

Primjena ekstruzije za modifikaciju visoko-amiloznog kukuruznog škroba

Tušek, Ines

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:109:807104>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



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

Ines Tušek

**PRIMJENA EKSTRUZIJE ZA MODIFIKACIJU VISOKO-AMILOZNOG
KUKURUZNOG ŠKROBA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad, 2018.

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 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 IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 29. lipnja 2018.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Đurđica Ačkar

Pomoć pri izradi:

PRIMJENA EKSTRUZIJE ZA MODIFIKACIJU VISOKO-AMILOZNOG KUKURUZNOG ŠKROBA

Ines Tušek, 441-DI

Sažetak:

Visoko-amilozni kukuruzni škrob sadrži preko 40 % amiloze i ima veliku primjenu u konditorskoj industriji budući da daje gelove velike čvrstoće koji osiguravaju oblik i cjelovitost proizvoda. Cilj ovog rada bio je modificirati visoko-amilozni kukuruzni škrob primjenom procesa ekstruzije pri tri različita temperaturna profila: 90/100/120 °C; 100/115/140 °C i 110/140/160 °C uz upotrebu puža konfiguracije 1:1 i sapnice promjera 5 mm. Dobivenim ekstrudatima je određena boja, kapacitet bubrenja, indeks topljivosti u vodi, prozirnost pasti i reološka svojstva Brabenderovim mikro visko-amilografom. Rezultati su uspoređeni s rezultatima za uzorak nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba. Ekstruzija je uzrokovala potamnjenje i povećanje zasićenosti boje uzoraka, koje se povećavalo s povišenjem temperature ekstruzije. Kapacitet bubrenja se linearno povećao s povišenjem temperature zagrijavanja. Indeks topljivosti se povećao s povišenjem temperature ekstruzije i temperature zagrijavanja. Osim toga, došlo je i do povećanja bistroće pasti. Ekstruzija je uzrokovala smanjenje vrijednosti viskoznosti vrha. Niže vrijednosti „kidanja“ ekstrudata ukazuju na veću stabilnost tijekom miješanja pri visokim temperaturama. Najveću sklonost retrogradaciji pokazao je škrob ekstrudiran pri srednjem temperaturnom profilu.

Ključne riječi: visoko-amilozni kukuruzni škrob, modifikacija, ekstruzija

Rad sadrži: 38 stranica
24 slika
3 tablice
32 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. izv. prof. dr. sc. <i>Đurđica Ačkar</i> | član-mentor |
| 3. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | član |
| 4. doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 25. listopada 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

University Josip Juraj Strossmayer in 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 session no. IX. held on June 29, 2018.

Mentor: Đurđica Ačkar, associate prof.

Technical assistance:

The Application of the Extrusion Process for the Modification of High-Amylose Corn Starch

Ines Tušek, 441-DI

Summary:

High-amylose corn starch contains over 40% of amylose and it is used in confectionary industry because it gives high strength gels which ensure the shape and integrity of the products. The aim of this research was to modify high-amylose corn starch by extrusion process at three different temperatures: 90/100/120 °C; 100/115/140 °C and 110/140/160 °C using screw with compression ratio 1:1 and die with 5 mm diameter. The research included determination of color, swelling capacity, water solubility index, paste clarity and viscosity of extruded and native high-amylose corn starches. Extrusion resulted in darker color of starches and increased intensity of color at the higher extrusion temperatures. Swelling capacity increased at higher temperature. Water solubility index and paste clarity increased proportionally to extrusion temperature. Peak viscosity decreased after extrusion. Lower breakdown values showed that extruded samples are more stable during shearing at higher temperature. Starch extruded at middle temperature profile had the highest tendency to retrograde.

Key words: High-amylose corn starch, modification, extrusion

Thesis contains: 38 pages
24 figures
3 tables
32 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|-------------------------------------|--------------|
| 1. Drago Šubarić, PhD, prof. | chair person |
| 2. Đurđica Ačkar, associate prof. | supervisor |
| 3. Jurislav Babić, PhD, prof. | member |
| 4. Antun Jozinović, assistant prof. | stand-in |

Defense date: October 25, 2018.

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

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1.	PROIZVODNJA ŠKROBA IZ KUKURUZA	4
2.2.	ŠKROB	6
2.2.1.	AMILOZA	7
2.2.2.	AMILOPEKTIN	8
2.2.3.	NEŠKROBNE KOMPONENTE GRANULE	9
2.2.4.	GRAĐA ŠKROBNE GRANULE	9
2.2.5.	ŽELATINIZACIJA	11
2.2.6.	RETROGRADACIJA	13
2.3.	VISOKO-AMILOZNI KUKURUZNI ŠKROB	14
2.4.	EKSTRUZIJA	15
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1.	ZADATAK RADA	18
3.2.	MATERIJALI I METODE	18
3.2.1.	MATERIJALI	18
3.2.2.	METODE	18
3.2.2.1.	MODIFICIRANJE ŠKROBA EKSTRUZIJOM	18
3.2.2.2.	ODREĐIVANJE BOJE KROMAMETROM	20
3.2.2.3.	ODREĐIVANJE KAPACITETA BUBRENJA I INDEKSA TOPLJIVOSTI	20
3.2.2.4.	ODREĐIVANJE PROZIRNOSTI (BISTROĆE) ŠKROBNIH PASTI	22
3.2.2.5.	ODREĐIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA PASTE ŠKROBA	23
4.	REZULTATI	25
4.1.	BOJA NATIVNOG I MODIFICIRANIH ŠKROBOVA	26
4.2.	KAPACITET BUBRENJA I INDEKS TOPLJIVOSTI	26
4.3.	PROZIRNOST (BISTROĆA) ŠKROBNIH PASTI	27
4.4.	REOLOŠKA SVOJSTVA PASTE ŠKROBA	28
5.	RASPRAVA	29
6.	ZAKLJUČCI	33
7.	LITERATURA	35

1. UVOD

Škrob je ugljikohidrat koji nastaje kao produkt asimilacije u lišću zelenih biljaka pri čemu se nagomilava u korijenu, gomoljima, sjemenkama i plodovima biljaka u obliku škrobnih granula. Pojedine vrste škroba međusobno se razlikuju ovisno o botaničkom porijeklu, uvjetima rasta biljke i genetičkim mutacijama. Dolazi u obliku finog bijelog praha, neutralne pH vrijednosti, bez mirisa, okusa po brašnu te je netopljiv u hladnoj vodi (Šubarić i sur., 2011.). Škrob se industrijski dobiva izolacijom iz biljnih materijala, najčešće kukuruza, krumpira, pšenice, tapioke i riže. Pritom se dobije nativni škrob čija je primjena u industriji vrlo ograničena (Mitrus i sur., 2012.) zbog problema sa želatinizacijom, retrogradacijom te stabilnošću prilikom miješanja pri visokim temperaturama i u kiselim uvjetima. S ciljem rješavanja problema i proširivanja mogućnosti primjene provodi se modifikacija škroba fizikalnim, kemijskim ili enzimskim postupcima, odnosno njihovom kombinacijom (BeMiller i Whistler, 2009.). Navedenim modifikacijama postižu se željena funkcionalna svojstva škroba te ekonomska isplativost budući da takav škrob predstavlja dobru zamjenu za hidrokoloide. Osim toga, omogućuje se primjena škroba u proizvodnji biorazgradive ambalaže, kao nosača različitih aktivnih tvari u farmaceutskoj industriji, a novija istraživanja pokazuju utjecaj modifikacije i na probavljivost škroba (Šubarić i sur., 2012.). U prehrambenoj industriji se koriste nativni i modificirani škrobovi s ciljem povezivanja različitih sastojaka, stvaranja filma, stabiliziranja pjene, želiranja, zadržavanja vlage, zgušnjavanja, postizanja određene teksture proizvoda, konzerviranja itd. (BeMiller i Whistler, 2009.).

Cilj ovog diplomskog rada bio je modificirati visoko-amilozni kukuruzni škrob primjenom procesa ekstruzije pri tri različita temperaturna profila: 90/100/120 °C; 100/115/140 °C i 110/140/160 °C. Dobivenim škrobovima određena je boja, kapacitet bubrenja, indeks topljivosti u vodi, prozirnost pasti i reološka svojstva Brabenderovim mikro visko-amilografom. Rezultati su uspoređeni s rezultatima za uzorak nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba.

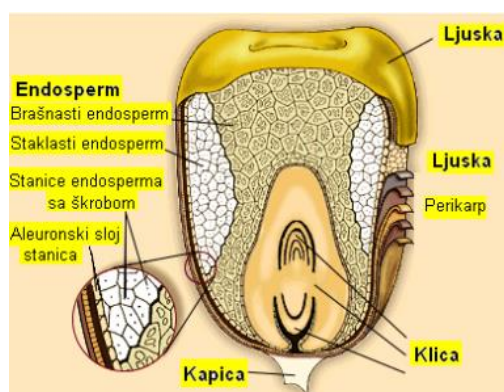
2. TEORIJSKI DIO

2.1. PROIZVODNJA ŠKROBA IZ KUKURUZA

Godišnje se u svijetu proizvede oko 50 milijuna tona škroba, od toga u Europi oko 8,4 milijuna tona. SAD je najveći svjetski proizvođač s udjelom od 51 %. Glavna sirovina za proizvodnju škroba u Europi i SAD-u je kukuruz (Philips i Williams, 2000.).

Kukuruz je jednogodišnja biljka botaničkog naziva *Zea mays*. S obzirom na to da je tropska biljka, osjetljiv je na mraz i nedostatak vode. Do početnog rasta i razvoja ne dolazi pri temperaturama ispod 8 °C, a u vegetaciji ispod 12 °C. Optimalna temperatura u vegetaciji iznosi 24-28 °C. Kukuruz najbolje uspijeva na plodnim, dubokim, propusnim i rastresitim tlima te onima koja zadržavaju dosta vode. Kisela tla te tla s nagibom većim od 5 % nisu preporučljiva za uzgoj kukuruza (Šubarić i sur., 2011.).

Zrno kukuruza sastoji se od tri osnovna dijela (**Slika 1**): ljuske, klice i endosperma (BeMiller i Whistler, 2009.). Endosperm se sastoji od dva dijela: staklastog i brašnatog. Brašnasti endosperm ima znatno veće stanice, veće škrobne granule i tanku proteinsku mrežu koja puca prilikom sušenja ostavljajući praznine koje daju bijeli brašnasti izgled ovom dijelu endosperma. S druge strane, u staklastom endospermu proteinska mreža je deblja te ne puca prilikom sušenja već se skuplja i vrši pritisak na škrobne granule zbog čega one poprimaju zbijeniju strukturu. Škrob se znatno lakše izdvaja iz brašnatog dijela u odnosu na staklasti (Babić, 2011.).



Slika 1 Dijelovi kukuruznog zrna (Babić, 2011.)

U postupku proizvodnje škroba iz kukuruza mogu se primijeniti „mokra i suha“ prerada. „Suhom“ preradom postiže se znatno niže iskorištenje i čistoća izoliranih komponenti zrna u odnosu na „mokru“ preradu koja se odvija u vodenom mediju s ciljem razdvajanja komponenti u relativno čistom stanju. Za proizvodnju škroba iz kukuruza komercijalno se

primjenjuje samo „mokra“ prerada (Šubarić i sur., 2011.). Visoko-amilozni kukuruzni škrob se dobiva iz visoko-amiloznih sorti kukuruza (BeMiller i Whistler, 2009.).

Mokra prerada kukuruza sastoji se od sljedećih osnovnih tehnoloških operacija koje su shematski prikazane na **Slici 2**:

1. *Odvajanje nečistoća.* Provodi se prosijavanjem pomoću sita različitih dimenzija pri čemu se odvajaju komadi manji i veći od zrna. Osim prosijavanja, primjenjuje se i struja zraka za odvajanje primjesa lakših od zrna.
2. *Močenje kukuruza.* Provodi se s ciljem pripreme zrna za jednostavnije i učinkovitije razdvajanje pojedinih dijelova. Močenje traje 24 do 40 sati pri temperaturi 48-52 °C a provodi se u tankovima velikih zapremnina. Proces močenja može se podijeliti u 3 dijela. U prvoj fazi dolazi do fermentacije pomoću *Lactobacillus spp.* koji proizvode mliječnu kiselinu do koncentracije od 2 %. Mliječna kiselina snižava pH i time sprječava razvoj većine mikroorganizama. Fermentacija se završava dodatkom SO₂ i time započinje druga faza. Druga faza naziva se i faza SO₂ difuzije budući da u ovoj fazi dolazi do difuzije određene količine SO₂ u zrno koji uzrokuje otpuštanje škroba iz endosperma zrna. U trećoj fazi se uvodi voda za močenje s relativno visokom koncentracijom SO₂ koja je potrebna za drugu fazu, zbog protustrujnog kretanja vode za močenje i zrna.
3. *Odvajanje klice.* Nakon močenja slijedi grubo mljevenje gdje se zrno usitnjava na 4-6 dijelova i pritom oslobodi oko 70 % klice. Klica i ostali dijelovi zrna se relativno jednostavno odvajaju pomoću hidrociklona koji rade na principu razlike u gustoći.
4. *Odvajanje mekinja.* Ljuska kukuruznog zrna predstavlja nusproizvod (kukuruzne mekinje). Ljuska se oslobađa mehaničkim putem pomoću mlinova. Nakon toga slijedi faza odvajanja mekinja i ispiranja škroba pomoću lučnih sita, najčešće u šest ciklusa.
5. *Odvajanje glutena.* Odvajanje glutena iz škrobnog mlijeka provodi se pomoću centrifugalnih separatora gdje se granule škroba kao specifično teže nakupljaju na donjoj površini diskova. Čestice glutena, kao specifično lakše, isplivavaju iz koncentriranog škrobnog mlijeka i nakupljaju na gornjoj površini diskova.
6. *Pranje škroba.* Za pranje škroba se danas uglavnom koriste hidrocikloni, tj. multicikloni koji rade na isti princip kao i prethodno opisani uređaji za odvajanje klice.

U jedinici multiciklona nalazi se nekoliko stotina hidrociklona koji su složeni u zajedničku komoru.

7. *Sušenje škroba.* Posljednje faze u proizvodnji nativnog škroba sastoje se od: mehaničkog uklanjanja vode iz suspenzije, sušenja škroba, prosijavanja osušenog škroba te pakiranja i skladištenja. Za sušenje škroba najčešće se koriste pneumatske sušnice koje koriste zrak kao ogrjevni medij koji istovremeno vrši i transport materijala (Šubarić i sur., 2011.).



Slika 2 Shematski prikaz mokre prerade kukuruza (Šubarić i sur., 2011.)

2.2. ŠKROB

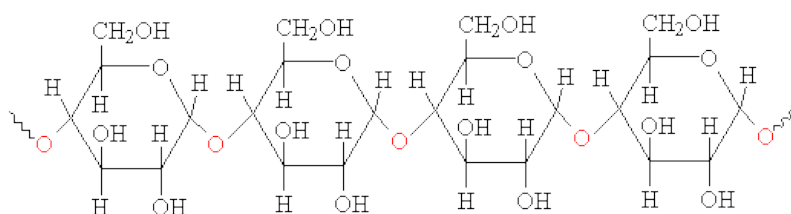
Škrob se u prirodi javlja u obliku granula koje se sastoje od dva tipa glukoznih polimera, amiloze i amilopektina, koji se razlikuju po veličini i strukturi te čine 98-99 % suhe tvari (Bornet, 1993.). O botaničkom podrijetlu škroba ovisi oblik i veličina granule te udio amiloze i amilopektina (**Tablica 1**) (Jobling, 2004.).

Tablica 1 Odnos amiloze i amilopektina te stupanj polimerizacije (DP) za pojedine vrste škroba (Šubarić i sur., 2011.)

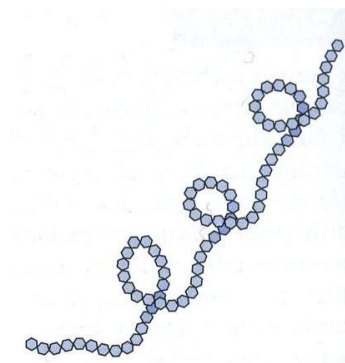
Vrsta škroba	Amiloza (%)	Amilopektin (%)	DP amiloze	DP amilopektina
Kukuruzni	28	72	800	2 000 000
Krumpirov	21	79	300	2 000 000
Pšenični	28	72	800	2 000 000
Tapiokin	17	83	-	2 000 000
Voštani kukuruzni	0	100	-	2 000 000
Rižin	17	83	-	-
Visoko-amilozni kukuruzni	50-80	20-50	-	-

2.2.1. AMILOZA

Amiloza je pretežito ravnolančasti polimer (**Slika 3**) u kojem su jedinice glukoze međusobno povezane α -1,4 glikozidnom vezom. Mjesta grananja su vrlo rijetka tako da amiloza zadržava svojstva ravnolančastog polimera i uvija se u strukturu dvostruke uzvojnice, kao što je prikazano na **Slici 4**. Unutrašnjost uzvojnice je lipofilna, sadrži samo vodikove atome, dok su hidroksilne skupine smještene na vanjskom dijelu lanca. Upravo zbog hidrofobne unutrašnjosti uzvojnice amiloza s jodom tvori kompleks plave boje koji se koristi za dokazivanje škroba u namirnicama. Molekulska masa kreće se $50\text{--}500 \times 10^6$ (BeMiller i Whistler, 1996.). Pri nižim koncentracijama otopljene molekule amiloze imaju veću sklonost retrogradaciji, dok pri višim koncentracijama stvaraju gel. Stupanj polimerizacije također utječe na retrogradaciju (kristalizaciju) amiloze pri čemu molekule stupnja polimerizacije 80 imaju najveću tendenciju retrogradacije, za razliku od molekula višeg i nižeg stupnja polimerizacije koje su stabilnije (Walter, 1998.).



Slika 3 Građa molekule amiloze (Web 1)

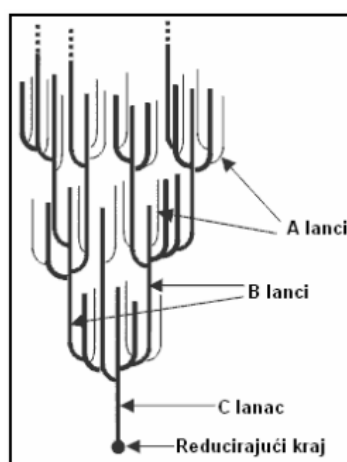


Slika 4 Struktura dvostruke uvojnice (Web 2)

2.2.2. AMILOPEKTIN

Amilopektin je razgranati polimer kojeg čine jedinice glukoze povezane α -1,4 vezama u strukturi ravnog lanca, a α -1,6 vezama na mjestima grananja (BeMiller i Whistler, 1996.). Amilopektin je stabilniji na retrogradaciju te formira mekani gel i slabi film.

Molekula amilopektina sastoji se od lanaca različite duljine: kratki lanci sa stupnjem polimerizacije (DP) 12-20, dugi lanci sa DP 30-45 te vrlo dugi lanci sa DP većim od 60. Jedna je od najvećih molekula u prirodi molekulske mase 10^7 - 10^9 (BeMiller i Whistler, 2009.). Razlikujemo 3 tipa lanaca u molekuli amilopektina (**Slika 5**): A lanci u kojem su molekule glukoze povezane α -1,4 vezama (ravnolančani dio), B lanci koji na sebi imaju jedan ili više A lanaca, te C lanci koji sadrže reducirajući kraj molekule (Walter, 1998.).



Slika 5 Građa molekule amilopektina (Šubarić i sur., 2011.)

Prema udjelu amiloze i amilopektina škrobovi se dijele na:

- voštane škrobove (sadržaj amiloze manji od 15 %);
- normalne škrobove (sadržaj amiloze 20-35 %);
- visoko-amilozne škrobove (sadržaj amiloze preko 40 %) (Šubarić i sur., 2011.).

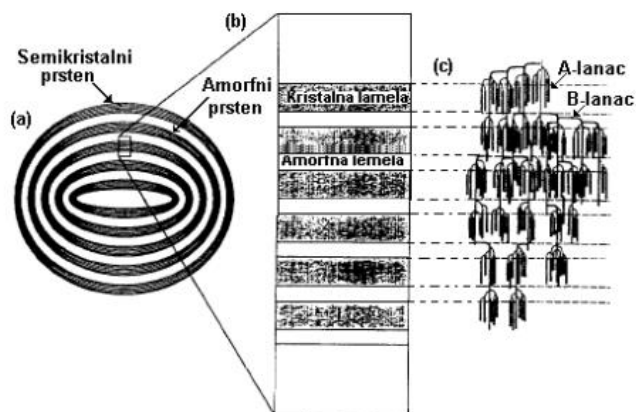
2.2.3. NEŠKROBNE KOMPONENTE GRANULE

Najzastupljenije neškrobne komponente u granuli škroba su lipidi i proteini. Kukuruzni škrob sadrži male količine slobodnih masnih kiselina i fosfolipida, dok rižin škrob sadrži znatne količine fosfolipida i male količine slobodnih masnih kiselina. Pšenica, ječam, raž i tritikale sadrže isključivo fosfolipide i zanemarivo male količine fosfatnih estera. Količina lipida u većini škrobova iz žitarica proporcionalna je udjelu amiloze u škrobnim granulama. Poznato je da lipidi i fosfolipidi stvaraju stabilne komplekse s dugačkim lancima škroba, kako amiloze, tako i amilopektina, što rezultira ograničenim bubrenjem granule. Voštani škrobovi sadrže male količine lipida, dok visoko-amilozni sadrže velike količine (BeMiller i Whistler, 2009.).

Gotovo sve vrste škroba sadrže fosfor koji dolazi kao sastavni dio lizofosfolipida. Lizofosfolipide čine: 70 % lizofosfatidil kolin, 20 % lizofosfatidil etanolamin i 10 % lizofosfatidil glicerol. Omjer lizofosfolipida i slobodnih masnih kiselina ovisi o vrsti škroba: u pšeničnom, ječmenom i raženom preko 90 % čine lizofosfolipidi, u rižinom i zobenom 70 % i u kukuruznom 40 %. Sniženje temperature želatinizacije i povećanje viskoznosti škrobne paste postiže se uklanjanjem lipida iz škroba (Kent i Evers, 1994.).

2.2.4. GRAĐA ŠKROBNE GRANULE

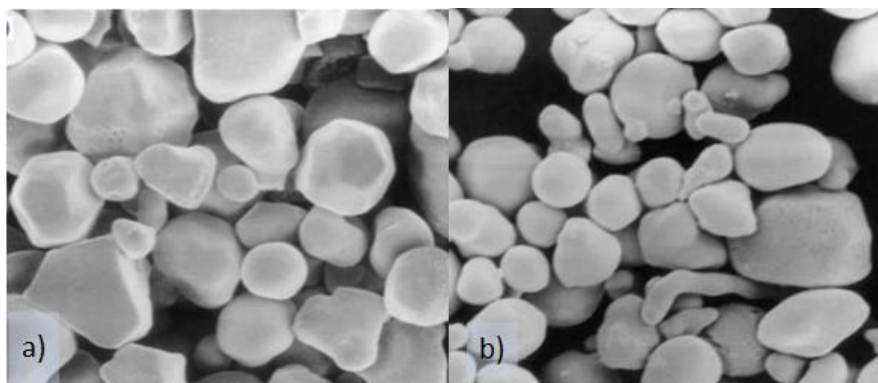
Granule škroba imaju semikristaličnu građu, sadrže amorfna (neuređena) i pseudokristalna (uređena) područja koja su prikazana na **Slici 6**. Pritom dolazi do izmjenjivanja uređenih i neuređenih područja koja stvaraju tzv. prstenove rasta, a radijalna organizacija granule rezultira optičkom aktivnošću škroba, tzv. birefringencijom (BeMiller i Whistler, 2009.). A-lanci amilopektina nalaze se paralelno jedan uz drugi i međusobno su povezani vodikovim vezama te izgrađuju pseudokristalna područja. B-lanci amilopektina, odnosno mjesta grananja molekule izgrađuju amorfna područja. Stupanj kristaličnosti škrobnih granula iznosi 15-45 %, a ovisi o porijeklu i hidrataciji (Šubarić i sur., 2011.).



Slika 6 Struktura škrobne granule: (a), koncentrični prsteni koji izgrađuju škrobnu granulu; (b), amorfne i kristalne lamele; (c), razmještaj lanaca molekule amilopektina u granuli (Šubarić i sur., 2011.)

Amorfna područja zauzimaju veći dio granule, imaju manju gustoću i osjetljivija su na enzimске i kemijske modifikacije. Kroz amorfno područje odvija se difuzija vode i u vodi topljivih molekula u granulu (bubrenje granule). Pod pojmom bubrenje podrazumijeva se sposobnost čvrstog materijala da poveća svoj volumen i masu u kontaktu s vodom, mijenjajući pritom svoja mehanička svojstva, osobito čvrstoću i elastičnost. Bubrenje granule odvija se na temperaturama ispod temperature želatinizacije gdje dolazi do reverznog upijanja vode. Pritom granule mogu upiti i do 50 % vode (g H₂O/g s.tv. škroba) (Walter, 1998.).

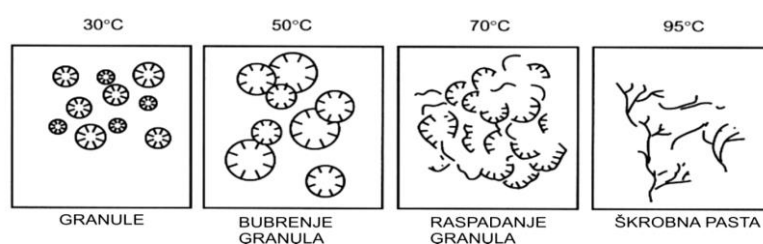
Granule običnog kukuruznog škroba su sferičnog i poligonalnog oblika. Visoko-amilozni kukuruzni škrob uz poligonalne i sferne granule ima i izdužene, vlaknaste granule. Što je veći sadržaj amiloze u škrobu, veći je broj vlaknastih granula (BeMiller i Whistler, 2009.). Razlike u obliku između granula normalnog i visoko-amiloznog kukuruznog škroba prikazane su na **Slici 7.**



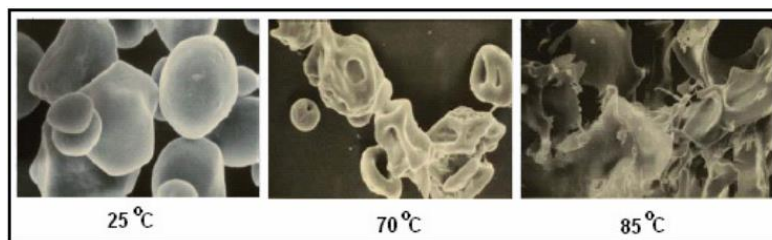
Slika 7 Škrobne granule (a) običnog i (b) visoko-amiloznog kukuruza promatrane elektronskim mikroskopom (BeMiller i Whistler, 2009.)

2.2.5. ŽELATINIZACIJA

Želatinizacija je proces otapanja granula škroba pri povišenoj temperaturi u prisustvu vode (Bornet, 1993.). To je složen proces koji se odvija u više faza i u određenom temperaturnom rasponu koji ovisi o vrsti škroba i količini vode (Babić, 2011.). Procesi koji se odvijaju tijekom želatinizacije su: narušavanje strukture granule, ireverzibilno otapanje granule, gubitak optičke aktivnosti, gubitak kristalne strukture te povećanje probavljivosti škroba (Perry i Donald, 2002.). Na početku zagrijavanja suspenzije škroba dolazi do apsorpcije vode u granule i bubrenja granula. Daljnjim zagrijavanjem granule kontinuirano primaju vodu i naglo ekspandiraju pri čemu dolazi do raskidanja veza u kristalnom području i razaranja granule, što je prikazano na **Slikama 8 i 9**. Otapanjem granula dolazi do povećanja viskoznosti pri čemu nastaje pasta (gel) koja se sastoji od otopljenih molekula amiloze i/ili amilopektina i neotopljenih dijelova granula. Do dodatnog povećanja viskoznosti dolazi hlađenjem paste (Babić, 2011.).



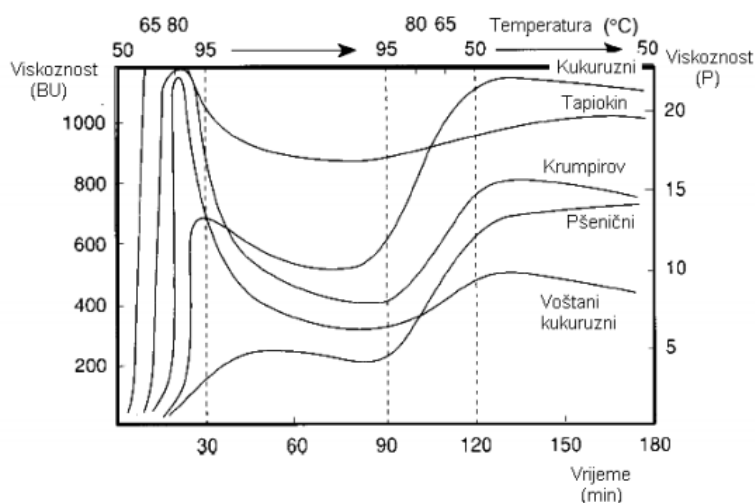
Slika 8 Želatinizacija škrobnih granula (Jonhed, 2006.)



Slika 9 Zagrijavanje suspenzije kukuruznog škroba promatrano elektronskim mikroskopom (Šubarić i sur., 2011.)

Tijek želatinizacije i reološka svojstva nastalih škrobnih pasti nakon hlađenja najčešće se prate pomoću kontinuiranih automatskih viskozimetara, kao što je Brabenderov amilograf (Whistler i sur., 1984.). Mjerenjem se dobiva krivulja iz koje se određuje šest točaka (**Slika 10**):

1. Početna temperatura želatinizacije,
2. Viskoznost vrha, označava maksimalnu viskoznost izraženu u Brabenderovim jedinicama (BU),
3. Viskoznost pri 95 °C,
4. Viskoznost nakon stajanja na 95 °C, označava stabilnost paste tijekom zagrijavanja pri relativno malom smičnom naprezanju,
5. Viskoznost pri 50 °C,
6. Viskoznost nakon stajanja na 50 °C, označava stabilnost paste (Babić, 2007.).



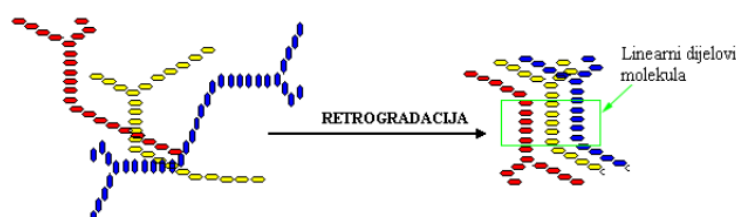
Slika 10 Krivulje želatinizacije različitih škrobnih suspenzija (8 %) dobivene mjerenjem Brabenderovim amilografom (Linden i Lorient, 2000.)

2.2.6. RETROGRADACIJA

Hlađenjem želatiniziranog sustava škrob/voda sustav spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije (Babić, 2011.). Molekule amilopektina se povezuju kratkim vanjskim lancima dok se molekule amiloze povezuju u strukturu dvostruke uzvojnice (Singh i sur., 2003.). Povezivanje otopljenih molekula škroba vodikovim vezama naziva se retrogradacija (**Slika 11**). Što je veći sadržaj amiloze u granulama, škrobni gel je čvršći (Bornet, 1993.). Molekule amilopektina, zbog svoje razgranate strukture, znatno slabije rekristaliziraju. Međusobno povezivanje otopljenih molekula dovodi do njihove rekristalizacije pri čemu dolazi do razdvajanja faza polimera i otapala. Retrogradacija ovisi o brojnim čimbenicima: prirodi škroba, koncentraciji škroba u otopini, temperaturi želatinizacije, pH, prisustvu drugih tvari kao što su lipidi, elektroliti i šećeri te o uvjetima skladištenja (Walter, 1998.). Izraženija je pri nižim temperaturama i višim koncentracijama škroba, u pH području od 5 do 7. Zbog slabe kristaličnosti, retrogradirani škrobovi imaju nižu temperaturu želatinizacije od prirodnih škrobova. Škrobovi s većim sadržajem amiloze, kao što je kukuruzni škrob, podložniji su retrogradaciji u odnosu na škrobove s manjim sadržajem amiloze, kao što je krumpirov škrob (BeMiller i Whistler, 2009.).

Retrogradacija škroba može dovesti do:

- starenja pekarskih proizvoda,
- promjene viskoznosti,
- pojave neprozirnosti i mutnoće,
- nastajanja taloga,
- stvaranja gela,
- izlučivanja vode (sinereza) (Babić, 2011.).



Slika 11 Retrogradacija otopljenih molekula škroba (Babić, 2011.)

2.3. VISOKO-AMILOZNI KUKURUZNI ŠKROB

Iako pojam amiloza datira iz 1895., tek 1940-ih se pojam počeo povezivati s linearnim lancima škroba. Prije toga malo je bilo poznato o strukturi škrobnih polimera. 1946. godine proizveden je kukuruzni škrob suprotan voštanom škrobu, tj. onaj koji sadržava samo molekule amiloze. Sadržaj amiloze povećan je s 25 %, koliko je bilo u običnom kukuruzu, na 65 %. Daljnjim razvojem dobiven je sadržaj amiloze od 85 % s prosječnim udjelom od 55 % do 70 % u komercijalnim vrstama (BeMiller i Whistler, 2009.).

Visoko-amilozni kukuruzni škrob se prvenstveno koristi u konditorskoj industriji jer daje gelove velike čvrstoće koji osiguravaju oblik i cjelovitost konditorskih proizvoda. Dodatak visoko-amiloznog kukuruznog škroba poboljšava teksturu proizvoda, npr. soka od rajčice i jabuke. Sposobnost amiloznih škrobova da stvaraju filmove omogućuje njihovu primjenu u različitim industrijskim proizvodima, uključujući i biorazgradivu plastiku.

Što je veći sadržaj linearnih polimera u visoko-amiloznom kukuruznom škrobu, to je želatinizacija brža i nastaje čvršći gel u odnosu na obični kukuruzni škrob. Takvi gelovi daju čvršće i tvrde filmove koji su krhki u suhom stanju. U proizvodnji gumenih bombona visoko-amilozni kukuruzni škrob želira brže nego nativni kukuruzni škrob skraćujući time vrijeme odležavanja u škrobnim kalupima. Suhi visoko-amilozni škrobni filmovi su posebno krhki u prženom škrobnom tijestu, uključujući i ono za smrznute proizvode koji se podgrijavaju u mikrovalnoj pećnici. Visoko-amilozni škrobovi se koriste zajedno s instant škrobovima ili prehrambenim gumama koji osiguravaju hrskav premaz i smanjenje apsorpcije ulja prženih krumpirića. Osim toga, koriste se i za povećanje hrskavosti i trajnosti pahuljica i grickalica. Novija istraživanja idu u pravcu primjene visoko-amiloznog škroba u proizvodnji crijeva za kobasice, omota za hranu, kruha i umaka za ujednačenje zagrijavanje u mikrovalnoj pećnici. Osim toga, koristi se i kao zgušnjivač s odgođenim bubrenjem u umacima i pudinzima. Nativni visoko-amilozni škrob dodan u beskvasno tijesto za kolače smanjuje ljepljivost, olakšava oblikovanje i sprječava ulijeganje tijesta prilikom pečenja (BeMiller i Whistler, 2009.).

2.4. EKSTRUZIJA

U posljednje vrijeme proces ekstruzije, ili ekstruzijsko kuhanje, kako ga se još naziva, razvio se u jedan od najznačajnijih procesa u proizvodnji hrane koji može zamijeniti dva ili više tradicionalnih procesa. Prema definiciji, „ekstruzija je mehanički i termički proces u kojem se neki materijal prisiljava na gibanje s pomoću klipa (stapa) ili prolazom između jednog (ili dva) rotirajućeg puža i stacionarnog kućišta i izlaskom kroz sapnicu specifičnog oblika“ (Lovrić, 2003.). Ekstruzijom je moguće proizvoditi širok spektar prehrambenih proizvoda (flips, žitarice za doručak, gumeni bomboni, tjestenina...), ali i modificirati brašna i škrobove u svrhu dobivanja određenih svojstava koja su poželjna ovisno o vrsti proizvoda koja se proizvodi.

Škrob modificiran ekstruzijom može naći primjenu u proizvodnji instant proizvoda, različitim punjenjima u čokoladnoj industriji, kao sredstvo za želiranje, stabilizator teksture te kao adsorbens ulja ili vode (Mitrus i sur., 2012.).

Tijekom ekstruzije može doći do aglomeracije čestica, želatinizacije, pasterizacije i sterilizacije, promjene teksture namirnica, usitnjavanja, homogenizacije, dehidracije i smicanja (Riaz, 2000.).

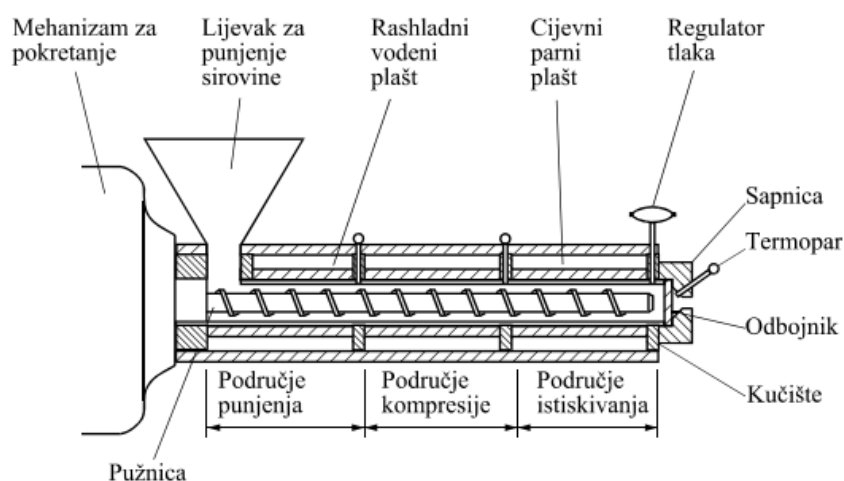
U odnosu na klasične metode pripreme hrane, primjenom procesa ekstruzije omogućava se proizvodnja proizvoda jednostavnom promjenom procesnih parametara ili sastojaka, dobivaju se proizvodi visoke kvalitete budući da se smanjuje degradacija nutrijenata uz povećanje probavljivosti proteina i škroba, omogućava se brza kontrola kvalitete te nastaje mala količina nusproizvoda. Uz to, dobra je korelacija pilot postrojenja s procesnim postrojenjima te se omogućava razvoj novih proizvoda (Riaz, 2000.).

Ekstruzijsko kuhanje se najčešće primjenjuje na namirnicama bogatim škrobom i proteinima. Iako je ta primjena danas pretežito usmjerena na proizvode s niskim udjelom vode, novija istraživanja uključuju i proizvode s većim sadržajem vode (40-80 %) (Cheftel, 1990.).

Princip rada ekstrudera

Ekstruderi se u pravilu sastoje od 3 zone (sekcije) koje su prikazane na **Slici 12**:

1. **Zona napajanja (uvlačenja)** čija je uloga prihvatiti materijal i transportirati ga u zonu kompresije;
2. **Zona prijelaza (kompresije)** gdje se provodi kompresija materijala uz pretvorbu mehaničke energije u toplinu što rezultira povišenjem temperature i plastificiranjem materijala koji je u početku bio praškast ili u vidu granula. Zbog zagrijavanja, u ovoj fazi, dolazi do kuhanja, želatinizacije i sterilizacije;
3. **Zona istiskivanja** prihvaća stlačeni materijal, homogenizira ga i potiskuje kroz sapnicu pri konstantnom tlaku (Jozinović, 2011.).



Slika 12 Presjek jednopužnog ekstrudera s odgovarajućim zonama (Lovrić, 2003.)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK RADA

Zadatak ovog diplomskog rada bio je modificirati visoko-amilozni kukuruzni škrob primjenom procesa ekstruzije pri tri različita temperaturna profila. Dobivenim škrobovima je određena boja, kapacitet bubrenja, indeks topljivosti u vodi, prozirnost pasti i reološka svojstva Brabenderovim mikro visko-amilografom. Rezultati su uspoređeni s rezultatima za uzorak nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. MATERIJALI

U ovom radu korišten je komercijalni nativni visoko-amilozni kukuruzni škrob.

3.2.2. METODE

3.2.2.1. MODIFICIRANJE ŠKROBA EKSTRUZIJOM

Zamjesi su pripremljeni pomoću laboratorijskog miksera, pri čemu im je podešena vlažnost na 28 % dodatkom vode. Ekstruzija je provedena na jednupužnom laboratorijskom ekstruderu 19/20 DN, Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka (**Slika 13**) pri sljedećem režimu:

- temperaturni profili: 90/100/120 °C, 100/115/140 °C i 110/140/160 °C,
- konfiguracija puža: 1:1,
- promjer sapnice: 5 mm.



Slika 13 Jednopusni laboratorijski ekstruder Brabender 19/20 DN

Dobiveni ekstrudati visoko-amiloznog kukuruznog škroba osušeni su na sobnoj temperaturi preko noći (**Slika 14**), zatim samljeveni na laboratorijskom mlinu do veličine čestica < 2 mm.



Slika 14 Ekstrudati visoko-amiloznog kukuruznog škroba

3.2.2.2. ODREĐIVANJE BOJE KROMAMETROM

Za određivanje boje samljevenih ekstrudata visoko-amiloznog kukuruznog škroba korišten je kromametar Konica Minolta CR-400 (**Slika 15**) s nastavkom za praškaste materijale. Prije početka mjerenja uređaj je kalibriran pomoću kalibracijske pločice.



Slika 14 Kromametar Konica Minolta CR-400 (Jozinović, 2015.)

Provedeno je pet mjerenja za svaki uzorak u sustavima Lab i LCh te je određena srednja vrijednost i standardna devijacija, a rezultati su prikazani tablično. Ukupna promjena boje je računata prema formuli **(1)**:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (1)$$

Pri čemu parametri s indeksom „0“ označavaju vrijednosti boje za kontrolni nativni uzorak visoko-amiloznog kukuruznog škroba.

3.2.2.3. ODREĐIVANJE KAPACITETA BUBRENJA I INDEKSA TOPLJIVOSTI

Pripremljena je 1,0 %-tna suspenzija nativnog i modificiranih visoko-amiloznih kukuruznih škrobova s destiliranom vodom (u Erlenmeyerovoj tikvici), koja je potom zagrijavana na temperaturama od 65 do 85 °C u rasponu od 10 °C i u trajanju od 30 minuta u vodenoj kupelji s tresilicom (**Slika 16**). Želatinizirani škrob je ohlađen na sobnu temperaturu, vagan, te mu je dodana isparena voda (**Slika 17**). Uzorak je potom dobro homogeniziran i centrifugiran pri 4000 rpm u trajanju od 30 minuta (**Slika 18**). Po završetku centrifugiranja, supernatant je dekantiran, a ostatak tekućine iz kivete uklonjen filter papirom. Nakon toga,

kivete s gelom su izvagane te je određena suha tvar supernatanta (W_s) sušenjem na 105 °C do konstantne mase (**Slika 19**). Za svaki uzorak su provedena dva mjerenja (Babić, 2007.).



Slika 16 Vodena kupelj s trešnjom JULABO SW22



Slika 17 Hlađenje želatiniziranog škroba



Slika 18 Centrifuga IEC Centra-MP4R



Slika 19 Posudice sa supernatantom prije sušenja

Kapacitet bubrenja, KB računat je prema formuli **(2)**:

$$KB = \frac{W_G}{W_{STG}} \quad (\text{g hidratiziranih molekula /g suhe tvari škroba}) \quad (2)$$

Gdje je:

W_G = masa gela /g

W_{STG} = masa suhe tvari u gelu /g

Indeks topljivosti, IT računat je prema formuli **(3)**:

$$IT = \left(\frac{W_S}{W_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

Gdje je:

W_S = udio suhe tvari u supernatantu /%

W_0 = udio suhe tvari u početnoj suspenziji (1,0 %)

3.2.2.4. ODREĐIVANJE PROZIRNOSTI (BISTROĆE) ŠKROBNIH PASTI

Prozirnost paste nativnog i modificiranog visoko-amiloznog kukuruznog škroba određena je na temelju metode po Kerr-u i Cleveland-u (1959.). U prethodno izvaganu kivetu odvagana je određena količina škroba i nadopunjena destiliranom vodom do 20 g, kako bi se pripremila (koliko) %-tna suspenzija (računato na s. tv.). Nakon toga, uzorak je vorteksiran i zagrijavan 30 minuta u vrućoj vodenoj kupelji s tresilicom koja je postavljena na maksimalnu trešnju. Uzorak je izvađen iz kupelji i ostavljen na hlađenju na sobnoj temperaturi tijekom jednog sata. Nakon hlađenja, dodana je isparena voda, uzorak je vorteksiran te je izmjerena transmitacija na 650 nm na uređaju koji je prikazan na **Slici 20**.



Slika 20 LLG-unisPEC 2 Spectrophotometer

3.2.2.5. ODREĐIVANJE SVOJSTAVA PASTE ŠKROBA

Određivanje pastoznih svojstava provedeno je Brabenderovim mikro visko-amilografom. Uređaj je povezan s računalom koje upravlja radom uređaja te vrši obradu dobivenih podataka (**Slika 21**).



Slika 21 Brabenderov mikro visko-amilograf

U posudu uređaja izvagana je određena količina škroba i dodano destilirane vode kako bi se pripravilo 100 mL 7 %-tne suspenzije. Uzorci su bili podvrgnuti sljedećem temperaturnom programu:

1. Zagrijavanje od 30 do 92 °C, brzina zagrijavanja 7,5 °C/min.
2. Izotermno na 92 °C, 15 minuta.
3. Hlađenje od 92 do 50 °C, brzina hlađenja 7,5 °C/min.
4. Izotermno na 50 °C, 15 minuta (Babić, 2007.).

Mjerenje je provedeno pri okretanju mjernog tijela Brabenderovog mikro visko-amilografa od 250 min^{-1} pri čemu se dobiju sljedeći podaci:

1. Početna temperatura želatinizacije škroba ($^{\circ}\text{C}$),
2. Viskoznost vrha – označava maksimalnu vrijednost viskoznosti nastale želatinizacijom škroba, izražava se u *Brabenderovim jedinicama* (BU)
3. Vrijednost viskoznosti škrobne paste pri 92°C (BU),
4. Vrijednost viskoznosti škrobne paste nakon 15 minuta miješanja pri 92°C (BU),
5. Vrijednosti viskoznosti škrobne paste pri 50°C (BU),
6. Vrijednost viskoznosti škrobne paste nakon 10 minuta miješanja pri 50°C (BU).
Označava stabilnost škrobne paste pri 50°C ,
7. *Kidanje* – izračunava se oduzimanjem vrijednosti viskoznosti nakon 15 minuta miješanja pri 92°C od vrijednosti viskoznosti vrha. Označava stabilnost tijekom miješanja pri visokim temperaturama (92°C) (BU),
8. „*Setback*“ – izračunava se oduzimanjem vrijednosti viskoznosti pri 92°C nakon 15 minuta miješanja od vrijednosti viskoznosti pri 50°C . Označava sklonost škrobne paste retrogradaciji (BU).

4. REZULTATI

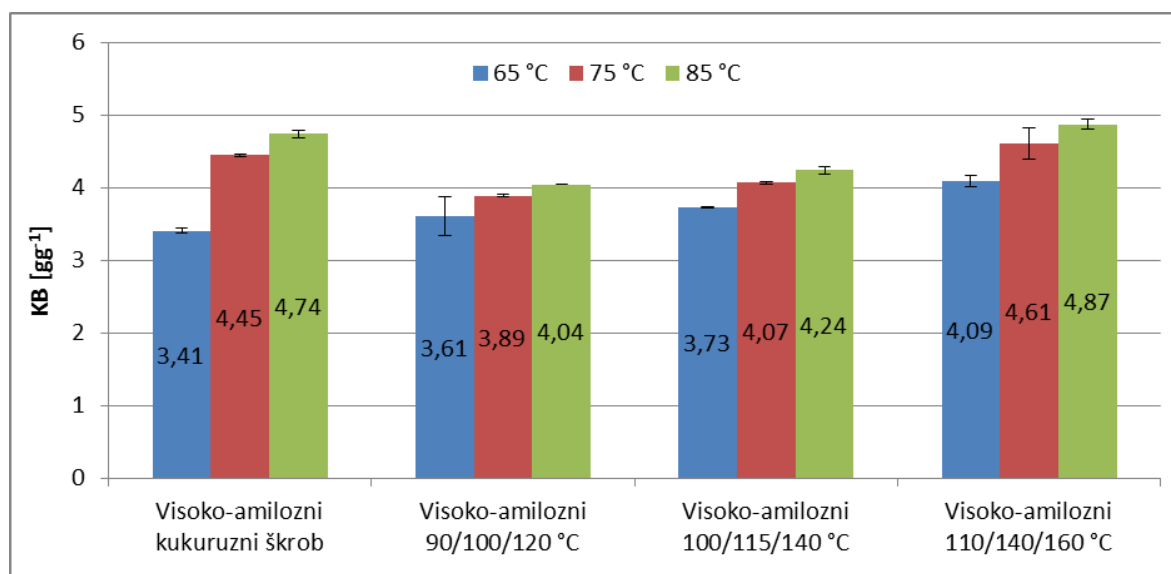
4.1. BOJA NATIVNOG I MODIFICIRANIH ŠKROBOVA

Tablica 2 Parametri boje nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba i škroba modificiranog ekstruzijom pri različitim temperaturnim profilima

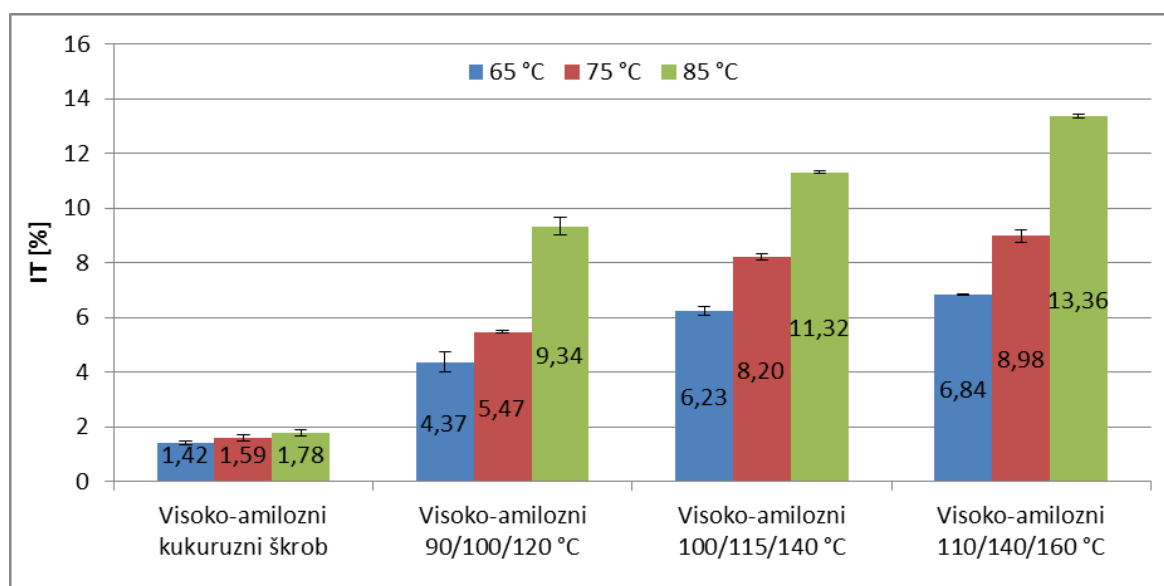
Uzorak	L*	a*	b*	C	h°	ΔE
Visoko-amilozni kukuruzni škrob	96,34 ± 0,01 ^d	-0,87 ± 0,03 ^d	3,47 ± 0,01 ^a	3,58 ± 0,02 ^a	104,04 ± 0,28 ^d	
Visoko-amilozni 90/100/120 °C	88,68 ± 0,01 ^c	-1,65 ± 0,03 ^c	10,41 ± 0,02 ^b	10,43 ± 0,02 ^b	93,36 ± 0,14 ^a	10,37
Visoko-amilozni 100/115/140 °C	87,81 ± 0,01 ^b	-2,68 ± 0,03 ^b	11,49 ± 0,01 ^c	11,52 ± 0,01 ^c	93,61 ± 0,15 ^b	11,84
Visoko-amilozni 110/140/160 °C	86,53 ± 0,03 ^a	-3,01 ± 0,01 ^a	12,48 ± 0,02 ^d	12,84 ± 0,02 ^d	103,53 ± 0,03 ^c	13,49

Vrijednosti s različitim slovima u stupcima statistički se značajno razlikuju (p<0,05).

4.2. KAPACITET BUBRENJA I INDEKS TOPLJIVOSTI

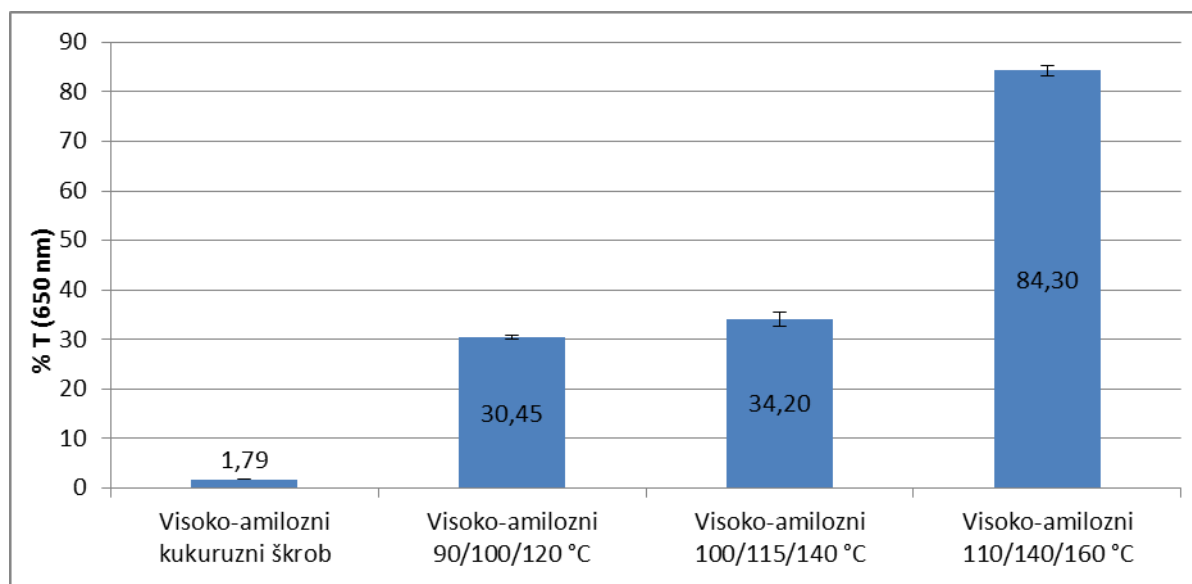


Slika 22 Kapacitet bubrenja (KB) nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba i škroba modificiranog ekstruzijom pri različitim temperaturnim profilima, mjereno pri različitim temperaturama



Slika 23 Indeks topljivosti (IT) nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba i škroba modificiranog ekstruzijom pri različitim temperaturnim profilima, mjereno pri različitim temperaturama

4.3. PROZIRNOST (BISTROĆA) ŠKROBNIH PASTI



Slika 24 Bistroča paste (izražena kao % transmitancije pri 650 nm) nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba i škroba modificiranog ekstruzijom pri različitim temperaturnim profilima

4.4. REOLOŠKA SVOJSTVA PASTE ŠKROBA

Tablica 3 Reološka svojstva paste nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba i škroba modificiranog ekstruzijom pri različitim temperaturnim profilima

	Visoko-amilozni kukuruzni škrob	Visoko-amilozni 90/100/120 °C	Visoko-amilozni 100/115/140 °C	Visoko-amilozni 110/140/160 °C
temperatura početka želatinizacije [°C]	n.d.*	30,45 ± 0,07 ^a	30,40 ± 0,00 ^a	30,35 ± 0,07 ^a
viskoznost vrha [BU]	25,0 ± 1,41 ^b	5,5 ± 4,95 ^a	4,0 ± 0,00 ^a	0,0 ± 0,00 ^a
viskoznost pri 92 °C [BU]	2,5 ± 2,12 ^a	2,0 ± 1,41 ^a	1,0 ± 1,41 ^a	0,0 ± 0,00 ^a
nakon miješanja na 92 °C [BU]	4,5 ± 0,71 ^b	0,0 ± 0,00 ^a	0,5 ± 0,71 ^a	0,0 ± 0,00 ^a
viskoznost pri 50 °C [BU]	6,0 ± 0,00 ^c	1,0 ± 1,41 ^{a, b}	3,5 ± 2,12 ^{a, b, c}	0,0 ± 0,00 ^a
nakon miješanja na 50 °C [BU]	7,5 ± 0,71 ^c	1,0 ± 1,41 ^{a, b}	4,5 ± 2,12 ^{b, c}	0,0 ± 0,00 ^a
kidanje [BU]	20,5 ± 0,71 ^b	5,5 ± 4,95 ^a	3,5 ± 0,71 ^a	0,0 ± 0,00 ^a
„setback“ [BU]	1,5 ± 0,71 ^{a, b}	1,0 ± 1,41 ^{a, b}	3,0 ± 1,41 ^b	0,0 ± 0,00 ^a
Vrijednosti s različitim slovima u retcima se značajno razlikuju (p<0,05).				
*n.d. – nije detektirana temperatura početka želatinizacije pri primijenjenom profilu analize.				

5. RASPRAVA

U ovom radu je praćen utjecaj modifikacije visoko-amiloznog kukuruznog škroba ekstruzijom pri različitim temperaturnim profilima na svojstva škroba: boju, kapacitet bubrenja, indeks topljivosti, prozirnost pasti i svojstva paste škroba.

U **Tablici 2** prikazan je utjecaj procesa ekstruzije na boju nativnog i modificiranog visoko-amiloznog kukuruznog škroba. Vrijednost parametra L^* , koji se odnosi na svjetlinu, snižena je nakon procesa ekstruzije, i to više pri višem temperaturnom profilu, što znači da nakon ekstruzije dolazi do potamnjenja škroba. Yu i sur. (2017.) u svom ispitivanju s kukuruznim škrobom utvrdili su da pri višim temperaturama ekstruzije dolazi do potamnjenja škroba zbog odvijanja Maillardovih reakcija i reakcija karamelizacije. Vrijednosti parametra C , koji se koristi za opisivanje zasićenosti boje, povećale su se nakon provedene ekstruzije u odnosu na nativni škrob. Vrijednosti za parametar a^* bile su negativne kod svih uzoraka, što znači da su u domeni zelene boje, pri čemu je najmanju vrijednost imao škrob ekstrudiran pri temperaturi 110/140/160 °C ($-3,01 \pm 0,01$). Vrijednosti za parametar b^* bile su pozitivne kod svih uzoraka, što znači da su u domeni žute boje, a vrijednost se povećavala prema višim temperaturnim profilima ekstruzije. Tako je b^* vrijednost za nativni škrob iznosila $3,47 \pm 0,01$, dok za škrob modificiran pri 110/140/160 °C $12,48 \pm 0,02$. Vrijednosti za parametar h° pokazuju ton boje, a kreću se u rasponu od 0° (crvena), preko 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava), natrag do 0° (Jozinović, 2015.). Ispitivani uzorci imali su h° vrijednosti od $93,36 \pm 0,14$ za visoko-amilozni kukuruzni škrob ekstrudiran pri 90/100/120 °C, do $104,04 \pm 0,28$ za nativni visoko-amilozni kukuruzni škrob, što znači da uzorci pripadaju u domenu žute boje. Ekstruzija pri nižim temperaturama je uzrokovala smanjenje parametra h° u odnosu na nativni škrob, ali povišenjem temperature ekstrudera došlo je do gotovo istih vrijednosti kao kod nativnog škroba. Ukupna promjena boje (ΔE) predstavlja usporedbu boje uzorka u odnosu na uzorak nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba. Iz rezultata je vidljivo da se ukupna promjena boje povećavala s povišenjem temperature ekstruzije.

Na **Slici 22** prikazan je kapacitet bubrenja (KB) nativnog i modificiranih škrobova. Mjerenje je provedeno pri tri različite temperature: 65 °C, 75 °C i 85 °C. Iz rezultata je vidljivo da se kapacitet bubrenja linearno povećavao s povišenjem temperature kupelji kako kod nativnog, tako i kod modificiranih škrobova. KB pri 75 i 85 °C je smanjen ekstruzijom kod drugog i trećeg temperaturnog režima, a kod prvog su vrijednosti slične nativnom, ali samo pri prvoj

temperaturi zagrijavanja. Ograničeno bubrenje može se objasniti činjenicom da tijekom ekstruzije dolazi do kidanja vodikovih veza u molekuli škroba čime se smanjuje kompaktnost granule i time ograničava kapacitet bubrenja (Yang i sur., 2015.). Najniža vrijednost KB pri 65 °C iznosila je 3,41 gg⁻¹, a zabilježena je kod nativnog uzorka škroba. Najviša vrijednost KB zabilježena je pri 85 °C (4,87 gg⁻¹) kod visoko-amiloznog kukuruznog škroba ekstrudiranog pri 110/140/160 °C.

Indeks topljivosti (IT) nativnog i modificiranih škrobova mjeren je pri tri temperature: 65 °C, 75 °C i 85 °C. Rezultati mjerenja prikazani su na **Slici 23**. Vrijednosti IT rasle su s porastom temperature, pri čemu je najnižu vrijednost među ispitanim škrobovima imao nativni škrob pri 65 °C (1,42 %). Vrijednosti IT modificiranih škrobova su nekoliko puta veće u odnosu na nativni škrob pri svim temperaturama. Yousf i sur. (2017.) navode kako su visoke vrijednosti IT znak dobre probavljivosti škroba koji ukazuje na stupanj želatinizacije i dekstrinizacije. Najviša vrijednost IT zabilježena je pri 85 °C (13,36 %) kod visoko-amiloznog kukuruznog škroba ekstrudiranog pri 110/140/160 °C. Povišenjem temperature ekstruzije i temperature mjerenja došlo je do porasta IT u svim uzorcima.

Bistroća paste (izražena kao % transmitacije pri 650 nm) nativnog i modificiranih škrobova prikazana je na **Slici 24**. Modificiranjem škroba došlo je do značajnog porasta bistroće. Tako bistroća nativnog škroba iznosi 1,79 % dok škroba modificiranog ekstruzijom pri 110/140/160 °C čak 84,30 %. Singh i sur. (2003.) navode kako na povećanje bistroće paste utječe izdvajanje amiloze iz granule škroba tijekom bubrenja. Povećanje bistroće paste nakon procesa ekstruzije zabilježeno je i kod istraživanja koje su proveli Mendes i sur. (2018.).

Rezultati dobiveni za utjecaj ekstruzije na reološka svojstva pasti škroba prikazani su u **Tablici 3**. Temperatura početka želatinizacije pri primijenjenom profilu analize nije određena za nativni uzorak visoko-amiloznog kukuruznog škroba, iako uređaj bilježi temperaturu iznad 90 °C kao početak želatinizacije. Naime, tijekom analize nativnog škroba nije došlo do stvaranja škrobne paste, što se može pripisati svojstvima visoko-amiloznih škrobova, koji imaju značajno više temperature želatinizacije. Vrijednosti temperature početka želatinizacije za ekstrudirane uzorke ne razlikuju se značajno i imaju dosta niske vrijednosti,

što je rezultat primijenjenih uvjeta ekstruzije – uslijed kombiniranog djelovanja visokog smicanja, visokog tlaka i visoke temperature dolazi do želatinizacije škroba i cijepanja škrobnih lanaca.

Kako bi se napravila usporedba modificiranih škrobova s nativnim, iako kod nativnog škroba nije došlo do stvaranja paste, za usporedbu su uzete vrijednosti viskoznosti zabilježene uređajem. Najviša vrijednost viskoznosti vrha zabilježena je kod nativnog visoko-amiloznog kukuruznog škroba ($25,0 \pm 1,41$ BU), a smanjuje se s povišenjem temperature ekstruzije, pa tako škrob modificiran pri 110/140/160 °C ima viskoznost vrha $0 \pm 0,00$ BU što ukazuje na to da je došlo do potpune želatinizacije. Wang i sur. (2012.) navode da osim sile smicanja i udjela vlage na stupanj želatinizacije utječe i primijenjena temperatura ekstruzije.

Vrijednosti viskoznosti pri 92 °C padale su od $2,5 \pm 2,12$ BU kod nativnog škroba preko $2,0 \pm 1,41$ BU kod škroba modificiranog pri 90/100/120 °C i $1,0 \pm 1,41$ BU kod škroba modificiranog pri 100/115/140 °C do $0,0 \pm 0,00$ BU kod škroba modificiranog pri 110/140/160 °C.

Nakon miješanja pri 92 °C vrijednosti viskoznosti su značajno padale od $4,75 \pm 0,71$ BU kod nativnog škroba do $0,0 \pm 0,00$ BU kod škroba modificiranog pri 110/140/160 °C.

Hlađenjem paste na 50 °C dolazi do porasta viskoznosti pasta nativnog i modificiranih škrobova kao rezultat retrogradacije uslijed ponovne reorganizacije škrobnih polimera (BeMiller i Whistler, 2009.). Izuzetak je škrob modificiran pri najvišoj temperaturi ekstruzije, gdje nije došlo do promjene viskoznosti ($0,0 \pm 0,00$ BU). Nakon miješanja pri 50 °C dolazi do ponovnog porasta viskoznosti kod nativnog i modificiranih škrobova, osim škroba modificiranog pri 110/140/160 °C koji zadržava viskoznost $0,0 \pm 0,00$ BU. Vrijednost „kidanja“ dobiva se iz razlike vrijednosti viskoznosti vrha i viskoznosti nakon miješanja pri 92 °C, a označava stabilnost škrobne paste prilikom miješanja pri visokim temperaturama (Singh i sur., 2007.). Vrijednosti kidanja smanjivale su se s porastom temperature modifikacije, od nativnog ($25 \pm 0,71$ BU), preko škroba modificiranog pri 90/100/120 °C ($5,5 \pm 4,95$ BU) i škroba modificiranog pri 100/115/140 °C ($3,5 \pm 0,71$ BU) do škroba modificiranog pri 110/140/160 °C ($0,0 \pm 0,00$ BU), što ukazuje na to da su modificirani uzorci stabilniji kod miješanja na visokoj temperaturi u odnosu na nativni škrob. Isto potvrđuje i istraživanje na kukuruznom brašnu koje su proveli Zeng i sur. (2011.). „Setback“ vrijednost pokazuje sklonost škrobne paste retrogradaciji (Luo i sur., 2009.). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da najveću sklonost retrogradaciji ima škrob modificiran pri 100/115/140 °C.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi provedenih istraživanja i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. U odnosu na nativni škrob došlo je do potamnjenja ekstrudata, povećanja zasićenosti boje i ukupne promjene boje s povišenjem temperature ekstruzije, pri čemu se povećava i udio žute, odnosno zelene boje.
2. Kapacitet bubrenja se linearno povećao s povišenjem temperature kupelji i kod nativnog i kod modificiranih škrobova.
3. Indeks topljivosti modificiranih škrobova bio je značajno veći u odnosu na nativni škrob pri pojedinim temperaturama mjerenja. Razlika se povećavala s povišenjem temperature ekstruzije.
4. Ekstruzija je uzrokovala porast bistroće pasti.
5. Ekstruzija je imala značajan utjecaj na viskoznost škrobnih pasti pri čemu je došlo do smanjenja vrijednosti viskoznosti vrha kod modificiranih škrobova u odnosu na nativni škrob. Vrijednosti viskoznosti vrha su se smanjivale s porastom temperature ekstruzije. Niže vrijednosti „kidanja“ ukazuju na veću stabilnost modificiranih škrobova tijekom miješanja pri visokim temperaturama. Najveću sklonost retrogradaciji pokazao je škrob modificiran pri srednjem temperaturnom profilu.

7. LITERATURA

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.

BeMiller J, Whistler R: *Starch: Chemistry & Technology*. Third edition, Academic press Inc. SAD, 2009.

BeMiller JN, Whistler R: Carbohydrates. U *Food Chemistry*. O.R. Fennema (ur.), Marcel Dekker, Inc. New York, 191-204, 1996.

Bornet F: Technological treatments of cereals. Repercussions on the physiological properties of starch. *Carbohydrate Polymers*, 21:195-203, 1993.

Cheftel JC: *Extrusion Cooking: Operating Principles, Research, Trends and Food Applications*. U *Processing and Quality of Foods*. Elsevier, London and New York, 1990.

Jobling S: Improving starch for food and industrial applications. *Plant Biology*, 7:210–218, 2004.

Jonhed A: Properties of modified starches and their use in the surface treatment paper. *Disertacija*. Faculty of Technology and Science, Chemical Engineering, Karlstad, 2006.

Jozinović A: Svojstva kukuruznih snack proizvoda obogaćenih s nusproizvodima prehrambene industrije. *Disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.

Jozinović A: Utjecaj ekstruzije na svojstva smjesa kukuruzne krupice s heljdinim i kestenovim brašnom. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.

Kent NL, Evers AD: *Technology of cereals*. BPC Wheaton Ltd, Exeter, Velika Britanija, 1994.

Linden G, Lorient G: *New ingredients in food processing*. Woodhead Publishing Limited, Engleska, 2000.

Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji*. Hinus, Zagreb, 2003.

Luo FX, Huang Q, Fu X, Zhang LX, Yu SJ: Preparation and characterisation of cross-linked waxy potato starch. *Food Chemistry* 115:563-568, 2009.

Mendes MP, Demiate IM, Monteiro ARG: Effect of individual and combined physical treatments on the properties of corn starch. *Czech Journal Food Science*, 33: 464-473, 2015.

Mitrus M, Wojtowicz A, Oniszezuk T, Moscicki L: Rheological properties of extrusion-cooked starch suspensions. *Commission of motorization and energetics in agriculture*, 12:143–147, 2012.

Perry PA, Donald AM: The effect of sugars on the gelatinisation of starch. *Carbohydrate Polymers*, 49:155-165, 2002.

Philips GO, Williams PA: *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited, Engleska, 2000.

Riaz MN: Introduction to Extruders and Their Principles. U *Extruders in Food Applications* (Riaz MN, ur.). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Philadelphia, 1-24, 2000.

Singh J, Kaur L, McCarthy OJ: Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - a review. *Food Hydrocolloids*, 21:1-22, 2007.

Singh N, Singh J, Kaur L, Sodhi Singh N, Singh Gill B: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81:219–231, 2003.

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, 2011.

Walter RH: *Polysaccharide association structures in food*. Marcel Dekker, Inc. New York, SAD, 1998.

Wang N, Maximuk L, Toews R: Pea starch noodles: Effect of processing variables on characteristics and optimisation of twin-screw extrusion process. *Food Chemistry*, 133:742-753, 2012.

Web 1: University of Illinois: *Polysaccharides*.

<https://archives.library.illinois.edu/erec/University%20Archives/1505050/WWWroot/oldOrganic/Carbohydrates/Chapter%209/sec9-13/9-13.htm> (5.9.2018.)

Web 2: Taylor's University: *The fraction of soluble starch that contribute to staling: amylose or amylopectin?* <https://futurefoodchemist.weebly.com/amylose-or-amylopectin.html> (5.9.2018.)

Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF: *Starch, chemistry and technology*. Second edition, Academic Press Inc. SAD, 1984.

Yang Q, Xiao Z, Zhao Y, Liu C, Xu Y, Bai J: Effects of extrusion treatment with different emulsifiers on the thermal stability and structure of corn starch. *Czech Journal of Food Sciences*, 33(5): 464–473, 2015.

Yousf N, Nazir F, Salim R, Ahsan H, Sirwal A: Water solubility index and water absorption index of extruded product from rice and carrot blend. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 6(6): 2165-2168, 2017.

Yu C, Liu J, Tang X, Shen X, Liu S: *Correlations between the physical properties and chemical bonds of extruded corn starch enriched with whey protein concentrate*. College of Food Science and Engineering, China, 2017.

Zeng J, Gao H, Li G, Liang X: Extruded Corn Flour Changed the Functionality Behaviour of Blends. *School of Food Science, Henan Institute of Science and Technology*, 29: 520-527