

Fizikalna svojstva i udio ergot alkaloida u kukuruznim snack proizvodima s dodatkom raženih posija

Barišić, Veronika

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:109:341973>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**

REPOZITORIJ

PTF

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**

Veronika Barišić

**FIZIKALNA SVOJSTVA I UDIO ERGOT ALKALOIDA U KUKURUZNIM
SNACK PROIZVODIMA S DODATKOM RAŽENIH POSIJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, veljača, 2018.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 20, 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 III. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 3. srpnja 2017.**Mentor:** doc. dr. sc. *Antun Jozinović***Komentor:** doc. dr. sc. *Bojan Šarkanj***Fizikalna svojstva i udio ergot alkaloida u kukuruznim snack proizvodima s dodatkom raženih posija***Veronika Barišić, 377-DI***Sažetak:**

Cilj ovog istraživanja je bio ispitivanje fizikalnih svojstava ekstrudiranih snack proizvoda na bazi kukuruzne krupice s dodatkom raženih posija od 10 različitih uzoraka raži prikupljenih slučajnim odabirom od hrvatskih proizvođača te određivanje količine ergot alkaloida pomoću LC/MS-MS metode. Ražene posije su dodavane u kukuruznu krupicu u udjelima 10 i 20 %. Zamjesi s 15 % vlage ekstrudirani su u jednupužnom laboratorijskom ekstruderu, nakon čega su osušeni na zraku i provedene su analize.

Utvrđeno je da je dodatak raženih posija u kukuruzne snack proizvode imao veliki utjecaj na fizikalna svojstva i udio ergot alkaloida. Dodatkom raženih posija došlo je do smanjenja ekspanzijskog omjera te povećanja nasipne mase kod gotovo svih uzoraka u odnosu na uzorak kukuruznog snack proizvoda bez dodatka raženih posija. Tvrdoa ekstrudata smanjena je dodatkom raženih posija, dok utjecaj na lomljivost nije bio tako značajan, pri čemu su vrijednosti kod većine uzoraka također smanjene. Dodatak raženih posija i proces ekstruzije imali su značajan utjecaj na promjenu boje, uz izraženiji utjecaj kod većeg udjela posija. Gotovo svi ekstrudirani snack proizvodi imali su manji udio ukupnih ergot alkaloida u odnosu na uzorke sirovih raženih posija, dok se ekstruzijom povećao udio paspalne kiseline.

Ključne riječi: ekstruzija, ergot alkaloidi, ražene posije, kukuruzni snack proizvodi, LC-MS/MS**Rad sadrži:** 39 stranica
11 slika
8 tablica
0 priloga
36 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.	doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i>	član-mentor
3.	doc. dr. sc. <i>Bojan Šarkanj</i>	član-komentor
4.	izv. prof. dr. sc. <i>Đurđica Ačkar</i>	zamjena člana

Datum obrane: 19. veljače 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Carbohydrate Technology
Franje Kuhača 20, 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 extraordinary session no. III. held on July 3, 2017.

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

Co-mentor: *Bojan Šarkanj*, PhD, assistant prof.

Physical properties and content of ergot alkaloids in corn snack products with addition of rye bran

Veronika Barišić, 377-DI

Summary:

The aim of this study was to investigate the physical properties of extruded snack products based on corn grits with the addition of rye bran from 10 different rye samples collected randomly from Croatian manufacturer, and determination ergot alkaloids quantity by using LC/MS-MS method. Rye brans were added to the corn grits in shares of 10 and 20%. Mixtures with 15% moisture content were extruded in a single laboratory extruder and then air-dried and analyzed.

It was found that the addition of rye bran in corn snack products had a major influence on the physical properties and the quantity of ergot alkaloids. With the addition of rye bran the expansion ratio decreased, while the bulk density in almost all samples increased compared to the sample of corn snacks without of rye bran. The hardness of the extrudate was reduced by the addition of rye bran, while the influence on the fracturability was not so significant, where the values of most samples also reduced. The addition of rye bran and the extrusion process had a significant effect on the color change, with a more pronounced influence in the higher proportion of bran. Almost all extruded snack products had a lower quantity of total ergot alkaloids, compared to samples of raw rye bran, while with the extrusion process quantity of pascalic acid increased.

Key words: extrusion, ergot alkaloids, rye bran, corn snack products, LC-MS/MS

Thesis contains: 39 pages
11 figures
8 tables
0 supplements
36 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>Bojan Šarkanj</i> , PhD, assistant prof. | co-supervisor |
| 4. | <i>Đurđica Ačkar</i> , PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: February 19th, 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Antunu Jozinoviću, komentoru doc. dr. sc. Bojanu Šarkanju i suradnicima na pomoći tijekom izrade i pisanja ovog diplomskog rada. Zahvaljujem svojim kolegicama, kolegama i prijateljima koji su uljepšali i upotpunili ovaj dio
mojega života.

Također, zahvaljujem i mojim roditeljima, sestrama i ostatku obitelji što su pružili bezuvjetnu podršku tijekom studiranja.

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1.	EKSTRUZIJA	4
2.2.	EKSTRUDERI	5
2.2.1.	Termodinamičko stajalište	5
2.2.2.	Ekstruderi prema načinu stvaranja tlaka.....	5
2.2.3.	Ekstruderi s obzirom na veličinu smicanja	6
2.3.	PRINCIP RADA EKSTRUDERA	6
2.4.	KEMIJSKE I NUTRITIVNE PROMJENE U HRANI TIJEKOM EKSTRUZIJE	8
2.4.1.	Škrob	8
2.4.2.	Proteini	9
2.4.3.	Lipidi	9
2.4.4.	Prehrambena vlakna	9
2.4.5.	Ostalo	10
2.5.	SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH SNACK PROIZVODA	10
2.5.1.	Kukuruz	11
2.5.2.	Raž	12
2.6.	ERGOT ALKALOIDI	13
2.7.	UHPLC-ESI-MS/MS	15
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1.	ZADATAK	18
3.2.	MATERIJALI	18
3.3.	METODE	18
3.3.1.	Priprema sirovina i zamjesa za ekstruziju.....	18
3.3.2.	Ekstruzija	19
3.3.3.	Određivanje ekspanzijskog omjera (EO)	20
3.3.4.	Nasipna masa ekstrudata	20
3.3.5.	Tekstura ekstrudata	21
3.3.6.	Određivanje boje zamjesa i ekstrudata.....	21
3.3.7.	Određivanje udjela ergot alkaloida u zamjesima i ekstrudiranim snack proizvodima	22
4.	REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1.	EKSPANZIJSKI OMJER EKSTRUDATA (EO)	24
4.2.	NASIPNA MASA EKSTRUDATA (BD)	25
4.3.	TEKSTURA (TVRDOĆA I LOMLJIVOST) EKSTRUDATA	26
4.4.	BOJA ZAMJESA I EKSTRUDATA	27
4.5.	KONCENTRACIJA ERGOT ALKALOIDA	29
5.	ZAKLJUČCI	33
6.	LITERATURA	35

Popis oznaka, kratica i simbola

BD	nasipna masa (engl. <i>bulk density</i>)
EFSA	Europska agencija za sigurnost hrane (engl. <i>European Food Safety Authority</i>)
EO	ekspanzijski omjer
ESI	ionizacija elektroraspršenjem (engl. <i>ElectroSpray Ionization</i>)
HTST	visoka temperatura kratko vrijeme (engl. <i>High Temperature Short Time</i>)
ISO	Međunarodna organizacija za standardizaciju (engl. <i>International Organization for Standardization</i>)
(U)HPLC	(ultra)visokodjelotvorna/visokotlačna tekućinska kromatografija (engl. <i>(ultra) high performance/pressure liquid chromatography</i>)
LC-MS/MS	metoda tekućinske kromatografije s tandemskom masenom spektrometrijom
LOD	limit detekcije (engl. <i>Limit of detection</i>)
LOQ	limit kvantifikacije (engl. <i>Limit of quantification</i>)
MS	masena spektrometrija (engl. <i>Mass spectrometry</i>)
ΔE	ukupna promjena boje

1. UVOD

Ekstruzija je danas jedan od najznačajnijih procesa za preradu hrane u prehrambenoj industriji zbog niza prednosti. Ovim postupkom je moguće proizvesti veliki broj različitih proizvoda, visoke je energetske učinkovitosti, primjenjuju se visoke temperature tijekom kratkog vremena (HTST postupak), što dovodi do minimalnih promjena na vrijednim sastojcima hrane.

Iako kukuruzni škrob daje sve mogućnosti za proizvodnju kvalitetnih i prihvatljivih ekstrudiranih snack proizvoda, njegova nutritivna vrijednost je mala i nije dovoljan za potrošače koji se brinu o svojem zdravlju. Iz tog razloga industrija konstantno teži pronalasku adekvatnog rješenja za taj problem (Anton i sur., 2009).

Sirovine koje se najčešće koriste za proizvodnju ekstrudiranih proizvoda su sirovine bogate škrobom i proteinima. Neke od tih sirovina su kukuruzna krupica, proteini sirutke, pšenična krupica itd. Raž u proizvodnji ekstrudiranih proizvoda nije toliko česta, ali se uglavnom koristi zbog obogaćivanja finalnog proizvoda i poboljšanja funkcionalnih karakteristika. Raž, a pogotovo ražene posije, imaju veći udio prehrambenih vlakana i time pozitivno utječu na zdravlje kardiovaskularnog i gastrointestinalnog sustava (Saeleaw i sur., 2012; Kujala, 1994).

Ergot alkaloidi su mikotoksini koji se najčešće nalaze u žitaricama kao što su raž, pšenica, ječam itd. Proizvodi ih nekoliko gljiva roda *Claviceps* koje stvaraju sklerocije koje zamjenjuju zrna u klasu. Ovi mikotoksini mogu uzrokovati gangrenozni ergotizam i grčeviti ergotizam. Do povećanog nakupljanja mikotoksina u žitaricama dolazi u uvjetima koji uzrokuju stres biljci (EFSA, 2017; Dellafiora i sur., 2015).

Cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi mogućnost primjene raženih posija u proizvodnji ekstrudiranih snack proizvoda i utjecaj procesa ekstruzije na udio ergot alkaloida u proizvodima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. EKSTRUZIJA

Ekstruzija je proces koji kombinira mehaničku i toplinsku energiju, pri čemu se materijal prisiljava na gibanje, uz istovremeno miješanje i/ili zagrijavanje/hlađenje, kroz suženi otvor kako bi se proizvod oblikovao i/ili ekspandirao uz sušenje (Babić, 2016).

Ekstruzija ili „ekstruzijsko kuhanje“ kako se ponekad naziva je u posljednje vrijeme postao jedan od najznačajnijih procesa u proizvodnji hrane, jer zamjenjuje dva ili više tradicionalnih procesa. Ovaj proces se počeo koristiti već krajem 18. stoljeća, ali šira primjena kreće krajem 19. stoljeća i to u proizvodnji tjestenine, instant proizvoda na bazi žitarica i tzv. snack proizvoda (Lovrić, 2003).

Ekstruzija se obično definira kao termo mehanički proces pri kojem dolazi do fizičkih i kemijskih promjena materijala zbog toplinskog i mehaničkog naprezanja. Do tog naprezanja dolazi zbog okretanja puža unutar kućišta koje se zagrijava (Azad Emin, 2016).

Uspoređujući ekstruziju s drugim klasičnim postupcima prerade hrane dolazi se do zaključka da ona ima veliki broj prednosti. Neke od njih su:

- brza izmjena topline,
- veliki kapacitet,
- kontinuiranost i automatizacija procesa,
- veliki energetski učinak,
- mala količina otpada,
- prilagodljivost,
- jednostavno postizanje različitih svojstava proizvoda,
- razvoj novih proizvoda, itd. (Altan i sur., 2009).

Ekstruderi pripadaju obitelji HTST (engl. *high temperature short time*) uređaja, sposobnih provoditi obradu hrane pod visokim tlakom. Ovakav proces je pogodan za osjetljivu hranu i izloženost visokim temperaturama, jer će spriječiti neželjenu denaturaciju na proteinima, aminokiselinama, vitaminima, škrobu i enzimima (Móscicki, 2011).

Proces ekstruzije se najčešće primjenjuje u proizvodima bogatim škrobom i proteinima. Danas se primjenjuje uglavnom na materijale s niskom vlažnošću (Slišković, 2015).

2.2. EKSTRUDERI

U tehnologiji prehrambenih proizvoda ekstruderi se dijele s obzirom na:

- termodinamičke uvjete,
- način stvaranja tlaka u uređaju i
- veličinu smicanja (Lovrić, 2003).

2.2.1. Termodinamičko stajalište

S obzirom na termodinamičko stajalište ekstruderi se dijele na:

- Autogene (adijabatske) ekstrudere – u njima se toplina razvija konverzijom mehaničke energije pri gibanju materijala kroz uređaj. Kod ovih ekstrudera se ne dovodi niti odvodi toplina. Oni rade pri približno adijabatskim uvjetima;
- Izotermne ekstrudere – u njima se održava konstantna temperatura hlađenjem, odnosno odvođenjem topline koja je nastala pretvorbom mehaničke u toplinsku energiju;
- Politropske ekstrudere – oni ekstruderi koji rade između adijabatskih i izotermnih, a to je većina ekstrudera u prehrambenoj industriji (Lovrić, 2003).

2.2.2. Ekstruderi prema načinu stvaranja tlaka

S obzirom na način stvaranja tlaka ekstruderi se dijele na:

- Ekstrudere pozitivnog tlaka (tzv. direktnog tipa) – oni su najčešći, a materijal se pomoću puža tjera kroz stacionarno kućište i
- Ekstrudere viskozno-vlačnog toka (indirektnog tipa) – kod kojih su pomični i materijal i kućište, a potrebno je manje snage i manje je habanje (Babić, 2016).

Ekstruderi direktnog tipa mogu biti:

- klipni i
- pužni, odnosno vijčani ekstruderi.

Klipni ekstruderi se sastoje od klipa i kućišta. Klip tlači materijal kroz kućište, a ekstrudat na izlazu je nepromijenjen u odnosu na ulazni materijal. Kod klipnih ekstrudera nema smicanja (Jozinović, 2015).

Pužni (vijčani) ekstruderi rade na principu da kod njih dolazi do smicanja zbog viskoznog gibanja materijala između puža i kućišta. Oslobađa se toplina te se materijal značajno miješa. S obzirom na konstrukciju ovi ekstruderi mogu biti jednopužni i dvopužni. Jednopužni ekstruderi su prikladni za postizanje visokih tlakova, ali ne mogu procesirati ljepljive i gumene sirove materijale te materijale koji tijekom procesiranja postaju ljepljivi. Dvopužni ekstruderi su laki za održavanje i čišćenje, s njima je moguće procesirati viskozni, ljepljivi, vlažni materijal, ali imaju veću cijenu, složenija je instalacija i veća potrošnja energije. Mogu se podijeliti s obzirom na smjer kretanja pužnice na dvije kategorije: ekstruderi istosmjernog okretaja i oni sa suprotnim smjerom okretaja pužnice (Jozinović, 2015).

2.2.3. Ekstruderi s obzirom na veličinu smicanja

S obzirom na veličinu smicanja ekstruderi se dijele na :

- Nisko-smične ekstrudere koji se koriste za oblikovanje tijesta, keksa, mesnih proizvoda, određenih konditorskih proizvoda i sl.;
- Srednje-smične ekstrudere koji imaju mogućnost postizanja visokih tlakova, a na izlazu se ne provodi ekspanzija proizvoda. Najčešće se koriste za dobivanje proizvoda mekane konzistencije i s povišenim udjelom vlage;
- Visoko-smične ekstrudere kod kojih se primjenjuju visoke temperature i na izlazu iz ekstrudera dolazi do ekspanzije i sušenja proizvoda. Najčešće se koriste za proizvodnju ekspandiranih snack proizvoda (Jozinović, 2015).

2.3. PRINCIP RADA EKSTRUDERA

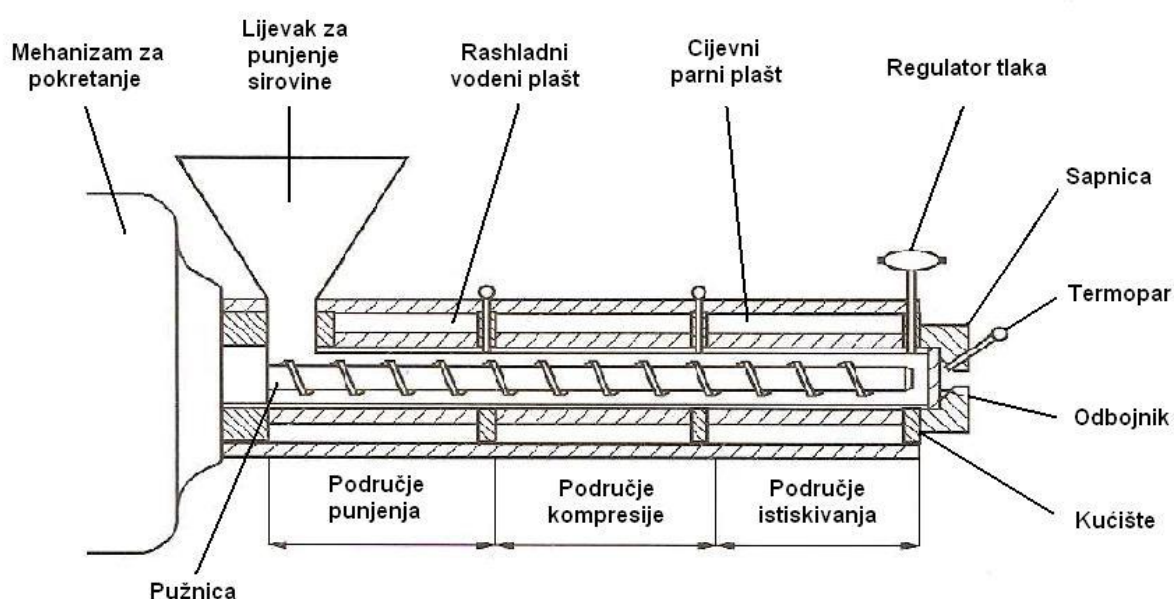
Princip rada ekstrudera je prikazan na **Slici 1**, a sastoji se od tri zone:

- zona napajanja (uvlačenja),
- zona prijelaza (kompresije),
- zona istiskivanja (Lovrić, 2003).

Zona napajanja (uvlačenja) – prihvaćanje materijala i transport u zonu kompresije. Uređaj za doziranje osigurava konstantno i jednolično doziranje materijala i zbog toga je vrlo važan dio procesa. Ova zona se uglavnom sastoji od puža koji služi za transport materijala. Puž ima mogućnost podešavanja broja okretaja čime se kontrolira količina dozirane sirovine (Jozinović, 2015).

Zona prijelaza (kompresije) – vrši se kompresija materijala i mehanička energija se pretvara u toplinu. Ovi procesi uzrokuju porast temperature i plastifikaciju materijala koji je na ulazu u ekstruder praškast ili u obliku granula. Ova faza je zaslužna za kuhanje, želatinizaciju i sterilizaciju materijala (Jozinović, 2015).

Zona istiskivanja – prihvaćanje stlačenog materijala, homogenizacija i potiskivanje kroz sapnicu pri konstantnom tlaku (Jozinović, 2015).



Slika 1 Princip rada jednopužnog ekstrudera s odgovarajućim zonama (Jozinović, 2015)

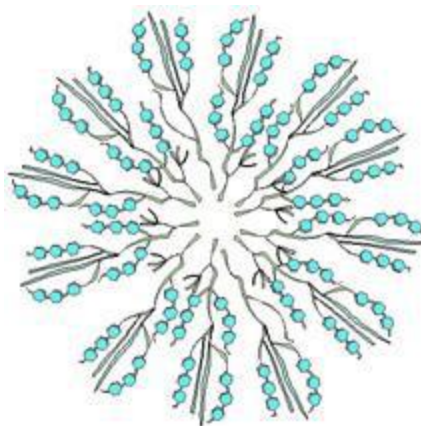
Sapnica se nalazi na kraju ekstrudera, a izrađena je tako da oblikuje i suši (ekspanzijom) proizvod. Ekspanzija proizvoda se događa zbog toga što stlačeni materijal naglo izlazi iz ekstrudera (u kojemu vlada visoki tlak i temperatura) u područje gdje vlada atmosferski tlak. Pri izlasku materijala voda naglo isparava iz proizvoda i u njemu dolazi do ekspanzije volumena i dehidracije materijala (Jozinović, 2015).

2.4. KEMIJSKE I NUTRITIVNE PROMJENE U HRANI TIJEKOM EKSTRUZIJE

Tijekom ekstruzije se događaju različite promjene na sastojcima hrane. Promjenama podliježu škrob, proteini, prehrambena vlakna, lipidi, mineralne tvari, vitamini, toksini itd.

2.4.1. Škrob

Škrob se u hrani nalazi u obliku granula, a dvije glavne komponente škroba su amiloza i amilopektin (**Slika 2**). Granule škroba pri sobnoj temperaturi apsorbiraju relativno malo vode, ali pri višim temperaturama dolazi do želatinizacije i otapanja škrobnih granula, ako je prisutna dovoljna količina vode.



Slika 2 Orijentacija škrobnih molekula u granuli (Jelašac, 2010).

Želatinizacija škroba je poželjna jer takav škrob ima sposobnost povezivanja svih sastojaka u homogenu masu, veća je apsorpcija vode i bolja je aktivnost enzima (zbog narušene strukture). Budući da je veća aktivnost enzima ubrzana je i sama razgradnja škroba do jednostavnijih ugljikohidrata. Zbog te činjenice je želatinizirani škrob probavljiviji od sirovog.

Ekspanzija škroba se opisuje kao formiranje mjehurićastih materijala male gustoće koji nastaju iz vruće, želatinizirane mase škroba prolazeći pod povišenim tlakom kroz sužene otvore na atmosferski tlak (Camire i sur., 1990).

2.4.2. Proteini

Tijekom ekstruzije dolazi do nekoliko promjena na proteinima, ali denaturacija je najvažnija. Nakon ekstruzije topljivost proteina je smanjena, dolazi do smanjenja udjela lizina, poboljšanja probavljivosti proteina i do inaktivacije enzima (Jozinović, 2015).

Tijekom ekstruzije dolazi do Maillardovih reakcija. Maillardove reakcije se događaju između karbonilnih skupina reducirajućih šećera i amino skupina aminokiselina. Prilikom ekstruzije obično dolazi do reakcije između reducirajućih šećera, nastalih prilikom smicanja škroba i aminokiseline lizina. Budući da je lizin limitirajuća esencijalna aminokiselina, ekstruzijom se smanjuje nutritivna vrijednost proteina (Grgić, 2011).

2.4.3. Lipidi

Sirovine koje se koriste u ekstruziji uglavnom imaju mali udio masti, jer udio lipida veći od 5 % smanjuje učinkovitost ekstrudera. Kod velikih udjela masti dolazi do proklizavanja materijala, zbog čega je manji tlak u ekstruderu, a samim time i slabija ekspanzija (Jozinović, 2015).

Udio masti se smanjuje nakon ekstruzije jer se dio lipida može izgubiti na sapnici u obliku slobodnog ulja ili dio lipida može stvoriti kompleks s amilozom i proteinima. Tijekom ekstruzije može se promijeniti i nutritivna vrijednost lipida mehanizmima kao što su oksidacija, izomerizacija ili hidrogenacija (Jozinović, 2015).

2.4.4. Prehrambena vlakna

Prehrambena vlakna se sastoje od celuloze, hemiceluloze, lignina, pektina i drugih materijala koji nisu probavljivi u tankom crijevu, ali mogu koristiti bakterijama u debelom crijevu. Nedovoljan unos prehrambenih vlakana je povezan s mnogim bolestima, uključujući rak debelog crijeva (Camire i sur., 1990).

Prehrambena vlakna se dijela na:

- netopljiva prehrambena vlakna i
- topljiva prehrambena vlakna.

Ekstrudiranjem se smanjuje udio netopljivih, ali povećava udio topljivih vlakana i gustoća vlakana. Uporaba vlakana u proizvodnji ekstrudiranih proizvoda je poželjna (zbog njihovog pozitivnog utjecaja na zdravlje), ali je ograničena zbog toga što sprječava ekspanziju (Camire i sur., 1990).

2.4.5. Ostalo

Tijekom procesa ekstruzije dolazi do gubitka vitamina, pogotovo onih topljivih u vodi, zbog toga što ekstruzija uglavnom uključuje korištenje temperature od 100 °C ili više. Budući da je ekstruzija HTST tip postupka kod nje dolazi do manjeg gubitka vitamina u usporedbi s drugim konvencionalnim metodama prerade hrane (Móscicki, 2011).

Proces ekstruzije ima još jednu prednost, a to je redukcija prehrambenih toksina i antinutrijenata. Uništava inhibitore lecitina, tripsina, denaturira alergene u hrani, inaktivira deoksinivalenol itd. (Jozinović, 2015).

2.5. SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH SNACK PROIZVODA

Kukuruz, pšenica, riža i krumpirovo brašno se obično koriste kao sirovine u ekstruziji u različitim oblicima i teksturama. Raž je druga žitarica do pšenice koja se najčešće koristi u proizvodnji kruha, dok kao sastojak za ekstrudirane proizvode nije toliko česta (Saeleaw i sur., 2012).

Ostale žitarice kao što su raž, ječam, zob i heljda se koriste u manjoj količini u proizvodnji, uglavnom kako bi obogatile ekstrudirane snack proizvode hranjivim tvarima ili poboljšale okus ili funkcionalne karakteristike konačnog proizvoda (Móscicki, 2011).

Osobine koje posjeduju sirovine za proizvodnju ekstrudiranih proizvoda i pomoću kojih se postiže raznolikost proizvoda su:

- formiranje strukture,
- olakšavanje fizičke transformacije tijekom ekstruzijskog kuhanja,
- utjecanje na viskoznost materijala i njegovu plastičnost,

- olakšavanje homogenizacije sastojaka tijesta,
- ubrzavanje topljenja i želatinizacije škroba,
- poboljšanje okusa i boje proizvoda (Móscicki, 2011).

2.5.1. Kukuruz

Kukuruz je jednogodišnja biljka botaničkog naziva *Zea Mays*. Tradicionalno su ga uzgajali američki Indijanci, a kasnije je prenesen u ostatak svijeta. Danas se praktički uzgaja na svim kontinentima. Zrna kukuruza rastu na klipovima kukuruza, a svako zrno se sastoji od četiri osnovna dijela:

- ljuska,
- klica,
- brašnasti endosperm i
- staklasti endosperm (Babić, 2016).

Endosperm čini najveći udio kukuruznog zrna. Odnos staklastog i brašnatog endosperma u zrnu je 65:35 % (Babić, 2016). Prosječni kemijski sastav zrna kukuruza prikazan je u **Tablici 1**.

Tablica 1 Kemijski sastav kukuruznog zrna (Babić, 2016)

Sastojak	Prosječni udio (%)
Vlaga	14,0
Škrob	71,1
Proteini	9,91
Masti	4,45
Pepeo	1,42

Kukuruz je najpopularniji materijal u proizvodnji ekstrudiranih proizvoda. Sorte kukuruza koje se koriste u prehrambenoj industriji se dijele na tvrde i meke sorte. Meke sorte se obično koriste za proizvodnju krupice i brašna (Móscicki, 2011).

Suho mljevenje kukuruza je postupak kojim se može dobiti krupica ili brašno, a ti proizvodi se koriste uglavnom za proizvodnju različitih snack proizvoda, žitarica za doručak i sl. Postupak

mokrog mljevenja kukuruza se koristi u tehnologiji proizvodnje škroba. Dobiveni škrob predstavlja sirovinu za proizvodnju glukoznog i fruktoznog sirupa, dekstrina, sorbitola i sl. (Jozinović, 2015).

2.5.2. Raž

Raž (*Secale cereale* L.) je žitarica koja se uzgaja u sjevernoj, središnjoj i istočnoj Europi. Glavna primjena raži je u proizvodnji kruha i drugih proizvoda namijenjenih ljudskoj prehrani ili hrani za životinje (Rakha i sur., 2010).

Jezgra zrna raži sadrži velike količine važnih prehrambenih vlakana u kombinaciji s drugim bioaktivnim spojevima koji imaju brojne pozitivne funkcije na ljudsko zdravlje. Prosječni kemijski sastav raži prikazan je u **Tablici 2**. Raž sadrži i topljiva i netopljiva prehrambena vlakna. Glavno prehrambeno vlakno u raži je djelomično topljivi arabinoksilan (Kujala, 1994).

Tablica 2 Kemijski sastav raži (Kujala, 1994)

Sastojak	% s. tv.
Proteini	10 – 15
Masti	2 – 3
Škrob	55 – 65
Pepeo	2
Ukupna prehrambena vlakna	15 – 17
• Od kojih topljiva	• 3 – 4

Visoki sadržaj prehrambenih vlakana i ostale bioaktivne komponente raži ukazuju na to da ima potencijal za smanjenje rizika od „zapadnih“ bolesti vezanih uz prehranu, kao što su dijabetes tipa 2 i kardiovaskularne bolesti. Raž ima potencijal da se učinkovitije koristi u novim vrstama funkcionalnih proizvoda za ljudsku prehranu (Heiniö i sur., 2003).

Glavne komponente prehrambenih vlakana u raži su β -glukani, arabinoksilan i fruktani. Vanjski sloj endosperma, aleuronski sloj, bogat je proteinima, mineralima i vitaminima,

osobito vitaminima B skupine. Raž je osobito dobar izvor nekoliko minerala, npr. mangana, željeza, bakra, cinka, selena, magnezija i fluorida (Kujala, 1994.).

Prehrambena vlakna u žitaricama se nalaze uglavnom u vanjskim slojevima zrna, a posebno u posijama. U **Tablici 3** prikazan je udio prehrambenih vlakana u raženim posijama. Ražene posije mogu utjecati na razinu glukoze u krvi i smanjene kolesterola u krvi (Kujala, 1994).

Tablica 3 Prehrambena vlakna u raženim posijama (Kujala, 1994)

	% s. tv.
Ukupna prehrambena vlakna	39,0
Topljiva prehrambena vlakna	2,4
Netopljiva prehrambena vlakna	36,6

2.6. ERGOT ALKALOIDI

Ergot alkaloidi se biosintetski klasificiraju kao alkaloidi dobiveni iz triptofana, a fiziološki učinci ove klase spojeva su poznati još od biblijskih vremena. U srednjem vijeku potrošnja zrna zagađenih ergot alkaloidima iz brašna ili kruha izazvala je teške epidemije poznate kao vatra sv. Antuna (Andrašek, 2017). Danas je uzrok bolesti, koja se naziva „ergotizam“, dobro poznat. Bolje razumijevanje te poboljšanja u poljoprivrednoj praksi i tehnikama mljevenja (razvrstavanje, prosijavanje i sortiranje) spriječili su teške epidemije „ergotizma“ u zadnjim desetljećima (EFSA, 2012; 2017).

Ergot alkaloidi su mikotoksini koje proizvode nekoliko vrsta gljiva roda *Claviceps*. U Europi je *Claviceps purpurea* najrasprostranjeniji i najčešće napada žitarice kao što su raž, pšenica, ječam, zob itd. Ova gljivica se tradicionalno povezuje s raži, u kojoj stvara sklerocije, karakteristične tamno obojene polumjesece koji zamjenjuju zrnca na klasu (**Slika 3**). Formirani sklerociji su posljednja faza bolesti biljke (EFSA, 2017).



Slika 3 Životni ciklus gljivice *Claviceps purpurea* (Hulvová i sur., 2013)

Trenutno su poznata dva oblika bolesti: gangrenozni ergotizam i grčeviti ergotizam. Prvi oblik je odgovoran za nekoliko učinaka na središnji živčani sustav u obliku grčeva, halucinacija i epileptičnih napada. Ovo podrazumijeva poremećaje cirkulacije i oštećenje dijelova tijela koji su slabo opskrbljeni krvlju, kao što su prsti na rukama i nogama. U najgorim slučajevima može doći do gubitka oštećenih dijelova tijela zbog nekroze tkiva (Dellafiora i sur., 2015).

Danas je izolirano više od 50 različitih ergot alkaloida iz sklerocija. Europska agencija za sigurnost hrane istražuje ergot alkaloide iz porodice *C. purpurea*: ergometrin, ergozin, ergotamin, ergokriptin, ergokristin, ergokornin i njihove izomere (Andrašek, 2017).

Danas su specifične vrste ergot alkaloida široko korištene kao osnovni lijek za proizvodnju različitih terapijskih supstanci, npr. za liječenje migrene, u ginekologiji zbog svojih materničnih učinaka, kao inhibitor prolaktina, protiv Parkinsonove bolesti i sl. (Hulvová i sur., 2013).

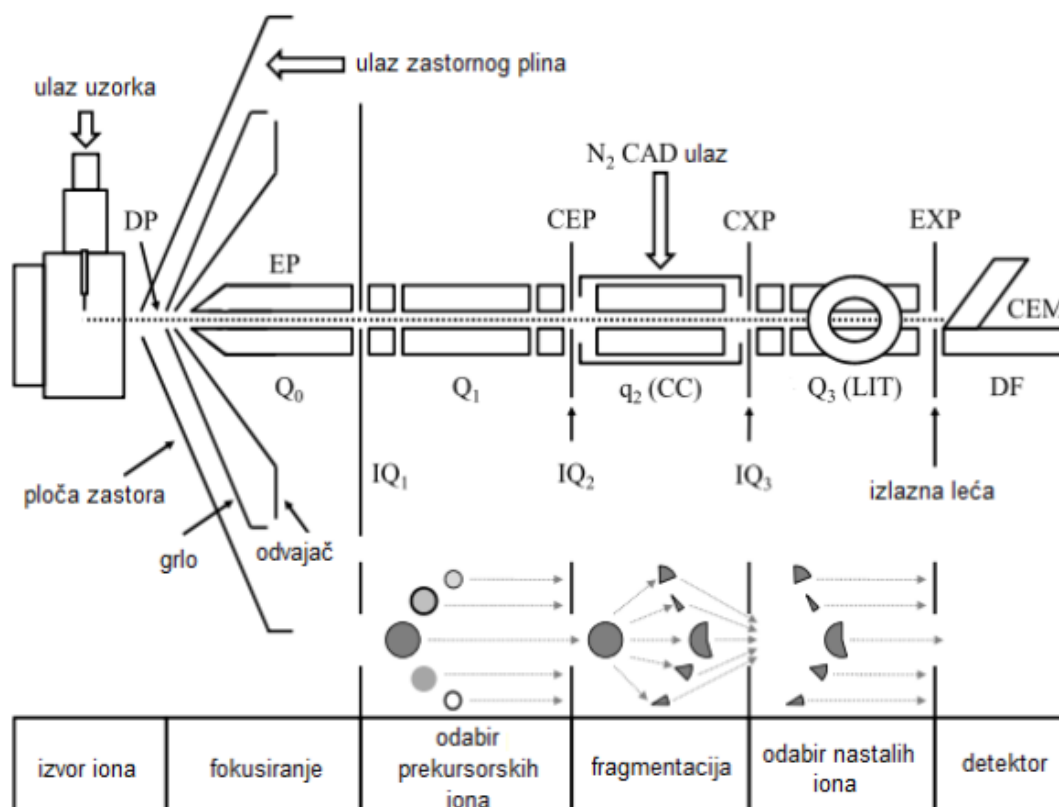
2.7. UHPLC-ESI-MS/MS

Tekućinska kromatografija se trenutno najviše koristi u detekciji toksikanata. To je analitička tehnika koja se koristi za razdvajanje više različitih komponenata. Ona se bazira na interakciji analita različitih fizikalnih i kemijskih svojstava između stacionarne faze (punjenja kolone) i mobilne faze (eluenta). Za analizu mikotoksina se najčešće za razdvajanje koriste nepolarne stacionarne faze. UHPLC metoda primjenjuje tlak do 100 MPa, te su kolone punjene česticama promjera 1,7 – 2,8 μm (Šarkanj, 2014).

Masena spektrometrija je analitička tehnika kojom se nabijeni atomi ili molekule odvajaju na temelju njihovog omjera mase i naboja. Razdvojeni ioni se zatim prenose do detektora da bi izmjerili njihovu koncentraciju, a rezultati se prikazuju na grafikonu koji se naziva maseni spektar. Maseni spektrometar se sastoji od četiri osnovne komponente: izvora iona, analizatora masa, detektora i sustava za obradu podataka (Banerjee i Mazumdar, 2012).

Tandemska masena spektrofotometrija (MS/MS) (**Slika 4**) kombinira dva koraka masenog razdvajanja s fragmentacijom molekula između ta dva koraka. Najčešće se kombinira tekućinska kromatografija s MS/MS-om jer se time postiže bolja selektivnost i specifičnost analize (Grec, 2014).

ESI (elektroaspršenje) je najčešći način ionizacije koji se koristi u vezanim sustavima kao što su LC-MS/MS. Ovim načinom je moguće ionizirati i prevesti masivne, termolabilne i nehlapljive molekule u plinsku fazu. Prevođenje u plinsku fazu je glavni uvjet za daljnju analizu masenim spektrometrom. Ionizacija se provodi pri temperaturi iznad 100 °C i u struji dušika (Budimir, 2016).



Slika 4 Princip rada MS/MS uređaja (Šarkanj, 2014)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je:

- ispitati mogućnosti primjene raženih posija od 10 različitih uzoraka raži prikupljenih slučajnim odabirom od hrvatskih proizvođača u proizvodnji snack proizvoda na bazi kukuruzne krupice (10 i 20 % raženih posija),
- odrediti fizikalna svojstva dobivenih ekstrudiranih snack proizvoda (boja, tekstura, ekspanzijski omjer i nasipna masa),
- odrediti količine ergot alkaloida pomoću LC/MS-MS metode u sirovinama te dobivenim ekstrudiranim snack proizvodima.

3.2. MATERIJALI

Materijali korišteni u istraživanju su:

- kukuruzna krupica darovana iz mlina Đakovo, tvrtke Žito d.o.o. Osijek (proizvedena 2016. godine), prikladna za proizvodnju snack proizvoda,
- ražene posije od 10 različitih uzoraka raži (žetva 2016. godine) koji su prikupljeni slučajnim odabirom hrvatskih proizvođača. Zrna raži su samljevena na mlinu za usitnjavanje IKA MF10, odvojene su frakcije brašna, krupice i posija na analitički vibrirajućem uređaju za prosijavanje (Retsch GmbH; model: AS200) sa sitima promjera 1,6 mm u trajanju od 5 minuta.

3.3. METODE

3.3.1. Priprema sirovina i zamjesa za ekstruziju

Kukuruzna krupica je korištena u obliku u kojem je dobivena iz navedene tvornice, a ražene posije su prvenstveno samljevena na laboratorijskom mlinu (IKA MF10), Staufen, Njemačka gdje je upotrebljeno sito otvora 2 mm.

Priprema zamjesa za ekstruziju uključila je upotrebu kukuruzne krupice kao osnovne sirovine i dodatak raženih posija u udjelima od 10 % i 20 % suhe tvari. Zamjesi su pripremljeni uz pomoć laboratorijskog miksera pri čemu im je podešena vlažnost na 15 %, tako da im je

dodana potrebna količina demineralizirane vode. Nakon podešavanja vlažnosti uzorci su preko noći čuvani u rashladnom uređaju na temperaturi od 4 °C. Ovakvo čuvanje preko noći se provodi kako bi se vlaga ravnomjerno rasporedila u uzorcima.

Zamjesi su prije ekstruzije izvađeni iz rashladnog uređaja, kako bi se zagrijali na sobnu temperaturu. Dio zamjesa je ostavljen u vrećicama sa zatvaračem i također čuvan u rashladnom uređaju na 4 °C za kasniju provedbu analiza neekstrudiranih uzoraka.

3.3.2. Ekstruzija

Ekstruzija pripremljenih zamjesa provedena je u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu 19/20 DN, Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka (**Slika 5**), pri sljedećem režimu:

- konfiguracija puža: 4:1,
- promjer sapnice: 4 mm i
- temperaturni profil: 135/170/170 °C.



Slika 5 Laboratorijski jednopužni ekstruder Brabender 19/20DN (Jozinović, 2015)

Dobiveni ekstrudati su osušeni preko noći na sobnoj temperaturi. Nakon sušenja dio ekstrudata je zapakiran u vrećice sa zatvaračem i ostavljen za određivanje fizikalnih svojstava. Preostali dio uzoraka je samljeven na laboratorijskom mlinu IKA MF10 uz upotrebu sita otvora veličine 2 mm. Samljeveni uzorci su zapakirani u vrećice sa zatvaračem i čuvani u hladnjaku na 4 °C do provedbe analiza.

3.3.3. Određivanje ekspanzijskog omjera (EO)

Ekspanzijski omjer se određuje tako da se ekspandiranim suhim ekstrudatima izmjeri dijаметar pomoću pomičnog mjerila (u milimetrima). Za svaki uzorak je provedeno pet paralelnih mjerenja, te se izračunava ekspanzijski omjer koji predstavlja vrijednost omjera dijametra ekstrudera i dijametra sapnice ekstrudera koja je iznosila 4 mm (Brnčić i sur., 2008).

Dobiveni rezultati izraženi su kao srednje vrijednosti uz prikaz standardne devijacije mjerenja i prikazani su grafički.

$$EO = \frac{d_e}{d_s} \quad (1)$$

EO – ekspanzijski omjer,

d_e – promjer ekstrudata [mm],

d_s – promjer sapnice [mm].

3.3.4. Nasipna masa ekstrudata

Određivanje nasipne mase provedeno je prema metodi Alvarez-Martinez i sur. (1988), pri čemu se nasipna masa ekstrudata računa prema formuli (2):

$$BD = \frac{4m}{\pi d^2 L} \quad (2)$$

BD – nasipna masa ekstrudata [gcm^{-3}],

m – masa ekstrudata [g],

d – promjer ekstrudata [cm],

L – dužina ekstrudata [cm].

3.3.5. Tekstura ekstrudata

Za određivanje teksture ekstrudata korišten je analizator teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System, Velika Britanija. Pri tome je primijenjena metoda za mjerenje tvrdoće (N) i lomljivosti (mm) kukuruznih ekstrudata pomoću noža. Tvrdoća se određuje kao maksimalna sila koja je potrebna da bi se ekstrudat prelomio na dva dijela. Lomljivost se određuje iz udaljenosti u trenutku loma i predstavlja otpor uzorka prema savijanju. Uzorci koji pucaju pri vrlo maloj udaljenosti imaju vrlo veliku vrijednost lomljivosti. Za svaki uzorak provedeno je 10 paralelnih mjerenja. Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost i standardna devijacija, a prikazani su grafički.

Ekstrudati su se za potrebe ovog mjerenja rezali na štapiće dužine 10 cm koji su podvrgnuti sljedećem testu:

- brzina prije mjerenja: $1,0 \text{ mms}^{-1}$,
- brzina za vrijeme mjerenja: 1 mms^{-1} ,
- brzina nakon mjerenja: 10 mms^{-1} ,
- put noža: 3 mm (Jozinović, 2015).

3.3.6. Određivanje boje zamjesa i ekstrudata

Za određivanje boje neekstrudiranih smjesa i samljevenih ekstrudata korišten je kromametar Konica Minolta CR-400 s nastavkom za praškaste materijale (**Slika 6**). Mjerenje boje je provedeno u sustavima CIEL*a*b* i LCh, a kromametar je prije toga kalibriran pomoću kalibracijske pločice. Provedeno je pet mjerenja za svaki uzorak, te je određena srednja vrijednost i standardna devijacija. Rezultati su prikazani tablično.



Slika 6 Kromametar Konica Minolta CR-400 (Jozinović, 2015)

Ukupna promjena boje ΔE računa se po formuli (3):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (3)$$

L_0 , b_0 i a_0 predstavljaju vrijednosti boje za kontrolni uzorak kukuruzne krupice. Kromametar nam daje vrijednosti za sljedeće parametre:

- L^* - svjetlina;
- a^* - ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar pozitivne, u domeni su crvene boje, a ukoliko su negativne u domeni su zelene boje;
- b^* - ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar pozitivne, u domeni su žute boje, a ukoliko su vrijednosti negativne u domeni su plave boje;
- C – zasićenost boje;
- h^o – ton boje, a kreće se u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava), te natrag do 0° .

3.3.7. Određivanje udjela ergot alkaloida u zamjesima i ekstrudiranim snack proizvodima

Analiza udjela ergot alkaloida izvršena je prema validiranoj metodi prema Malachovoj i sur. (2014). Za izvođenje analize upotrebljen je Qtrap 5500 MS/MS sustav (AB SCIEX, Foster City, CA, US) s ionskim raspršivačem kao ionskim izvorom (ESI) i UHPLC sustavom serije 1290 (Agilent Technologies, Waldbronn, Njemačka). Kromatografsko razdvajanje je provedeno pri 25°C na Gemini C18 koloni $150 \times 4,6$ mm dužine, te s punjenjem od $5 \mu\text{m}$ (Phenomenex, Torrance, CA, US). Kvantitativna i kvalitativna obrada podataka je rađena pomoću softvera Analyst version 1.6.3, odnosno MultiQuant 3.0.2. softvera. Rezultati za pojedinačne ergot alkaloidne su prikazani tablično kao srednja vrijednost i standardna devijacija, dok su rezultati za koncentracije ukupnih ergot alkaloida prikazani grafički.

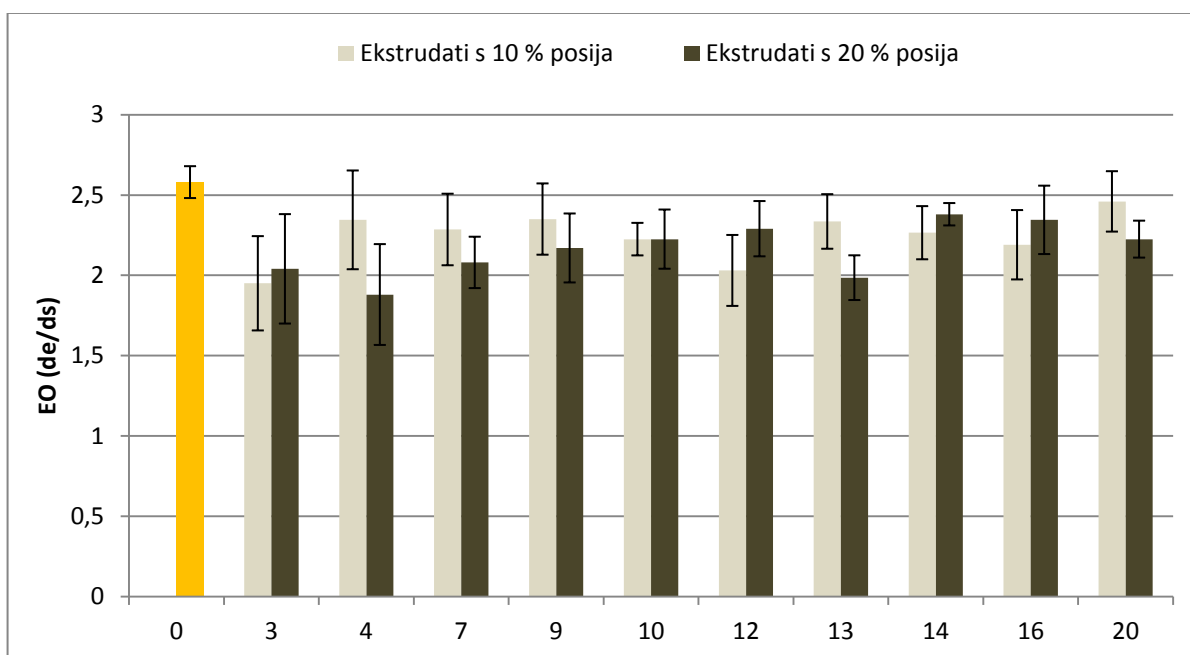
4. REZULTATI I RASPRAVA

Osnovni cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi mogućnost primjene raženih posija u proizvodnji ekstrudiranih snack proizvoda i utjecaj procesa ekstruzije na koncentraciju ergot alkaloida u ekstrudiranim kukuruznim snack proizvodima s dodatkom raženih posija.

4.1. EKSPANZIJSKI OMJER EKSTRUDATA (EO)

Ekspanzijski omjer ekstrudata jedan je od važnijih karakteristika ovih proizvoda prvenstveno zbog prihvatljivosti kod potrošača. Na **Slici 7** vidljiv je utjecaj dodatka raženih posija u omjerima od 10 % i 20 %. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da se ekspanzijski omjer smanjuje proporcionalno količini dodanih raženih posija. Objašnjenje ovakvih rezultata se pripisuje povećanju udjela prehrambenih vlakana u ekstrudiranim snack proizvodima.

Abu-hardan i sur. (2011) su svojim istraživanjem zaključili da prehrambena vlakna vežu vodu snažnije od škroba i samim time smanjuju gubitak vode pri izlazu proizvoda kroz sapnicu. To direktno utječe na ekspanzijski omjer proizvoda.

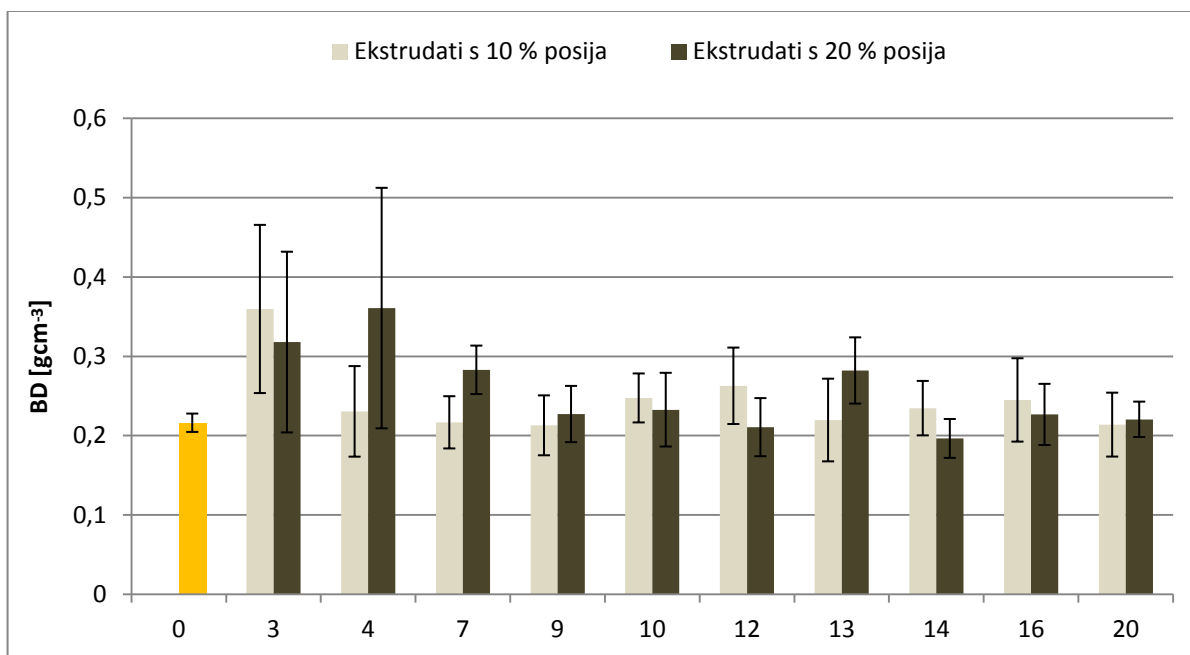


Slika 7 Utjecaj dodatka raženih posija na ekspanzijski omjer (EO) ekstrudata (0 – ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – kukuruzni ekstrudati s dodatkom raženih posija)

4.2. NASIPNA MASA EKSTRUDATA (BD)

Nasipna masa je važna za procjenu fizikalne kvalitete ekstrudata. Ona daje podatak o tome kolika masa zauzima određeni volumen. Kod ekstrudiranih snack proizvoda poželjno je da nasipna masa ima što niže vrijednosti, odnosno da što manja masa zauzima što veći volumen. Ekspanzijski omjer daje podatke samo o poprečnoj ekspanziji, dok nasipna masa pokazuje ekspanziju u svim smjerovima (Meng i sur., 2010).

Grafički prikaz na **Slici 8** prikazuje utjecaj dodatka 10 % i 20 % raženih posija u ekstrudirane kukuruzne proizvode. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da se vrijednost nasipne mase povećava dodatkom raženih posija, što je sukladno istraživanju Bisharat i sur. (2013) u kojem su zaključili da povećanjem udjela vlakana, povećava nasipna masa proizvoda. Povećanje nasipne mase je posljedica povećanja udjela vlakana što uzrokuje puknuće stanične stjenke i sprječava ekspanziju.



Slika 8 Utjecaj dodatka raženih posija na nasipnu masu (BD) ekstrudata

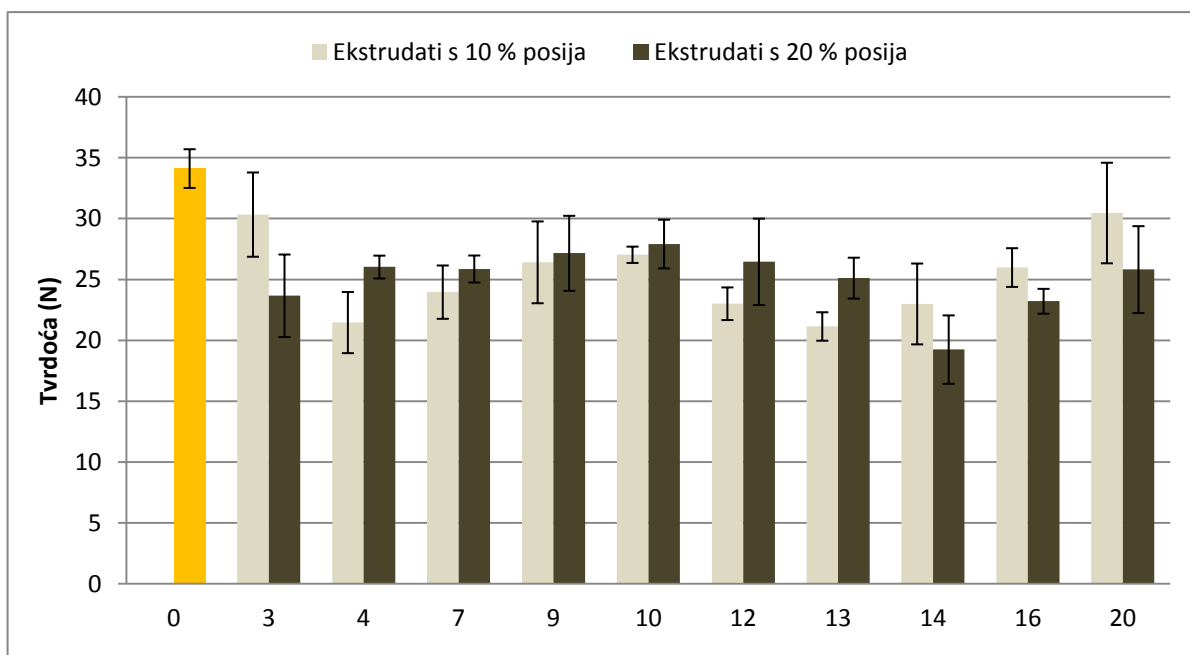
(0 – ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – kukuruzni ekstrudati s dodatkom raženih posija)

4.3. TEKSTURA (TVRDOĆA I LOMLJIVOST) EKSTRUDATA

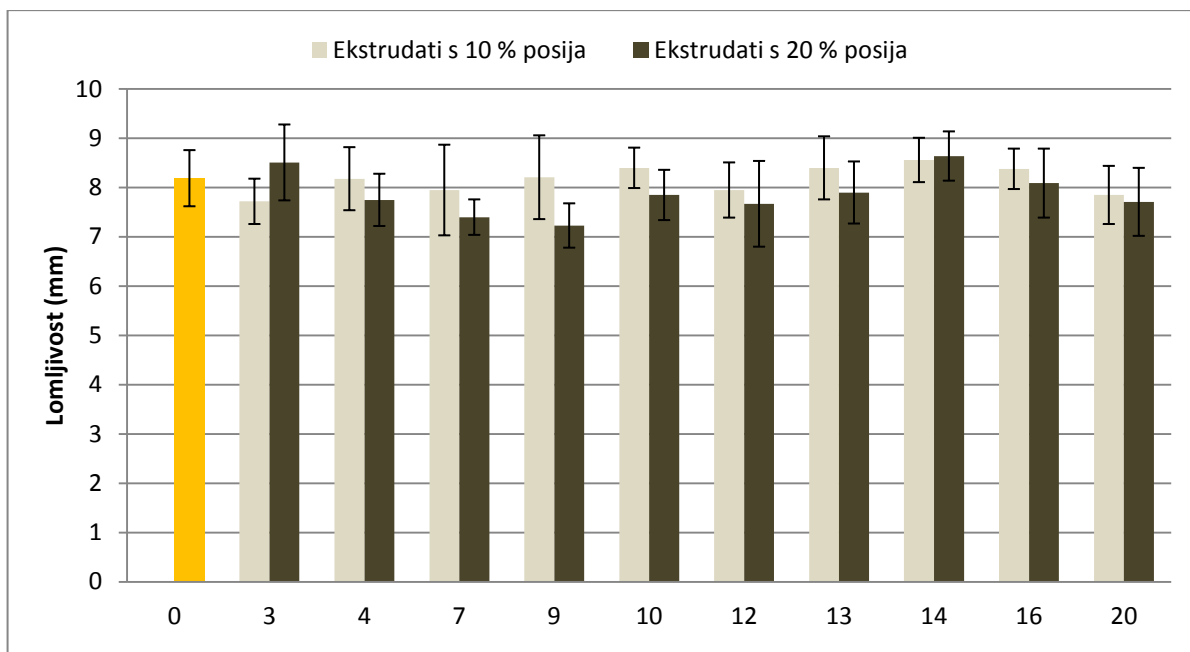
Mjerenjem teksture ekstrudata pomoću analizatora teksture imitiraju se uvjeti žvakanja i pokazuju se izvrsne korelacije sa senzorskim procjenama teksture (Paula i Conti-Silva, 2014).

Određivanjem teksture dobiveni su podaci za tvrdoću i lomljivost. Podaci za tvrdoću prikazani su na **Slici 9**, a podaci za lomljivost prikazani su na **Slici 10**.

Alam i sur. (2017) su zaključili da dodatkom raženih posija u ekstrudate dolazi do povećanja tvrdoće i smanjenja lomljivosti gotovih proizvoda. Na grafičkim prikazima ovog istraživanja je vidljivo da je dodatkom 10 % i 20 % raženih posija došlo do smanjenja tvrdoće, a lomljivost ekstrudata se nije značajno promijenila u odnosu na proizvode od kukuruzne krupice.



Slika 9 Utjecaj dodatka raženih posija na tvrdoću kukuruznih ekstrudata (0 – ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – kukuruzni ekstrudati s dodatkom raženih posija)



Slika 10 Utjecaj dodatka raženih posija na lomljivost kukuruznih ekstrudata

(0 – ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – kukuruzni ekstrudati s dodatkom raženih posija)

4.4. BOJA ZAMJESA I EKSTRUDATA

Boja je jedan od parametara koji direktno utječe na prihvatljivost proizvoda kod potrošača i koji se koristi za određivanje nastalih promjena tijekom procesa ekstruzije.

ΔE je ukupna promjena boje koja se dobiva računski iz formule (3). Promjena boje pri dodatku 10 % raženih posija u zamjesima i ekstrudatima je prikazana u **Tablici 4**, a promjena boje pri dodatku 20 % raženih posija u zamjese i ekstrudate je prikazana u **Tablici 5**.

Iz **Tablice 4** je vidljivo da je pri dodatku 10 % raženih posija došlo do smanjenja vrijednosti parametra L^* što znači da je došlo potamnijavanja zamjesa i ekstrudata. Vrijednosti parametra a^* su se u zamjesu s 10 % povećale, što znači da su uzorci u domeni blago crvene boje, a nakon ekstruzije je vidljivo da su vrijednosti negativne što znači da su u domeni zelene boje. Vrijednosti parametra b^* su također veće za zamjese s 10 % raženih posija iz čega je vidljivo da ti uzorci imaju više izraženu žutu boju od ekstrudiranih uzoraka s 10 % raženih posija. U usporedbi s uzorcima kukuruzne krupice došlo je do smanjenja parametra b^* u većini uzoraka što se pripisuje degradaciji žutih pigmenta i neenzimskom

posmeđivanju prilikom ekstruzije (Liu i sur., 2000). Vrijednosti za ton boje h° i ukupnu promjenu boje ΔE bili su veći za ekstrudate u odnosu na nekstrudirane uzorke.

Iz **Tablice 5** je vidljivo da je došlo do smanjena parametra L^* što znači da je došlo do potamnjenja zamjesa i ekstrudiranih snack proizvoda s 20 % nešto više od uzoraka s 10 % raženih posija. Vrijednosti parametra a^* za ekstrudate s 20 % raženih posija su također negativne što znači da su u domeni zelene boje. Vrijednosti parametra b^* su manje u odnosu na uzorke s 10 % raženih posija iz čega se može zaključiti da imaju manje izraženu žutu boju. Ton boje h° i ukupna promjena boje ΔE je u odnosu na uzorke s 10 % raženih posija veća za zamjese i ekstrudate s 20 % raženih posija. Budući da je ukupna promjena boje u svim uzorcima s dodatkom raženih posija bila veća od 6 može se zaključiti da ove vrijednosti predstavljaju vidljivu i značajnu promjenu (Bucić-Kojić, 2008).

Tablica 4 Utjecaj dodatka 10 % raženih posija u kukuruznu krupicu na boju zamjesa i ekstrudata

Uzorak	Nekstrudirani uzorci					
	L^*	a^*	b^*	C	h°	ΔE
0	80,25 ± 0,02	0,66 ± 0,03	44,18 ± 0,19	44,19 ± 0,19	89,14 ± 0,03	
3	75,40 ± 0,02	1,36 ± 0,05	44,22 ± 0,11	44,21 ± 0,07	88,22 ± 0,06	4,90
4	73,90 ± 0,35	1,28 ± 0,07	35,82 ± 0,53	35,24 ± 0,19	87,95 ± 0,14	10,51
7	74,96 ± 0,16	1,03 ± 0,09	38,04 ± 0,36	38,06 ± 0,35	88,46 ± 0,14	8,11
9	73,18 ± 0,02	1,60 ± 0,07	41,50 ± 0,07	41,53 ± 0,07	87,79 ± 0,10	7,62
10	74,17 ± 0,01	2,42 ± 0,04	42,31 ± 0,23	42,37 ± 0,23	82,25 ± 9,65	6,60
12	76,24 ± 0,03	1,95 ± 0,05	44,93 ± 0,07	44,97 ± 0,07	87,51 ± 0,06	4,28
13	76,03 ± 0,04	3,15 ± 0,06	48,55 ± 0,03	48,64 ± 0,03	86,29 ± 0,07	6,56
14	75,95 ± 0,05	2,62 ± 0,01	42,99 ± 0,06	43,07 ± 0,06	86,51 ± 0,02	4,88
16	75,92 ± 0,02	2,61 ± 0,03	46,41 ± 0,04	46,48 ± 0,04	86,79 ± 0,05	5,25
20	75,58 ± 0,11	2,20 ± 0,06	42,39 ± 0,03	42,45 ± 0,03	87,04 ± 0,08	5,23
Uzorak	Ekstrudirani uzorci					
	L^*	a^*	b^*	C	h°	ΔE
0	82,96 ± 0,01	-2,02 ± 0,05	46,45 ± 0,01	46,50 ± 0,01	92,49 ± 0,06	
3	76,69 ± 0,04	-2,20 ± 0,02	37,28 ± 0,38	37,14 ± 0,07	93,40 ± 0,02	11,11
4	76,91 ± 0,04	-1,50 ± 0,02	38,51 ± 0,01	38,54 ± 0,01	92,23 ± 0,02	10,00
7	76,81 ± 0,00	-1,34 ± 0,04	37,43 ± 0,02	37,45 ± 0,02	92,05 ± 0,06	10,94
9	75,67 ± 0,09	-1,83 ± 0,02	39,15 ± 0,11	39,19 ± 0,10	92,67 ± 0,04	10,32
10	78,14 ± 0,04	-1,68 ± 0,02	38,67 ± 0,05	38,70 ± 0,05	92,70 ± 0,05	9,16
12	77,22 ± 0,04	-1,33 ± 0,02	38,57 ± 0,03	38,60 ± 0,03	91,97 ± 0,02	9,77
13	77,87 ± 0,03	-1,42 ± 0,03	37,79 ± 0,04	37,81 ± 0,04	92,16 ± 0,04	10,07
14	78,03 ± 0,04	-1,50 ± 0,01	36,69 ± 0,04	36,72 ± 0,05	92,34 ± 0,02	10,94
16	78,17 ± 0,04	-1,67 ± 0,03	38,58 ± 0,05	38,61 ± 0,05	92,48 ± 0,03	9,22
20	78,42 ± 0,07	-1,92 ± 0,05	39,63 ± 0,02	39,68 ± 0,02	92,77 ± 0,06	8,20

0 – uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – uzorci s 10 % raženih posija

Tablica 5 Utjecaj dodatka 20 % raženih posija u kukuruznu krupicu na boju zamjesa i ekstrudata

Uzorak	Neekstrudirani uzorci					
	L*	a*	b*	C	h°	ΔE
0	80,25 ± 0,02	0,66 ± 0,03	44,18 ± 0,19	44,19 ± 0,19	89,14 ± 0,03	
3	75,13 ± 0,01	1,68 ± 0,04	39,13 ± 0,15	39,16 ± 0,15	87,54 ± 0,06	7,27
4	74,39 ± 0,05	1,72 ± 0,06	34,93 ± 0,11	34,97 ± 0,10	87,18 ± 0,10	11,00
7	74,72 ± 0,05	0,83 ± 0,09	38,67 ± 0,06	38,68 ± 0,05	88,78 ± 0,14	7,80
9	70,42 ± 0,02	0,51 ± 0,05	30,98 ± 0,11	30,98 ± 0,11	89,05 ± 0,09	16,46
10	76,15 ± 0,04	1,78 ± 0,05	44,17 ± 0,09	44,21 ± 0,09	87,69 ± 0,07	4,25
12	74,84 ± 0,04	1,19 ± 0,07	44,30 ± 0,08	44,31 ± 0,08	88,46 ± 0,09	5,44
13	75,41 ± 0,02	1,70 ± 0,04	40,89 ± 0,34	40,93 ± 0,34	87,62 ± 0,08	5,94
14	72,66 ± 0,03	1,09 ± 0,04	37,61 ± 0,06	37,63 ± 0,06	88,34 ± 0,06	10,05
16	76,19 ± 0,08	1,28 ± 0,09	43,84 ± 0,35	43,86 ± 0,35	88,33 ± 0,12	4,12
20	70,94 ± 0,04	0,21 ± 0,04	37,43 ± 0,14	37,43 ± 0,14	89,68 ± 0,06	11,51
Uzorak	Ekstrudirani uzorci					
	L*	a*	b*	C	h°	ΔE
0	82,96 ± 0,01	-2,02 ± 0,05	46,45 ± 0,01	46,50 ± 0,01	92,49 ± 0,06	
3	74,97 ± 0,06	-0,82 ± 0,02	32,84 ± 0,03	32,85 ± 0,03	91,43 ± 0,04	15,82
4	75,67 ± 0,02	-1,07 ± 0,02	33,59 ± 0,06	33,61 ± 0,06	91,83 ± 0,03	14,81
7	73,55 ± 0,02	-0,68 ± 0,01	32,65 ± 0,02	32,66 ± 0,02	91,20 ± 0,01	16,75
9	75,71 ± 0,06	-0,80 ± 0,05	34,45 ± 0,04	34,46 ± 0,05	91,34 ± 0,07	14,07
10	74,94 ± 0,03	-0,76 ± 0,04	33,20 ± 0,02	33,21 ± 0,02	91,30 ± 0,07	15,54
12	74,99 ± 0,07	-0,98 ± 0,04	33,98 ± 0,04	34,00 ± 0,04	91,64 ± 0,06	14,83
13	74,85 ± 0,04	-0,84 ± 0,03	34,87 ± 0,03	34,88 ± 0,03	91,38 ± 0,05	14,18
14	74,47 ± 0,08	-0,64 ± 0,04	32,49 ± 0,06	32,50 ± 0,05	91,73 ± 0,52	16,40
16	76,44 ± 0,05	-1,26 ± 0,04	34,46 ± 0,02	34,48 ± 0,02	92,10 ± 0,06	13,67
20	75,76 ± 0,01	-1,05 ± 0,02	33,12 ± 0,04	33,13 ± 0,04	91,82 ± 0,03	15,19

0 – uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – uzorci s 20 % raženih posija

4.5. KONCENTRACIJA ERGOT ALKALOIDA

Analizom uzoraka raženih posija i ekstrudata s 10 % i 20 % raženih posija detektirano je 16 ergot alkaloida: agroklovin, kanoklovin, ergin, ergokornin, ergokorninin, ergokristin, ergokristinin, ergokriptin, ergokriptinin, ergometrin, ergometrinin, ergozin, ergozinin, ergotamin, ergotaminin i paspalna kiselina.

U čistoj kukuruznoj krupici te ekstrudiranim proizvodima od kukuruzne krupice bez dodatka raženih posija ergot alkaloidi su bili ispod limita detekcije (LOD) (**Tablica 6**, **Tablica 7**, **Tablica 8**). Najviše ukupnih ergot alkaloida (**Slika 11**) je detektirano u uzorku 10, a u uzorku 9 su svi praćeni ergot alkaloidi bili ispod limita detekcije.

Nakon procesa ekstruzije utvrđeno je da se ukupna koncentracija ergot alkaloida smanjuje u većini uzoraka, ali se povećava udio paspalne kiseline koja je razgradni produkt ergot alkaloida (Andrašek, 2017). Iz **Slike 11** je vidljivo da se povećanjem dodatka raženih posija u

ekstrudate povećava i ukupni udio ergot alkaloida. Udio ergot alkaloida je veći u uzorcima s 20 % raženih posija jer je veći udio raženih posija koje sadrže ergot alkaloide. U većini uzoraka je vidljivo da se nakon procesa ekstruzije smanjuje ukupni udio ergot alkaloida što potvrđuju i Fajardo i sur. (1995). Ekstrudirani uzorci u kojima je došlo do povećanja udjela ukupnih ergot alkaloida u usporedbi sa sirovim raženim posijama su uzorak 4, 12 i 13. Klapac i sur. (2017) su istaknuli da mikotoksini u hrani mogu biti kao tzv. maskirani mikotoksini. Oni se u hrani nalaze u promijenjenom obliku i u većini slučajeva su vezani za šećere, pri čemu se takav mikotoksin najčešće ne detektira zbog nedostatka adekvatnih standarda, ili ostanu zarobljeni u škrobu i ne ekstrahiraju se. Takvi mikotoksini se mogu osloboditi prilikom procesa ekstruzije i na takav način prividno povećati koncentraciju ukupnih ergot alkaloida u ekstrudiranim snack proizvodima.

Tablica 6 Koncentracija ergot alkaloida u kukuruznoj krupici i raženim posijama (μkg^{-1})

Vrsta ergot alkaloida	0	3	4	7	9	10	12	13	14	16	20
Agroklavin	<LOD	<LOD	<LOD	17,1	<LOD	973	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	12,0
Kanoklavin	<LOD	<LOD	<LOD	21,9	<LOD	39,6	1,38	<LOQ	5,79	<LOD	5,99
Ergin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	1,29	<LOD	<LOD	1,08	<LOD	<LOD
Ergokornin	<LOD	<LOD	<LOQ	4,50	<LOD	19,1	<LOD	<LOD	68,9	<LOQ	3,26
Ergokorninin	<LOD	<LOD	2,54	3,33	<LOD	17,5	<LOD	<LOD	44,1	1,22	3,68
Ergokristin	<LOD	36,0	17,2	181	<LOD	379	<LOD	<LOD	195	<LOD	124
Ergokristinin	<LOD	25,1	12,7	122	<LOD	254	<LOQ	<LOQ	120	<LOD	70,34
Ergokriptin	<LOD	<LOQ	29,1	7,60	<LOD	245	<LOD	<LOD	240	13,8	9,31
Ergokriptinin	<LOD	<LOQ	<LOD	2,42	<LOD	52,8	<LOD	<LOD	161	3,67	<LOQ
Ergometrin	<LOD	<LOD	32,5	477	<LOD	2872	6,70	17,1	191	47,7	104
Ergometrinin	<LOD	<LOD	2,32	42,0	<LOD	110	<LOQ	1,38	29,0	1,76	17,2
Ergozin	<LOD	116	30,4	196	<LOD	799	<LOD	<LOD	293	<LOQ	252
Ergozinin	<LOD	44,4	16,5	68,3	<LOD	461	<LOD	<LOD	123	1,26	99,6
Ergotamin	<LOD	<LOD	9,69	63,1	<LOD	112	<LOD	<LOD	108	<LOD	57,8
Ergotaminin	<LOD	<LOQ	1,58	14,8	<LOD	26,3	<LOD	<LOD	21,9	<LOD	13,2
Paspalna kiselina	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD

LOD (engl. *limit of detection*) – limit detekcije; LOQ (engl. *limit of quantification*) – limit kvantifikacije

0 – uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – uzorci raženih posija

Tablica 7 Koncentracija ergot alkaloida u kukuruznim ekstrudatima s 10 % raženih posija (μgkg^{-1})

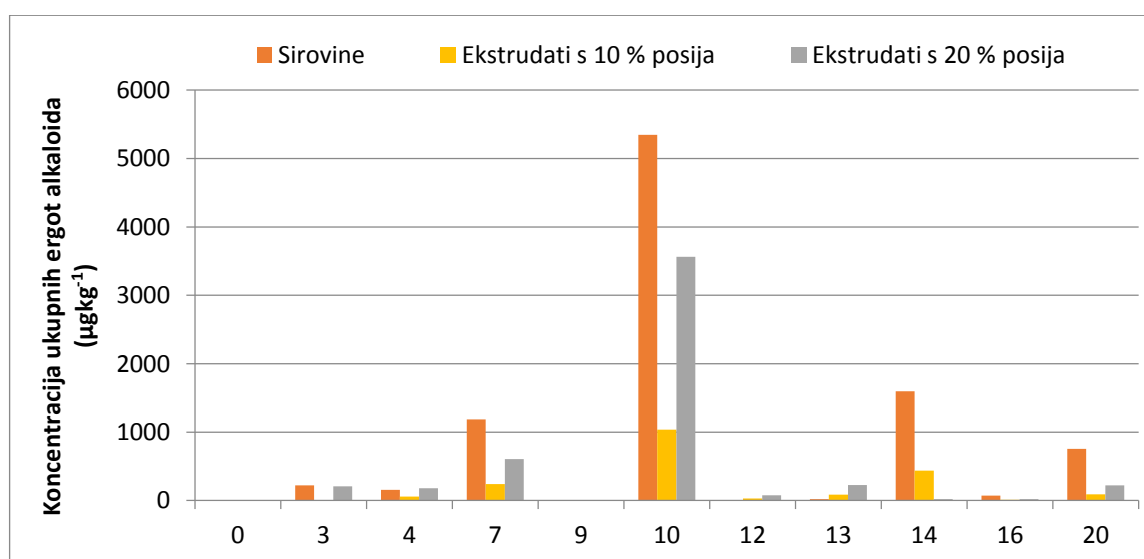
Vrsta ergot alkaloida	0	3	4	7	9	10	12	13	14	16	20
Agroklavin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	13,8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Kanoklavin	<LOD	<LOD	<LOD	1,65	<LOD	3,71	<LOD	1,51	3,55	<LOD	<LOD
Ergin	<LOD	<LOD	2,38	8,75	<LOD	15,8	1,16	1,48	7,92	<LOQ	2,38
Ergokornin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
Ergokorninin	<LOD	<LOD	1,22	4	<LOD	1,94	<LOQ	<LOD	1,95	1,48	2,40
Ergokristin	<LOD	<LOD	<LOQ	13,6	<LOD	23,5	<LOD	<LOQ	19,0	<LOD	<LOQ
Ergokristinin	<LOD	<LOQ	2,94	10,0	<LOQ	20,2	1,58	2,32	16,8	<LOD	2,54
Ergokriptin	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	7,25	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	3,74
Ergokriptinin	<LOD	2,11	<LOD	<LOQ	<LOQ	3,76	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	3,69
Ergometrin	<LOD	<LOD	43,4	178	<LOQ	902	25,4	75,3	355	7,54	61,7
Ergometrinin	<LOD	<LOD	0,64	2,57	<LOD	12,1	0,43	1,09	5,37	<LOD	0,89
Ergozin	<LOD	<LOD	4,07	13,3	<LOD	31,0	<LOQ	4,13	15,3	<LOQ	6,81
Ergozinin	<LOD	<LOQ	1,96	8,18	<LOD	17,1	1,63	2,62	10,1	<LOQ	3,78
Ergotamin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	3,53	<LOD	<LOD
Ergotaminin	<LOD	<LOD	<LOQ	0,84	<LOD	1,71	<LOD	<LOD	1,75	<LOD	<LOD
Paspalna kiselina	<LOD	<LOD	2095	6512	<LOD	13554	<LOQ	<LOQ	7082	<LOD	2130

LOD (engl. *limit of detection*) – limit detekcije; LOQ (engl. *limit of quantification*) – limit kvantifikacije
 0 – ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – kukuruzni ekstrudati s 10 % raženih posija

Tablica 8 Koncentracija ergot alkalida u kukuruznim ekstrudatima s 20 % raženih posija (μgkg^{-1})

Vrsta ergot alkaloida	0	3	4	7	9	10	12	13	14	16	20
Agroklavin	<LOD	<LOD	<LOD	8,37	<LOD	65,9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Kanoklavin	<LOD	0,55	<LOQ	3,21	<LOD	11,4	<LOD	0,60	<LOD	<LOD	0,63
Ergin	<LOD	9,29	6,55	22,1	<LOD	43,2	3,39	3,49	0,41	0,47	6,92
Ergokornin	<LOD	4,32	<LOQ	3,73	<LOD	5,97	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ergokorninin	<LOD	7,12	2,72	6,68	<LOQ	12,5	<LOQ	1,29	<LOD	<LOD	2,16
Ergokristin	<LOD	20,6	12,0	35,8	<LOD	108	5,92	6,51	<LOD	<LOD	11,2
Ergokristinin	<LOD	18,5	11,3	32,9	<LOD	95,1	5,15	5,42	<LOD	<LOD	9,01
Ergokriptin	<LOD	4,65	4,07	4,62	<LOD	38,5	<LOD	3,38	<LOD	<LOQ	<LOQ
Ergokriptinin	<LOD	11,2	2,56	4,31	<LOD	17,2	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ
Ergometrin	<LOD	8,24	94,5	406	<LOD	2969	48,7	189	18,5	17,9	168
Ergometrinin	<LOD	<LOD	1,24	6,07	<LOD	31,1	0,72	2,74	<LOQ	<LOQ	2,02
Ergozin	<LOD	75,8	27,8	49,9	<LOD	125	9,34	7,89	<LOQ	<LOQ	12,8
Ergozinin	<LOD	47,4	15,0	27,3	<LOD	88,6	4,49	4,27	1,18	1,29	7,66
Ergotamin	<LOD	<LOD	<LOQ	5,03	<LOD	17,3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ergotaminin	<LOD	<LOD	<LOQ	2,53	<LOD	9,83	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
Paspalna kiselina	<LOD	7513	5053	17726	<LOD	35623	3059	3008	<LOD	<LOD	6385

LOD (engl. *limit of detection*) – limit detekcije; LOQ (engl. *limit of quantification*) – limit kvantifikacije
 0 – ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – kukuruzni ekstrudati s 20 % raženih posija



Slika 11 Koncentracija ukupnih ergot alkaloida u sirovinama i kukuruznim ekstrudatima s dodatkom raženih posija (0 – ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice; 3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 20 – kukuruzni ekstrudati s dodatkom raženih posija)

5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata ovog istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Ekspanzijski omjer ekstrudiranih snack proizvoda smanjio se proporcionalno količini dodanih raženih posija.
2. Nasipna masa ekstrudiranih snack proizvoda se povećala dodatkom raženih posija. Budući da su ekspanzijski omjer i nasipna masa obrnuto proporcionalni može se zaključiti da su dobiveni rezultati za nasipnu masu u skladu s rezultatima dobivenim za ekspanzijski omjer.
3. Tvrdća ekstrudata se smanjio dodatkom raženih posija u udjelima od 10 % i 20 %. Lomljivost ekstrudata se nije značajno promijenila, ali u većini uzoraka je vrijednost također smanjena.
4. Dodatak raženih posija u zamjese za ekstruziju imao je značajan utjecan na ukupnu promjenu boje. Kod ekstrudiranih uzoraka ukupna promjena je bila još značajnija i vidljivija. U zamjesima i ekstrudiranim snack proizvodima promjena boje je bila izraženija u uzorcima s 20 % raženih posija u odnosu na uzorke s 10 % raženih posija.
5. Nakon ekstruzije udio ergot alkaloida se smanjio u većini slučajeva, ali se povećao razgradni produkt paspalna kiselina. Udio ergot alkaloida je bio veći u uzorcima s većim udjelom raženih posija, dok u kukuruznoj krupici ergot alkaloidi nisu detektirani.

6. LITERATURA

- Abu-hardan M, Hill SE, Farhat I: Starch conversion and expansion behaviour of wheat starch cooked with either; palm, soybean or sunflower oils in a co-rotating intermeshing twin-screw extruder. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(2):268-274, 2011.
- Alam SA, Pentikäinen S, Närväinen J, Holopainen-Mantila U, Poutanen K, Sozer N: Effects of structural and textural properties of brittle cereal foams on mechanisms of oral breakdown and *in vitro* starch digestibility. *Food Research International*, 96:1-11, 2017.
- Altan A, McCarthy KL, Maskan M: Effect of extrusion cooking on functional properties and *in vitro* starch digestibility of barely-based extrudates from fruit and vegetable by-products. *Journal of Food Science*, 74(2):77-86, 2009.
- Alvarez-Martinez L, Kondury KP, Karper JM: A general model for expansion of extruded products. *Journal of Food Science*, 53:609–615, 1988.
- Andrašek I: *Prijelaz ergot alkaloida iz raži u proizvode mljevenja i kruh*. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017.
- Anton AA, Fulcher RG, Arntfield SD: Physical and nutritional impact of fortification of corn starch-based extruded snacks with common bean (*Phaseolus vulgaris L.*) flour. *Food Chemistry*, 113:989-996, 2009.
- Azad Emin M: Extrusion. *Institute of Process Engineering in Life Sciences, Karlsruhe Institute of Technology*, Karlsruhe, Germany, 2016.
- Babić J: *Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2016.
- Banerjee S, Mazumdar S: Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2012:282574, 2012.
- Bisharat GI, Oikonomopoulou VP, Panagiotou, NM, Krokida, MK, Maroulis, ZB: Effect of extrusion conditions on the structural properties of corn extrudates enriched with dehydrated vegetables. *Food Research International*, 53:1-14, 2013.

- Brnčić M, Ježek D, Rimac Brnčić S, Bosiljkov T, Tripalo B: Utjecaj dodatka koncentrata proteina sirutke na teksturalna svojstva izravno ekspaniranog kukuruznog ekstrudata. *Mljekarstvo*, 58(2):131-149, 2008.
- Bucić-Kojić A: Utjecaj procesnih uvjeta i načina kruto-tekuće ekstrakcije na ekstraktibilnost fenolnih tvari iz sjemenki grožđa. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2008.
- Budimir J: Određivanje granice kvantifikacije antibiotika u medu vezanim sustavom tekućinska kromatografija – tandemna spektrometrija masa. *Diplomski rad*. Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2016.
- Camire ME, Camire A, Krumhar K: Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 29:35-37, 1990.
- Dellafiora L, Dall'Asta C, Cozzini P: Ergot alkaloids: From witchcraft till in *silico* analysis. Multi-receptor analysis of ergotamine metabolites. *Toxicology Reports*, 2:535-545, 2015.
- EFSA, European Food Safety Authority: *Scientific Opinion on Ergot alkaloids in food and feed*. EFSA, Italy, 2012.
- EFSA, European Food Safety Authority: *Scientific report: Human and animal dietary exposure to ergot alkaloids*. EFSA, Italy, 2017.
- Fajardo JE, Dexter JE, Roscoe MM, Nowicki TW: Retention of Ergot Alkaloids in Wheat During Processing. *Cereal Chemistry* 72(3):291-298, 1995.
- Grec M: Mikotoksini u žitaricama žetve 2013. u Hrvatskoj. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, 2014.
- Grgić M: Maillard-ove reakcije. *Završni rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Heiniö RL, Katina K, Wilhelmson A, Olavi M, Rajamaki T, Latva-Kala K, Liukkonen KH, Poutanen K: Relationship between sensory perception and flavour-active volatile compounds of germinated, sourdough fermented and native rye following the extrusion process. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 36:533-545, 2003.
- Hulvová H, Galuszka P, Frébortová J, Frébort I: Parasitic fungus *Claviceps* as a source for biotechnological production of ergot alkaloids. *Biotechnology Advances*, 31:79-89, 2013.

- Jelašac A: Svojstva pasti umreženih i acetiliranih škrobova pšenice i krumpira. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- Jozinović A: Svojstva kukuruznih snack proizvoda obogaćenih s nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
- Klapec T, Šarkanj B, Marček T: *Opasnosti vezane uz hranu*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017.
- Kujala T: *Rye and health*. The Nordic Rye Group, 1994.
- Liu Y, Hsieh F, Heymann H, Huff HE: Effect of process conditions on the Physical and sensory properties of extruded oat-corn puff. *Journal of Food Science*, 65(7):1253-1259, 2000.
- Lovrić T: Ekstruzija (Ekstruzijsko kuhanje). U *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva* (Lovrić T, ur.). Hinus, Zagreb, 287-299, 2003.
- Malachová A, Sulyok M, Beltrán E, Berthiller F, Krska R: Optimization and validation of a quantitative liquid chromatography – tandem mass spectrometric method covering 295 bacterial and fungal metabolites including all regulated mycotoxins in four model food matrices. *Journal of Chromatography A* 1362:145-156, 2014.
- Meng X, Threinen D, Hansen M, Driedger D: Effects of extrusion conditions on system parameters and physical properties of a chickpea flour – based snack. *Food Research International*, 43:650–658, 2010.
- Móscicki L: *Extrusion - Cooking Techniques: Applications, Theory and Sustainability*. WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- Paula AM, Conti-Silva AC: Texture profile and correlation between sensory and instrumental analyses on extruded snacks. *Journal of Food Engineering*, 121:9-14, 2014.
- Rakha A, Aman P, Andersson R: Characterisation of dietary fibre components in rye products. *Food Chemistry*, 119:859-867, 2010.
- Saeleaw M, Dürshmid K, Schleining G: The effect of extrusion conditions on mechanical-sound and sensory evaluation of rye expanded snack. *Journal of Food Engineering*, 110:532-540, 2012.

Slišković S: Svojstva ekstrudata na bazi kukuruzne krupice s dodatkom izluženih repinih rezanaca. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.

Šarkanj B: Utjecaj inhibitora glutation S – transferaze na produkciju aflatoksina plijesni *Aspergillus flavus*. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2014.