks topljivosti od nativnih škrobova kod svih ispitivanih temperatura, uz najznačajnije povećanje kod temperature od 75 °C. Također se s povećanjem % Acetiliranja povećava IT. Najveća vrijednost indeksa topljivosti se ostvarila kod nativnog krumpirovog škroba acetiliranog s 8 % acetanhidrida klasičnim postupkom. Uspoređujući indeks topljivosti kod acetiliranog krumpirovog škroba tretiranog s PEP-om s acetiliranim krumpirovim škrobom koji je tretiran s HVED-om uočljivo je da se niže vrijednosti indeksa topljivosti uočavaju kod primjene PEP-a. Acetilirani škrobovi imaju veći KB i IT nego nativni škrobovi zato što acetiliranje oslabljuje unutar molekulske veze između molekula škroba (Rutenberg i sur., 1984.). Qian i sur. (2019.) proveli su istraživanje o tome kako različite metode modifikacije utječu na fizikalno-kemijska i reološka svojstva škroba kineskog jama. Rezultati su pokazali da svi modificirani škrobovi jama imaju veći kapacitet bubrenja i indeksa topljivosti nego nativni škrob.

**Tekstura gelova**

**Tablica 4** Rezultati teksture nativnih 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] |
|--|-------------------|------------------|------------------|
| Nativni krumpirov škrob                            | 5,78 ± 0,08       | 629,04 ± 1,01    | -102,83 ± 5,84   |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida        | 4,79 ± 0,08       | 185,29 ± 10,70   | -82,61 ± 2,42    |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida        | 3,61 ± 0,04       | 131,69 ± 3,95    | -65,79 ± 3,06    |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida        | 3,04 ± 0,07       | 109,57 ± 1,96    | -57,22 ± 2,26    |
| Nativni krumpirov škrob + HVED                     | 5,25 ± 0,11       | 541,58 ± 15,57   | -89,00 ± 1,47    |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + HVED | 4,50 ± 0,01       | 145,73 ± 8,26    | -73,85 ± 3,66    |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + HVED | 3,36 ± 0,08       | 114,92 ± 6,85    | -62,51 ± 1,60    |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + HVED | 2,86 ± 0,16       | 101,09 ± 3,84    | -53,28 ± 3,41    |
| Nativni krumpirov škrob + PEP                      | 5,00 ± 0,06       | 530,88 ± 3,62    | -85,97 ± 0,64    |
| Nativni krumpirov škrob + 4 % acetanhidrida + PEP  | 3,93 ± 0,04       | 133,97 ± 14,18   | -66,83 ± 0,28    |
| Nativni krumpirov škrob + 6 % acetanhidrida + PEP  | 3,25 ± 0,08       | 108,27 ± 3,80    | -49,05 ± 2,45    |
| Nativni krumpirov škrob + 8 % acetanhidrida + PEP  | 2,62 ± 0,04       | 89,16 ± 5,45     | -48,89 ± 2,42    |

**Tablica 4** prikazuje teksturu nativnih i acetiliranih škrobova krumpira koji su modificirani klasičnim postupkom te uz primjenu visokonaponskog električnog pražnjenja i pulsirajućeg električnog polja. Iz tablice je vidljivo da acetilirani škrobovi imaju manju čvrstoću od nativnog škroba, bez obzira na način provođenja acetiliranja. S povećanjem % Acetiliranja dolazi do naglog smanjenja čvrstoće gela. Najmanju čvrstoću gela ima nativni krumpirov škrob acetiliran s 8 % acetanhidrida i tretiran s PEP-om. Također, važno je napomenuti kako gelovi acetiliranih škrobova krumpira tretirani HVED-om i PEP-om imaju manju čvrstoću od gelova klasično acetiliranih škrobova uz izraženije smanjenje kod primjene PEP-a. Tvrdća je



mjera količine sile potrebna za postizanje određene deformacije; što je veća tvrdoća to je čvršći gel (Huang i sur., 2007.). Acetilirani škrobovi imaju manju čvrstoću zato što acetatne skupine ometaju povezivanje otopljenih molekula škroba (Saartrat i sur., 2005.). Babić (2007.) je u svom radu dokazao da su gelovi acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke imali manju čvrstoću od gelova nativnih škrobova.

S povećanjem % Acetiliranja snizila se sila pucanja gela, bez obzira na način provođenja acetiliranja. Nadalje, tretiranje nativnog škroba krumpira s HVED-om i PEP-om također je uzrokovalo smanjenje sile pucanja gelova. Osim toga, uočeno je da je kod acetiliranih škrobova krumpira koji su tretirani PEP-om sila pucanja gela manja u odnosu na acetilirane škrobove krumpira koji su tretirani HVED-om. Najnižu silu pucanja ima krumpirov škrob s 8 % acetanhidrida koji je tretiran PEP-om.

Adhezija se također smanjuje s povećanjem % Acetiliranja. Najveće vrijednosti adhezije su zabilježene kod nativnog krumpirovog škroba, a uspoređujući acetilirane škrobove najviše vrijednosti su postignute kod klasičnog postupka modifikacije. HVED-om se postižu nešto niže vrijednosti u odnosu na klasično acetilirani škrob, dok se uz pomoć PEP-a postižu najniže vrijednosti adhezije. Wani i sur. (2012.) su u svom istraživanju dokazali da su čvrstoća i adhezija acetiliranih škrobnih gelova niže nego kod nativnog škroba.

## **5. ZAKLJUČCI**

Na temelju rezultata ovog istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Postotak acetiliranja i stupanj supstitucije povećali su se dodatkom acetanhidrida u svim tretiranim škrobovima.
2. Acetilirani škrobovi krumpira, bez obzira na način provođenja acetiliranja, želatiniziraju kod nižih temperatura i imaju niže entalpije želatinizacije u odnosu na native škrbove. Sniženje temperature i entalpije je proporcionalno s povećanjem postotka acetiliranja. Tretiranjem škroba HVED-om ostvaruju se niže temperature želatinizacije u odnosu na tretiranje škroba PEP-om.
3. Acetilirani škrobovi krumpira, bez obzira na način provođenja acetiliranja, imaju manju sposobnost retrogradacije u usporedbi s nativnim škrobovima. Razlog tome je povećanje postotka acetiliranja. Tretiranje škroba PEP-om daje niže entalpije retrogradacije u odnosu na tretiranje škroba HVED-om.
4. Acetilirani škrobovi krumpira, bez obzira na način provođenja acetiliranja, imaju veći kapacitet bubrenja i indeks topljivosti od nativnih škrobova kod svih temperatura mjerenja. Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti je veći kod acetiliranih škrobova krumpira tretiranih HVED-om u odnosu na acetilirane škrbove krumpira tretirane PEP-om.
5. Gelovi acetiliranih škrobova krumpira, bez obzira na način provođenja acetiliranja, imaju manju čvrstoću, silu pucanja i adheziju u odnosu na native škrbove. Gelovi acetiliranih škrobova krumpira tretiranih HVED-om imaju manju čvrstoću, silu pucanja i adheziju u odnosu na gelove acetiliranih škrobova krumpira tretiranih PEP-om.

## **6. LITERATURA**

- Ačkar Đ, Babić J, Jozinović A, Miličević B, Jokić S, Miličević R, Rajič M, Šubarić D: Starch modification by organic acids and their derivatives: A review. *Molecules*, 20:19554-19570, 2015.
- Ačkar Đ: Izoliranje, modificiranje i karakteriziranje škroba pšenice. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- Angersbach A and Knorr D: High intensity electric field pulses as pretreatment for affecting dehydration characteristics and rehydration properties of potato cubes, *Nahrung*, 55: 143-146, 1997.
- 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.
- Badenhuizen NP: Formation and distribution of amylose and amylopectin in the starch granule. *Nature*, 197:464-467, 1963.
- 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: Carbohydrates. U: *Food Chemistry*. O.R. Fennema (ur.), MarcelDekker, Inc. New York, 191-204, 1996.
- BeMiller JN, Whistler RL: *Starch: Chemistry & Technology*. Third edition, Academic press Inc. SAD, 2009.
- Boussetta N, Vorobiev E: Extraction of valuable biocompounds assisted by high voltage electrical discharges: a review. *Comptes Rendus Chimie*, 17, 197-203, 2014.
- Buleon A, Colonna P, Planchot V, Ball S: Starch granule: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2):85-112, 1998.
- Chamberlain EK, Rao MA: Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90 % DMSO/10 % water. *Carbohydrate Polymers*, 40(4):251-260, 1999.

- 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 ZG, 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(2):219-226, 2004.
- Cui SW: *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications*. CRC Press, SAD, 2005.
- Delmer DP, Amor Y.: Cellulose biosynthesis. *Plant Cell*, 7(7):987-1000, 1995.
- 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.
- Elez-Martínez P, Aguiló-Aguayo I, Martín-Belloso O: Inactivation of orange juice peroxidase by high-intensity pulsed electric fields as influenced by processing parameters. *Journal of the Science and Food Agriculture*, 86:71–81, 2005.
- Eliasson AC: *Starch in Food*. Woodhead Publishing Ltd., Eng, 2004.
- Filer LJ: *Modified food starch: An update*. *Journal of the American Dietetic Association*, 88(3):342-4, 1998.
- Gallant DJ, Bouchet B, Buleon A, Perez S: Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. *European Journal of Clinical Nutrition*, 46 Supplement 2, S3-S16, 1992.
- Gope S, Samy D, Paul AK, Das AB: Effect of alcohol-acid modification on physicochemical, rheological and morphological properties of glutinous rice starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93(Pt A):860–867, 2016.
- 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.
- Hey-Lin L, Byoungseung Y: Dynamic Rheological and Thermal Properties of Acetylated Sweet Potato Starch, *Starch*, 61:407-431, 2009.
- 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(3), 411–418, 2007.
- Jelinić J: Primjena novih tehnologija za ekstrakciju polifenola iz komine borovnice. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2020.
- Jonhed A: Properties of modified starches and their use in the surface treatment paper. *Disertacija*. Faculty of Technology and Science, Chemical Engineering, Karlstad, 2006.
- Kaur L, Singh J, Singh N: Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of the Science and Food Agriculture*, 86:1945–1954, 2006.
- Kohyama K, Nishinari K: Effect of soluble sugars on gelatinization and retrogradation of sweet potato starch. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 39, 8, 1406-1410, 1991.
- Korma SA, Alahmad K, Niazi S, Ammar AF, Zaaboul F, Zhang T: Chemically modified starch and utilization in food stuffs. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 5(4):264-272, 2016.
- Liu D, Vorobiev D, Savoie R, Lanoiselle JL: Extraction of polyphenols from grape seeds by unconventional methods and extract concentration through polymeric membrane. In *Food Process Engineering in a Changing World. Proceedings*
- Lovrić T: *Procesi u Prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*, HINUS, Zagreb, 2003.
- Mandal R, Singh A, Pratap Singh A: Recent developments in cold plasma decontamination technology in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 80:93-103, 2018.

- Miles MJ, Morris VJ, Orford PD, Ring SG: The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*, 135, 271-181, 1985.
- Min S, Evrendilek GA, Zhang QH: Pulsed electric fields: processing system, microbial and enzyme inhibition, and shelf-life extension of foods. *IEEE Transaction of Plasma Science*, 35:59–73, 2007.
- Miyazaki M, Van Hung P, Maeda T, Morita N: Recent advances in application of modified starches for breadmaking. *Trends in Food Science & Technology*, 17(11):591–599, 2006.
- Neelam K, Vijay S, Lalit S: Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives. *International Research Journal of Pharmacy*, 3(5):25-31, 2012.
- Parađiković N: *Osnove proizvodnje povrća*. Katava, Koprivnica, 2002.
- Qian SY, Tang MQ, Gao Q, Wang XW, Zhang JW, Tanokura M, Xue YL: Effects of different modification methods on the physicochemical and rheological properties of Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) starch. *Food Science and Technology*, 116:108513, 2019.
- Qin BL, Barbosa-Cánovas GV, Swanson B, Pedrow PD, Olsen RG: Inactivating microorganisms using a pulsed electric field continuous treatments system. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 34: 43-50, 1998.
- Quass DW: Pulsed electric field processing in the food industry. A status report on pulsed electric field. Palo Alto, CA. *Electric Power Research Institute*. CR- 109742. 2335, 1997.
- Radley JA: *Starch Production Technology*. London, UK: Applied Science Publishers Ltd., 214, 1976.
- Röper H, Elvers B: Starch. 3. Economic Aspects. In: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (7th ed.). New York: John Wiley & Sons, 21–22, 2008.
- Rutenberg MW, Solarek D: *Starch derivatives: Production and uses*. In *Starch Chemistry and Technology*, San Diego: Academic Press, 311–388, 1984.



- Saartrat S, Puttanlek C, Rungsardthong V, Uttapap D: Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydrate Polymers*, 61:211-221, 2005.
- Santana AL, Meireles MAA: New starches are the trend for industry applications: A review. *Food and Public Health*, 4(5):229-241, 2014.
- Santelia D, Zeeman SC: Progress in Arabidopsis starch research and potential biotechnological applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 22(2):271-280, 2011.
- Shuren J: Production and use of modified starch and starch derivatives in China. In: Howeler RH, Tan SL, editors. Cassava's Potential in Asia in the 21st Century: Present Situation and Future Research and Development Needs. In: Proceedings of 6th Regional Workshop; 21-25 February 2000; Ho Chi Minh City, Vietnam, 553-563, 2000.
- Singh N, Chawla D, Singh J: Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chemistry*, 86(4):601-608, 2004.
- Spies RD, Hosney RC: Effect of sugars and gelatinization. *Cereal Chemistry*, 59:128-131, 1982.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Modificiranje škroba radi proširenja primjene. *Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi*, 1:247-258, 2012.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: *Tehnologija škroba*, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
- Šubarić D: Nastavni materijali iz kolegija „*Tehnologija ugljikohidrata*“, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2020.
- Tako M, Tamaki Y, Teruya T, Takeda Y: The principles of starch gelatinization and retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*, 5(03):280-291, 2014.
- Tesch S, Gerhards C, Schubert H: Stabilization of emulsions by osa starches. *Journal of Food Engineering*, 54(2):167-174, 2002.
- Tester RF, Karkalas J, Qi X: Starch structure and digestibility. Enzyme-Substrate relationship. *World's Poultry Science Journal*, 60: 186-195, 2004.

- Tomešić M: Priprava i karakteriziranje modificiranog škroba tapioke s epiklorhidrinom. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2009.
- Ugarčić-Hardi Ž: *Tehnologija proizvodnje i prerade brašna*, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 1999.
- Vorobiev E, Lebovka N: Enhanced extraction from solid foods and biosuspensions by pulsed electrical energy. *Food Engineering Reviews*, 2:95–108, 2010.
- Walter RH: *Polysaccharide association structures in food*. Marcel Dekker, Inc. New York, SAD, 1998.
- Wang SJ, Copeland L: Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review. *Food & Function*, 4:1564-1580, 2013.
- Wani IA, Sogi DS, Gill BS: Physicochemical properties of acetylated starches from some Indian kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(9):1993-1999, 2012.
- Web 1.: Chemical Properties of Starch and Its Application in the Food Industry (Egharevba HO) <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.87777> (17.8.2020.)
- Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF: *Starch, chemistry and technology*. Second edition. Academic Press Inc. SAD, 1984.
- Whistler RL, Miller JN, Paschall EF: *Starch Chemistry and Technology*. Vol. 2, Academic Press, London, 376–378, 1984.
- Xu Y, Miladinov V, Hanna MA: Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81, 735-740, 2004.
- Zhang QH, Barbosa-Cánovas GV, Swanson BG: Engineering aspects of pulsed electric field pasteurization. *Journal of Food Engineering*, 25:261–281, 1995.
- 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.
- Zijlstra K: Bijdragen tot de kennis van het aardappelzetmeel (*Contributions to the knowledge of potato starch*). The Netherlands: Rijksuitgeverij, The Hague, 1941.

Zongming L, Yang F, Jun X: Recent advances in high voltage electric discharge extraction of bioactive ingredients from plant materials. *Food Chemistry*, 277:246–260, 2019.