

# Svojstva škroba tapioke modificiranog postupkom ekstruzije

---

Šušnjar, Petra

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:109:882022>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**

REPOZITORIJ

PTF OS

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**

Petra Šušnjar

**SVOJSTVA ŠKROBA TAPIOKE MODIFICIRANOG POSTUPKOM  
EKSTRUZIJE**

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:** prof. dr. sc. Jurislav Babić

**Pomoć pri izradi:**

### Svojstva škroba tapioke modificiranog postupkom ekstruzije

*Petra Šušnjar, 439-DI*

**Sažetak:** Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj postupka ekstruzije na svojstva škroba tapioke. Ekstruzija se provodila pri tri različita temperaturna profila: 90/100/120 °C, 100/115/140 °C i 110/140/160 °C.

Uzorcima škroba tapioke određivana je boja, prozirnost paste, kapacitet bubrenja, indeks topljivosti u vodi te reološka svojstva Brabenderovim mikro-visko amilografom. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima za nativni škrob tapioke. Utvrđeno je da djelovanjem ekstruzije dolazi do potamnivanja škroba tapioke što se očituje u smanjenju L\* vrijednosti te povećanju a\* vrijednosti te da se boja uzorka ekstrudiranog pri najvišoj temperaturi najviše razlikuje od boje nativnog škroba. Ekstruzija je također utjecala na smanjenje temperature početka želatinizacije te smanjenje viskoznosti vrha. Kod ekstrudiranih uzoraka primijećena je manja sklonost retrogradaciji kao i veća stabilnost prilikom miješanja pri višim temperaturama. Vrijednosti kapaciteta bubrenja su se smanjile, dok je indeks topljivosti porastao kao rezultat ekstruzije. Mjerenjem transmitancije pri 650 nm utvrđeno je da najveću prozirnost paste ima uzorak ekstrudiran pri najvišim temperaturama (110/140/160 °C).

**Ključne riječi:** škrob, tapioka, modifikacije, ekstruzija

**Rad sadrži:** 34 stranice  
13 slika  
2 tablice  
43 literaturne reference

**Jezik izvornika:** Hrvatski

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

- |                                     |               |
|-------------------------------------|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Drago Šubarić      | predsjednik   |
| 2. prof. dr. sc. Jurislav Babić     | član-mentor   |
| 3. izv. prof. dr. sc. Đurđica Ačkar | član          |
| 4. doc. dr. sc. Antun Jozinović     | 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:** PhD, prof. Jurislav Babić

### Properties of Tapioca Starch Modified by the Extrusion Process

*Petra Šušnjar, 439-DI*

**Summary:** The aim of this thesis was to examine the influence of the extrusion process on tapioca starch properties. The extrusion was carried out at three different temperature profiles: 90/100/120 °C, 100/115/140 °C and 110/140/160 °C. Color, transparency of paste, swelling capacity, index of solubility and rheological properties of Brabender's micro-visco amylograph were determined on tapioca starch samples. The results obtained were compared with the results for native tapioca starch. It has been found that the color of tapioca starch darkened by the effect of extrusion, which is manifested in decreasing the L value and increasing the a\* value, and that the color of the sample extruded at the highest temperature differs the most from the native starch color. The extrusion also affects the reduction of the gelatinization temperature and the reduction of peak viscosity. In the extruded samples, a smaller tendency to retrogradation was observed as well as higher stability when mixing at higher temperatures. Swelling capacity values decreased, while the index of solubility increased as a result of extrusion. By transmittance at 650 nm, it was found that the highest transparency of the paste has a sample extruded at the highest temperatures (110/140/160 °C).

**Key words:** starch, tapioca, modification, extrusion

**Thesis contains:** 34 pages  
13 figures  
2 tables  
43 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, prof.             | chair person |
| 2. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, prof.            | supervisor   |
| 3. <i>Đurđica Ačkar</i> , PhD, associate prof.   | member       |
| 4. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, 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. ŠKROB.....	4
2.1.1. Škrobna granula .....	4
2.1.2. Struktura škroba.....	5
2.1.3. Želatinizacija i retrogradacija škroba.....	7
2.2. ŠKROB TAPIOKE .....	8
2.2.1. Postupak izolacije škroba tapioke .....	9
2.3. MODIFIKACIJE ŠKROBA.....	10
2.3.1. Fizikalni postupci modifikacije.....	10
2.4. EKSTRUZIJA.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
3.1. ZADATAK .....	15
3.2. MATERIJALI I METODE.....	15
3.2.1. Materijali .....	15
3.2.2. Određivanje boje škroba .....	16
3.2.3. Određivanje reoloških svojstava škroba tapioke na Brabenderovom mikro visko- amilografu .....	17
3.2.4. Određivanje kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti.....	19
3.2.5. Određivanje prozirnosti paste škroba .....	20
4. REZULTATI .....	21
5. RASPRAVA .....	25
6. ZAKLJUČCI.....	29
7. LITERATURA.....	31

## **1. UVOD**

Škrob je polisaharid kojeg biljke sintetiziraju fotosintezom iz glukoze te ga pohranjuju u velikim količinama u obliku škrobnih granula. Pronađen je u različitim biljnim organima, uključujući sjemenke, plodove, korijenje i gomolje, gdje se koristi kao rezervni izvor energije tijekom razdoblja mirovanja ili ponovnog rasta (Jobling, 2003).

Strukturu škroba čine  $\alpha$ -D-glukozne jedinice međusobno povezane glikozidnim vezama u dva različita oblika, amilozu i amilopektin.

Pšenica, krumpir, kukuruz, riža i tapioka glavni su botanički izvori škroba te su vrlo zastupljeni u ljudskoj prehrani. Osim u prehrani, škrob ima primjenu u različitim granama industrije kao što su prehrambena, kemijska, farmaceutska, industrija papira itd.

Primjena škroba u nativnom obliku je ograničena zbog njegovih nepovoljnih funkcionalnih svojstava, netopljivosti pri sobnoj temperaturi te visokoj otpornosti na enzimsku hidrolizu. Kako bi se mu se poboljšala funkcionalna svojstva te proširila primjena u industriji, vrši se modificiranje škroba primjenom kemijskih, fizikalnih i enzimskih tretmana ili njihove kombinacije (Haghighyegh i Schoenlechner, 2011).

Cilj svake modifikacije je poboljšati već postojeća pozitivna svojstva škroba, a umanjiti ili eliminirati ona negativna te mu na taj način povećati vrijednost. Jedan od glavnih fizikalnih postupaka modifikacije je ekstruzija. Ekstruzija je mehanički i termički proces koji omogućava dobivanje modificiranih škrobova sa širokim rasponom stupnja želatinizacije, s različitom apsorpcijom vode i topivosti te različitim reološkim svojstvima škrobne paste (Mitrus i sur., 2012). Posljednjih godina ekstruzija je postala jedan od najpopularnijih procesa u prehrambenoj industriji i industriji stočne hrane zbog brojnih prednosti koje pruža (Chiang i Johnson, 1977).

Cilj ovog diplomskog rada bio je modificirati škrob tapioke ekstruzijom pri različitim temperaturnim profilima, ispitati svojstva dobivenih ekstrudata te ih usporediti sa svojstvima nativnog škroba tapioke.

## **2. TEORIJSKI DIO**



## 2.1. ŠKROB

Škrob je polisaharid opće formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Najvažniji je produkt asimilacije u zelenim biljkama. Biljke ga sintetiziraju fotosintezom te pohranjuju u velikim količinama u obliku škrobnih granula. Proces biosinteze se uglavnom odvija u amiloplastima. Škrobne granule se najviše skladište u sjemenkama, korijenju i gomolju biljaka, ali prisutne su i u stabljikama, lišću, voću itd. Tako pohranjen škrob biljkama služi kao pričuvni izvor energije te se kataboličkim enzimima tj. amilazom razlaže do topljive glukoze tijekom mirovanja, klijanja, rasta ili kad god je energija potrebna. Proces sinteze škroba u zelenim biljkama je vrlo složen te i dalje predstavlja nepoznanicu koja se nastavlja istraživati (BeMiller i Whistler, 2009).

Škrob je važan izvor ugljikohidrata u ljudskoj prehrani. Osim toga, zbog svoje svestranosti ima široku primjenu u prehrambenoj, papirnoj, kemijskoj i farmaceutskoj industriji.

Glavni botanički izvori za dobivanje škroba su pšenica, kukuruz, tapioka i krumpir, no gotovo 80 % proizvedenog škroba je iz kukuruza. U primjeni, škrob se uglavnom koristi u obliku zaslađivača, a manje u nativnom ili modificiranom obliku (Waterschoot i sur., 2015).

### 2.1.1. Škrobna granula

Biljke sintetiziraju škrob u obliku granula. Škrobna granula je kemijski i fizikalno heterogena; kemijski jer sadrži amilozu i amilopektin, a fizikalno jer sadrži kristalnu i amorfnu fazu (Babić i sur., 2013).

Oblik i veličina škrobnih granula se razlikuje s obzirom na botaničko podrijetlo. Veličinom mogu varirati od 1 – 110  $\mu\text{m}$ , a poslagane su u gusto zbijene stabilne semikristalne strukture što ih čini netopljivima u vodi pri sobnoj temperaturi (Hoover, 2001). Razlike u škrobnim granulama različitih biljnih vrsta nisu samo rezultat različitog omjera sastavnih molekula, već i njihove lokacije i interakcija. Interakcije s manjim molekulama, kao što su lipidi i proteini također utječu na svojstva i molekularnu strukturu granula (Tharanathan, 2005).

Semikristalnu strukturu škrobnih granula čine neuređena amorfnu i uređena pseudokristalna područja. Amorfnu područja su izgrađena od točaka grananja amilopektina tj. B-lanaca, a pseudokristalna područja čine tzv. A-lanci amilopektina paralelno vezani vodikovim mostovima. Međusobnom izmjenom uređenih i neuređenih područja stvara se struktura dvostruke uzvojnice (BeMiller i Whistler, 2009).

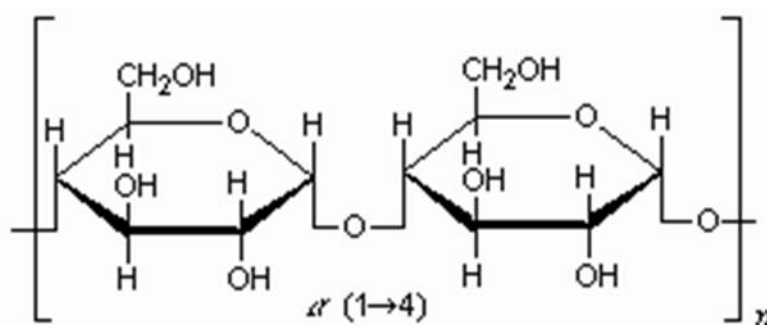
### 2.1.2. Struktura škroba

Strukturno škrob nije jedinstven spoj, već se sastoji od dvije građom različite makromolekule zvane amiloza i amilopektin. Udjeli ta dva polisaharida su različiti te karakteristični za botaničko podrijetlo određene vrste škroba. Omjer amiloza/amilopektin također bitno utječe na brojna svojstva škroba kao što su viskoznost, tekstura, stabilnost, ljepljivost, želatinizacija, hladno bubrenje, retrogradacija itd. (Satin, 2000).

#### Amiloza

Amiloza je pretežito linearna molekula građena od jedinica D-glukoze međusobno povezanih  $\alpha$ -1,4 glikozidnim vezama te na nju otpada oko 15-25 % od ukupne količine škroba (**Slika 1**).

Molekulska masa joj varira ovisno o vrsti biljke, sorti i zrelosti škroba. Iako se smatra linearnim polimerom, sadrži vrlo mali broj bočnih lanaca koji su na glavni lanac vezani  $\alpha$ -1,6 glikozidnim vezama. Čitava molekula ima oblik spiralne uzvojnice tj. heliksa. Amiloza ima visoku tendenciju retrogradaciji te stvara tvrđe gelove i jače filmove (Singh i sur., 2003).



**Slika 1** Struktura amiloze (Web 1)

#### Amilopektin

Amilopektin čini veći dio škrobne granule tj. oko 75 % te ima vrlo razgranat polimerni lanac. Zbog molekulske mase od  $10^7$  do  $10^9$ , amilopektin je jedan od najvećih poznatih prirodnih polimera (BeMiller i Whistler, 2009).

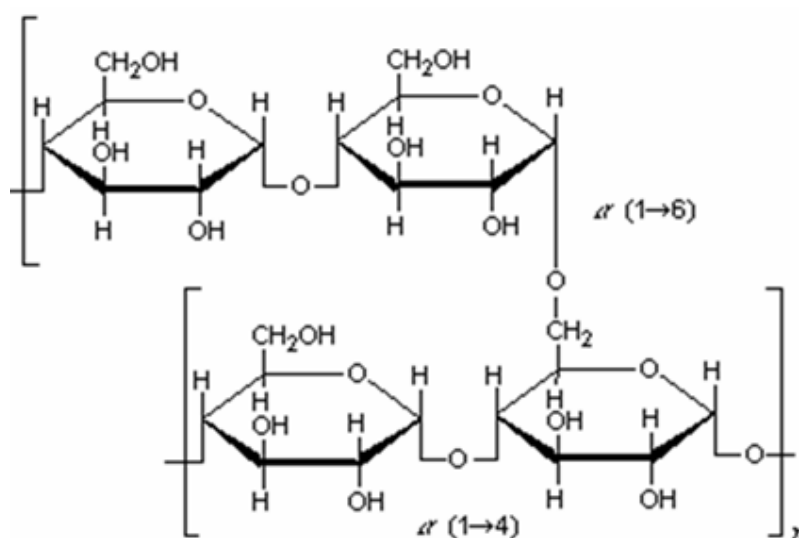
**Slika 2** prikazuje strukturu amilopektina. To je  $\alpha$ -glukan s točkama grananja na kojima su glukozne jedinice vezane  $\alpha$ -1,6 glikozidnim vezama. Sadrži oko 5 % točaka grananja, što u usporedbi s amilozom stvara velike razlike u biološkim i fizikalnim svojstvima. Prisutnost

graničnih točaka unutar amilopektina omogućava kratkim linearnim lancima da se učinkovito skupljaju u dvostruke helikse, što čini osnovu polukristalnog škroba granule (Jobling, 2003).

Molekula amilopektina sastoji se od tri vrste lanaca:

- Nerazgranati, "vanjski" A-lanci koje se vežu u grozdove samo s B lancima;
- Razgranati, "unutarnji" B-lanci koji se vežu na druge B lance ili C lanac;
- C-lanac koji sadrži reducirajući kraj molekule (Wang i sur., 1998).

Suprotno amilozi, amilopektin u vodenoj otopini stvara mekane gelove i slabe filmove.



**Slika 2** Struktura amilopektina (Web 2)

Škrobovi se prema udjelu amiloze i amilopektina mogu podijeliti u tri skupine:

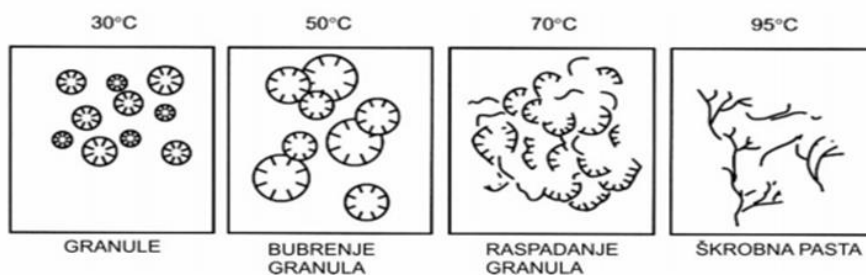
1. voštani škrobovi (sadrže manje od 15 % amiloze);
2. normalni škrobovi (sadrže 20-35 % amiloze);
3. visoko-amilozni škrobovi (sadrže preko 40 % amiloze) (Tester i sur., 2004).

Uz glavne komponente, amilozu i amilopektin, u sastavu škrobnih granula može se naći i manji udio lipida, proteina, minerala i slobodnih masnih kiselina. Iako su navedene neškrobne komponente prisutne u niskim koncentracijama te čine samo 1-2 % suhe tvari škroba, mogu znatno utjecati na svojstva pojedinih škrobnih pasta i gelova (BeMiller i Whistler, 2009).

### 2.1.3. Želatinizacija i retrogradacija škroba

#### Želatinizacija

Kod namirnica bogatih škrobom ekstruzijsko kuhanje praćeno je procesom želatinizacije tj. otapanjem škroba u vodi pomoću zagrijavanja. Želatinizacija škroba je proces koji se odvija u više faza. Početkom zagrijavanja škrobne suspenzije dolazi do apsorpcije vode u granule koje potom nabubre. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do razaranja amorfni dijelova granule i dodatnog bubrenja. Međumolekularne vodikove veze između molekula škroba se kidaju te dolazi do stvaranja vodikovih veza između molekula škroba i molekula vode. Kako temperatura nastavlja rasti, granule nastavljaju kontinuirano primati vodu do određene granice nakon koje dolazi do nagle ekspanzije. Djelovanjem naprezanja dolazi do kidanja veza i u kristalnom području te se granule u potpunosti razore. **Slika 3** prikazuje proces želatinizacije koji se odvija u temperaturnom rasponu od 60 do 80 °C, a razlog tome je razlika u veličini i obliku škrobnih granula te vrsti škroba (Babić, 2011).



**Slika 3** Želatinizacija granula škroba (Jonhed, 2006)

Otapanjem škrobnih granula raste viskoznost te kao rezultat toga nastaje pasta. Pasta se sastoji od otopljenih molekula amiloze i/ili amilopektina kao i neotopljenih dijelova škrobne granule. Ako se pasta podvrgne hlađenju, doći će do dodatnog povećanja njene viskoznosti i nastat će gel (Babić, 2011).

#### Retrogradacija

Retrogradacija je opći naziv za rekristalizaciju želatiniziranog škroba nakon hlađenja i skladištenja tijekom koje škrob prelazi iz amornog stanja u više uređeno ili kristalno stanje (Chung i sur., 2006). Kao posljedica retrogradacije smanjuju se intermolekularne udaljenosti između škrobnih molekula, što dovodi do uklanjanja vode iz gela te dehidracije.

U prvoj fazi retrogradacije dolazi do udruživanja linearnih molekula amiloze, dok se polagano povećanje krutosti škrobnog gela pripisuje kristalizaciji amilopektina (Sobolewska-Zielińska i Fortuna, 2010).

U prehrambenoj industriji retrogradacija se smatra negativnom pojavom jer uzrokuje promjenu fizikalnih i kemijskih svojstava škroba tijekom dužeg vremena skladištenja.

Retrogradacija je inducirana niskom temperaturom, visokim sadržajem amiloze i prisutnošću polarnih tvari, a neki od učinaka retrogradacije škroba su:

- porast viskoznosti;
- pojava neprozirnosti i mutnoće;
- taloženje netopljivih škrobnih dijelova;
- stvaranje gela;
- sinereza (Babić, 2007)

## 2.2. ŠKROB TAPIOKE

Škrob tapioke dobiva se iz korijena biljke (**Slika 4**). Tapioka je drvenasta biljka iz porodice *Euphorbiaceae* koja raste u obliku grma. Također je poznata pod imenom *yucca* (srednja Amerika), *manioca* ili *mandioca* (Brazil), *tapioca* (Indija, Malazija). Svake godine cvjeta i daje plod, no za industrijsku proizvodnju te kao hrana koristi se samo njen dugi korijen (BeMiller i Whistler, 2009).



**Slika 4** Izgled korijena biljke tapioke (Web 3)

Korijen tapioke smatra se korijenom "niskog rizika" jer se lako prilagođava različitim agroekološkim uvjetima te je vrlo učinkovit u pretvorbi solarne energije u škrob (Dufour i sur., 1996).

Udio škroba u zreloom korijenu tapioke može varirati od 15 do čak 33 %, ovisno o klimi i uvjetima žetve. Na kraju kišne sezone količina škroba u korijenu je najveća. Manje zrelo korijenje imaće niži sadržaj škroba te više vode, dok pretjerano zrelo korijenje zbog svoje drvenaste teksture znatno otežava proces obrade.

Škrob tapioke se razlikuje od ostalih škrobova zbog nižeg sadržaja amiloze, velike molekulske mase amiloze i amilopektina te nižeg sadržaja ostalih komponenata. Iako je korijen tapioke slab izvor proteina, minerala i vitamina, dobar je izvor energije te se koristi kao osnovna hrana u mnogim regijama.

Korijen tapioke u pravilu treba transportirati do tvornice unutar 24 sata od žetve, jer u suprotnom dolazi do neželjenih promjena.

Neželjene promjene uključuju smanjen prinos škroba te povećanje mikroflore, stoga su tvornice uglavnom pozicionirane u blizini mjesta rasta biljke.

Kao sastojak u hrani, izvorni i modificirani škrob tapioke je široko korišten. Zbog svoje teksture i stabilnosti te činjenice da ne doprinosi mnogo okusu hrane (nema okusa i mirisa), čest je sastojak u proizvodnji hrane za dojenčad, raznih rezanaca, pudinga, zaslađivača itd. Osim u proizvodnji prehrambenih proizvoda ima primjenu i u industriji papira i tekstilnoj industriji, gdje se koristi radi povećanja otpornosti i čvrstoće materijala (BeMiller i Whistler, 2009).

### **2.2.1. Postupak izolacije škroba tapioke**

Osnovan postupak izolacije škroba tapioke se odvija pri sobnoj temperaturi. Postupak je relativno jednostavan zbog strukture tkiva te niskog sadržaja masti i proteina u škrobu. Započinje odstranjivanjem nečistoća od korijena. Korijen se zatim pere recikliranom vodom, a teže nečistoće tj. kamenje tone na dno perača. Sljedeće faze služe za uklanjanje kore korijena. Potom se korijenje siječe na komade veličine 1-2 cm pomoću noža za rezanje te zajedno s recikliranom vodom odlazi u raspršivač. Iz dobivene suspenzije vode i korijena tapioke se nakon procesa ekstrakcije, separacije, uklanjanja vode i sušenja dobije nativni škrob tapioke (Bemiller i Whistler, 2009).

### 2.3. MODIFIKACIJE ŠKROBA

Poznavanje i razumijevanje unutarnje strukture škrobnih granula je od velike važnosti za prehrambenu industriju. Takvo znanje može pomoći znanstvenicima i inženjerima u određivanju optimalnih reakcijskih uvjeta za modifikaciju škroba. Također olakšava razumijevanje funkcionalnosti škroba i ponašanja pri transformacijama, što rezultira proizvodima boljih krajnjih svojstava i veće stabilnosti. Svaki škrob ima jedinstvena svojstva pa se svakoj modifikaciji pristupa različito, no s istim ciljem. Cilj je poboljšati svojstva nativnog škroba i na taj način mu povećati učinkovitost i vrijednost. Jednostavnim i minimalnim promjenama nastoji se poboljšati već postojeća pozitivna svojstva, a umanjiti ona negativna (BeMiller i Whistler, 2009).

Svojstva potrebna za određenu primjenu, dostupnost škroba kao i ekonomičnost igraju ulogu u odabiru pravog škroba za modificiranje. Kukuruzni, škrob tapioke, krumpirov i pšenični škrob su najraširenije i najdostupnije vrste škrobova, ali i druge vrste poput škroba riže, graška, ječma i zobi se mogu koristiti kao lokalizirani komercijalni izvori (Chiu i Solarek, 2009).

Neki od glavnih razloga provođenja modifikacija škroba su: smanjenje retrogradacije, smanjenje sinereze paste ili gela, poboljšanje teksture paste ili gela, poboljšanje sjaja i boje paste ili gela, dodavanje hidrofobnih skupina, poboljšanje adhezije, poboljšanje formiranja filma itd. (Chiu i Solarek, 2009).

Amiloza i amilopektin mogu se modificirati različitim reakcijama. Uglavnom se provodi modifikacija kemijskom reakcijom, fizikalnim postupkom, enzimima ili kombinacijom navedenih postupaka.

#### 2.3.1. Fizikalni postupci modifikacije

Fizikalna modifikacija škroba se postiže utjecajem vlage, topline, smicanja ili zračenja na škrob te je takav način modificiranja šire prihvaćen zbog izostavljanja kemijskih reagensa u modificiranom škrobu (Zia-ud-Din i sur., 2017).

Najčešći fizikalni postupci modifikacije škroba su: preželatinizacija, ekstruzija, bubrenje i dekstrinizacija. Modificiranje škroba fizikalnim postupcima može se primijeniti kao zaseban proces ili kombiniran s kemijskim postupcima modificiranja (Šubarić i sur., 2012).

Preželatinizirani škrobovi su škrobovi koji su prethodno kuhani, sušeni i samljeveni u obliku pepela ili praha. Glavna karakteristika im je što se mogu otopiti u vodi pri temperaturama

nižim od temperature želatinizacije nativnih škrobova. Dopuštaju proizvodima da razviju potpunu viskoznost bez kuhanja. Lagani su i prikladni za upotrebu u proizvodnji pekarskih proizvoda, instant juha, dječje hrane, umaka, snack proizvoda itd.

Bubrenje škroba je hidrotermički tretman kojim se mijenjaju fizikalno-kemijska svojstva škroba. Škrobne granule se drže određeno vrijeme u uvjetima suviška vode ili umjerene vlažnosti pri temperaturama iznad staklastog prijelaza, ali ispod početne temperature želatinizacije (Jayakody i Hoover, 2008). Bubrenje ima sljedeći utjecaj na strukturu škroba: povećanje stabilnosti granule, rast kristala, djelomično taljenje kristala, porast temperature želatinizacije te termičke stabilnosti, a smanjenje kapaciteta bubrenja (Šubarić i sur., 2012).

Dekstrini se proizvode zagrijavanjem suhog škroba tj. prženjem, uglavnom u prisustvu malih količina kiseline i vlage. U takvim reakcijskim uvjetima dolazi do depolimerizacije molekula škroba. Mogu se pripremiti iz bilo kojeg škroba te u odnosu na nativni škrob imaju niže temperature želatinizacije, nižu viskoznost te odlična svojstva lijepljenja. Koriste se kao zgušnjivači u kremama, stabilizatori pjene u pivu itd. Također se mogu naći u pečenim proizvodima, slatkišima, pudinzima, juhama i ostalim proizvodima (Babić i sur., 2013).

### **2.4. EKSTRUZIJA**

Posljednjih godina ekstruzija je postala jedan od najpopularnijih procesa u prehrambenoj industriji i industriji stočne hrane (Chiang i Johnson, 1977).

Po definiciji „ekstruzijsko kuhanje je mehanički i termički proces u kojem se materijal s pomoću klipa (stapa) ili jednog ili dva rotirajuća puža u stacionarnom kućištu pod tlakom prisiljava na gibanje, uz istovremeno miješanje i/ili zagrijavanje/hlađenje, kroz suženi otvor kako bi se proizvod oblikovao i/ili ekspandirao uz sušenje.“ (Riaz, 2000).

Takav proces omogućuje dobivanje modificiranih škrobova sa širokim rasponom stupnja želatinizacije, s različitom apsorpcijom vode i topivosti te različitim reološkim svojstvima škrobne paste (Mitrus i sur., 2012).

To je jedan od najčešće primjenjivanih postupaka fizikalne modifikacije škroba, a specifičan je zbog radnih uvjeta koji se primjenjuju kako bi se sirovina transformirala. Za razliku od konvencionalnih procesa obrade hrane, ekstruderi rade pri niskoj vlažnosti i vrlo visokim temperaturama. Unatoč niskoj vlažnosti ulazna masa poprima svojstva fluida i podvrgava se



nizu operacija kojima se transformira u novu funkcionalnu materiju, dok se primjenom visokih temperatura skraćuje sam proces ekstruzije.

Ekstruzija uključuje jedan ili više procesa, a to su: aglomeracija, uklanjanje plinova, želatinizacija, dehidratacija, ekspanzija, usitnjavanje, homogenizacija, miješanje, pasterizacija, sterilizacija, denaturacija proteina, termičko tretiranje, oblikovanje, promjena teksture namirnice (Riaz, 2000).

Najvažnija karakteristika ekstruzijskog kuhanja je kontinuiran način rada pri kojem su ulazne varijable uravnotežene izlaznim. Kontinuiranost u radu te brojne druge prednosti učinile su ekstruzijsko kuhanje popularnim tokom godina, a neke od njih su: ekstruzijom se može proizvesti velika količina proizvoda u kratkom vremenu, različitih okusa i oblika, cjenovno dostupna većini potrošača; ekstruzijom se mogu očuvati termolabilni sastojci hrane i postupak je ekološki prihvatljiv (Guy, 2001).

Postupak ekstruzije mijenja nekoliko funkcionalnih svojstava škroba koja uglavnom ovise o odnosu amiloza-amilopektin, kao i operativnim parametrima postupka kao što su sadržaj vlage sirovine, temperatura ekstrudera, brzina okretanja puža itd. Ekstrudiranje hrane bogate škrobom uzrokuje želatinizaciju, djelomično ili potpuno uništavanje kristalne strukture i molekularnu fragmentaciju polimera škroba, kao i denaturaciju proteina i stvaranje kompleksa između škroba i lipida, te između proteina i lipida (Leonel i sur., 2009).

Odabir pravilnog ekstrudera je temelj za uspješno provođenje procesa ekstruzije. Na tržištu postoji nekoliko različitih vrsta ekstrudera (Lovrić, 2003).

**Slika 5** prikazuje zone tri zone ekstrudera:

1. Zona uvlačenja (napajanja);
2. Zona kompresije (prijelaza);
3. Zona istiskivanja (Lovrić, 2003).



**Slika 5** Presjek jednopužnog ekstrudera s odgovarajućim zonama (Web 4)

U zoni uvlačenja se prihvaća materijal te se dalje transportira do zone kompresije. U zoni kompresije se materijal tlači te zbog porasta temperature dolazi do plastificiranja, želatinizacije, kuhanja i sterilizacije materijala. Prolaskom kroz posljednju zonu, zonu istiskivanja, materijal se miješa i homogenizira te protiskuje kroz sapnice na kraju ekstrudera gdje zbog pada tlaka na atmosferski dolazi do nagle ekspanzije materijala (Pozderović, 2009).

Ekstruzijskim kuhanjem može se proizvesti veliki broj različitih proizvoda koji udovoljavaju zahtjevima današnjih potrošača, a neki od njih su: ekspandirani snack proizvodi, RTE (engl. ready-to-eat) pahuljice od žitarica i različite vrste žitarica za doručak, snack peleti, dječja hrana, prethodno kuhano brašno, instant koncentрати, funkcionalni dodaci, teksturirani biljni proteini, tjestenina, krekeri, krušne mrvice, emulzije i paste, bomboni, različite vrste slatkiša, žvakaće gume, hrana za kućne ljubimce i ribe itd. (Móscicki, 2011).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati svojstva škroba tapioke modificiranog 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 te reološka svojstva Brabenderovim mikro viskoamilografom. Rezultati su uspoređeni s rezultatima za nativni škrob tapioke.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Materijali

U ovom istraživanju kao materijal korišten je komercijalni škrob tapioke. Odvagana je određena količina škroba tapioke te prebačena u laboratorijski mikser (**Slika 6**). U laboratorijskom mikseru škrobu je uz miješanje postupno dodavana destilirana voda do postizanja vlažnosti od 28 %.



**Slika 6** Miješanje škroba tapioke u laboratorijskom mikseru

Uzorak je potom prebačen u plastičnu vrećicu sa zatvaračem te čuvan na temperaturi hladnjaka (4 °C) tokom noći. Tako pripremljen uzorak je zatim ekstrudiran u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu Do-Coder, Brabender 19/20 DN, GmbH, Duisburg, Njemačka s pužem konfiguracije 1:1 i sapnicom promjera 5 mm.

Ekstruzija se provodila pri različitim uvjetima, odnosno pri različitim temperaturnim profilima:

1. 90 °C u prvoj zoni/100 °C u drugoj zoni/ 120 na glavi (90; 100; 120 °C);
2. 100 °C u prvoj zoni/115 °C u drugoj zoni/ 140 na glavi (100; 115; 140 °C);
3. 110 °C u prvoj zoni/140 °C u drugoj zoni/ 160 na glavi (110; 140; 160 °C).

Nakon završene ekstruzije, dobiveni ekstrudati su raspoređeni po površini plastične posude te ostavljeni da se suše na zraku tijekom noći (**Slika 7**).



**Slika 7** Sušenje ekstrudata na zraku

### 3.2.2. Određivanje boje škroba

Boja nativnog i modificiranih uzoraka škroba tapioke određena je na kolorimetru (Konica Minolta CR-400). Uzorci su samljeveni i korišten je nastavak za praškaste materijale. Kolorimetar radi na način da definirani izvor svjetla osvjetli uzorak, a reflektirano svjetlo s površine mjeri se spektralno. Dobivene mjerne vrijednosti se prikazu digitalno na zaslonu kolorimetra. To su tristimulusne vrijednosti koje su zapravo koordinate  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  u trodimenzionalnom prostoru boja tj. CIE Lab sustavu (**Slika 8**) te međusobno zatvaraju sfernu površinu (Yada, 2017).

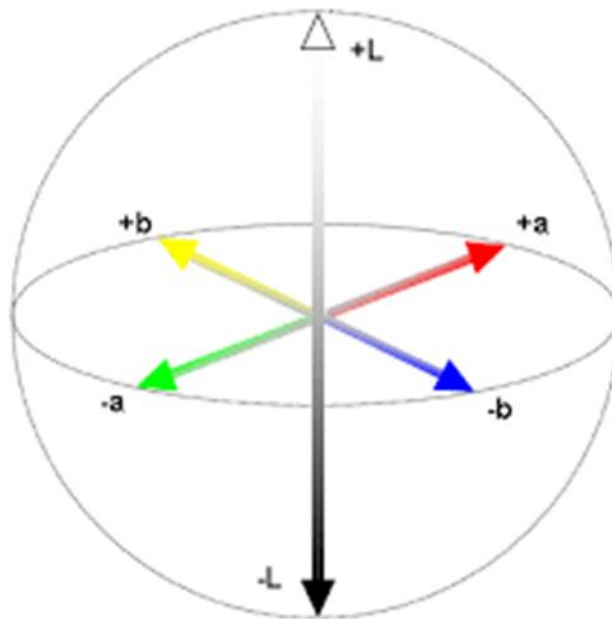
Koordinata  $L^*$  je mjerilo svjetline te je smještena na vertikalnoj osi, a ima vrijednosti od 0 (crno) na dnu do 100 (bijelo) na vrhu. Koordinata  $a^*$  označava crvenu boju kada je pozitivna, a zelenu kada je negativna, dok koordinata  $b^*$  označava žutu kada je pozitivna, a plavu kada je negativna. Iz tih triju koordinata mogu se izračunati vrijednosti za  $h^\circ$ ,  $C$  te  $\Delta E$ .

Hue angle ( $h^\circ$ ) ili ton boje izračunava se po **formuli (1)**:

$$\text{hue angle } (h^\circ) = \arctg b^* / a^* \quad (1)$$

C označava intenzitet ili zasićenost boje te joj vrijednost raste proporcionalno s vrijednostima za koordinate kromatičnosti  $a^*$  i  $b^*$ , dok  $\Delta E$  predstavlja razliku boje te se računa po **formuli (2)** (Hrušková i sur., 2011.):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$



Slika 8 CIELab sustav boja (Web 5)

### 3.2.3. Određivanje reoloških svojstava škroba tapioke na Brabenderovom mikro visko-amilografu

Brabenderov mikro visko-amilograf je uređaj koji objedinjuje svojstva viskografa i amilografa te je povezan s računalom koje njime upravlja i obrađuje dobivene podatke (**Slika 9**). Viskoznost odnosno sposobnost želatiniziranja škroba izmjerena je prema metodi Ačkar (2010) te utjecaj uvjeta ekstruzije na ekstrudirani proizvod.

U posudi Brabenderovog mikro visko-amilografa pripremi se 100 mL 7 %-tne suspenzija škroba i destilirane vode. Pod kontroliranim uvjetima suspenzija se zagrijava te potom hladi

u rotirajućoj posudi. Element za miješanje koji se stalno nalazi u uzorku povezan je sa visoko preciznim senzorom koji daje zapis o viskoznosti u obliku grafikona.



**Slika 9** Brabenderov mikro visko-amilograf povezan s računalom  
(Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka)

Uzorci škroba tapioke bili su podvrgnuti sljedećem temperaturnom programu:

1. zagrijavanje od 30 °C do 92 °C, brzina zagrijavanja 7,5 °C /min;
2. izotermno na 92 °C, 15 minuta;
3. hlađenje od 92 °C do 50 °C, brzina hlađenja 7,5 °C /min;
4. izotermno na 50 °C, 15 minuta.

Brzina okretanja mjernog tijela Brabenderovog mikro visko-amilografa iznosila je 250 min<sup>-1</sup>.

Mjerenjem reoloških svojstava na ovom uređaju dobiveni su sljedeći parametri:

1. Početna temperatura želatinizacije škroba (°C);
2. Maksimalna viskoznost (BU);
3. Vrijednost viskoznosti škrobne paste pri 92 °C (BU);
4. Vrijednost viskoznosti škrobne paste nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C (BU);

5. Vrijednost 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*- razlika vrijednosti viskoznosti nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C i vrijednosti viskoznosti vrha. Označava stabilnost škrobne paste tijekom miješanja pri visokim temperaturama;
8. *Setback*- razlika vrijednosti viskoznosti pri 92 °C nakon 15 minuta miješanja i vrijednosti viskoznosti pri 50 °C. Označava sklonost škrobne paste retrogradaciji.

#### 3.2.4. Određivanje kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti

Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti određeni su prema metodi Babić (2007). U Erlenmyerovu tikvicu odvagana je definirana količina škroba tapioke te potom dodana destilirana voda kako bi se dobila 1 %-tna suspenzija. Tikvice sa suspenzijom su potom prebačene u vodenu kupelj s tresilicom gdje su zagrijavane 30 minuta pri temperaturama od 65 do 85 °C, u rasponu od 10 °C. Ohlađeni uzorci se potom dobro homogeniziraju te postavljaju u centrifugu. Centrifugiranje se provodi 30 min pri 4000 rpm. Supernatant se oddekantira, a kivete s gelom se izvažu kako bi se dobila masa gela. Izdvojeni supernatant potom odlazi na sušenje pri 105 °C do konstantne mase.

Vrijednosti za kapacitet bubrenja uzoraka škroba tapioka izračunate su preko **formula (3 i 4)**:

$$KB = \frac{W_G}{W_{STG}} \text{ [g hidratiziranih molekula /g suhe tvari škroba]} \quad (3)$$

gdje je:  $W_G$  = masa gela (g);

$W_{STG}$  masa suhe tvari u gelu (g).

Indeks topljivosti računat je prema formuli:

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

gdje je:  $W_S$  = udio suhe tvari u supernatantu (%);

$W_O$  = udio suhe tvari u početnoj suspenziji (1,0%).



### 3.2.5. Određivanje prozirnosti paste škroba

Još jedna važna karakteristika škroba za njegovu široku primjenu u prehrambenoj industriji je prozirnost paste škroba. Prisutnost relativno kratkih lanaca amiloze i amilopektina povećava neprozirnost prehrambenih proizvoda. Iako za razne proizvode poput umaka, pudinga, dresinga to ne predstavlja problem, proizvodi tipa želea zahtjevaju visoku bistroću paste (Waterschoot i sur., 2015).

Prozirnost paste nativnog i modificiranog škroba tapioke određena je na temelju metode po Kerr-u i Cleveland-u (1959). U prethodno izvagane prazne kivete doda se izračunata masa škroba i destilirana voda do mase od 20 g te se uzorci potom homogeniziraju na Vortex tresilici.

1 %-tna suspenzija svakog uzorka se zagrijava u vrijućoj vodenoj kupelji u vremenu od 30 minuta uz konstantnu trešnju. Kivete s uzorcima se potom izvade iz kupelji i puste da se ohlade na sobnoj temperaturi sat vremena. Ukoliko postoji gubitak u masi suspenzije, nadoknadi se dodatkom vode koja je isparila te se ponovi miješanje na Vortexu.

Naposljetku je uzorcima izmjerena transmitancija na 650 nm u laboratorijskom LLG Uni Spec 2 spektrofotometru (**Slika 10**).



**Slika 10** LLG Uni Spec 2 spektrofotometar

## **4. REZULTATI**

**Tablica 1** Boja škroba tapioke mjerena u CIELab sustavu

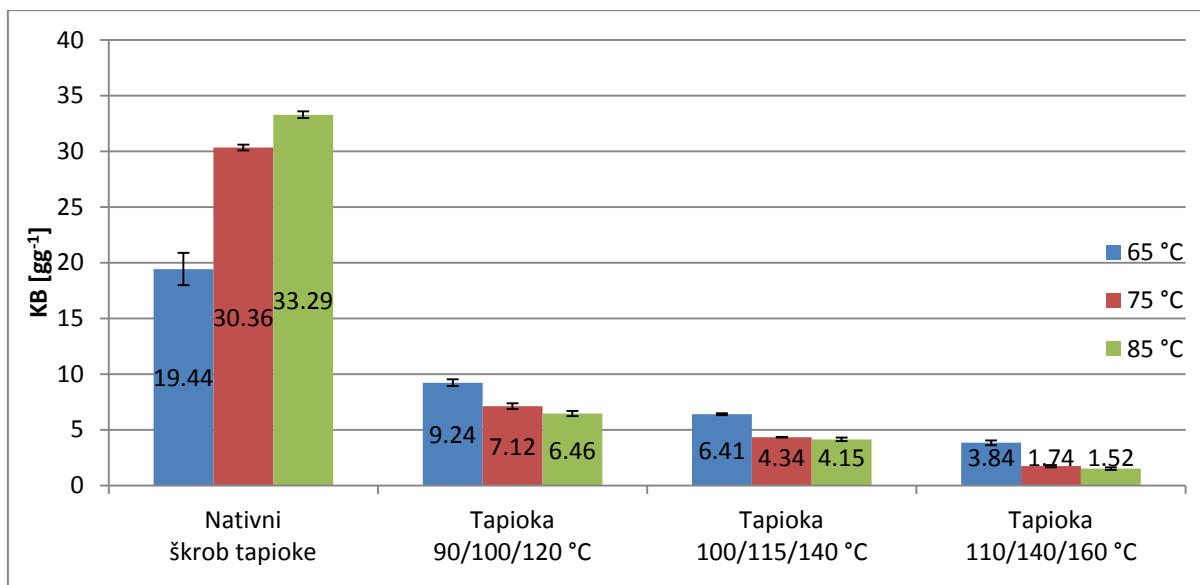
Uzorak	L*	a*	b*	C	h°	ΔE
Nativni škrob tapioke	94,51 ± 0,02 <sup>d</sup>	-0,48 ± 0,02 <sup>a</sup>	4,25 ± 0,01 <sup>a</sup>	4,28 ± 0,01 <sup>a</sup>	96,47 ± 0,19 <sup>d</sup>	
Tapioka 90/100/120 °C	86,08 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,80 ± 0,02 <sup>b</sup>	8,54 ± 0,01 <sup>b</sup>	8,58 ± 0,01 <sup>b</sup>	84,69 ± 0,11 <sup>c</sup>	9,54
Tapioka 100/115/140 °C	85,89 ± 0,07 <sup>b</sup>	0,92 ± 0,03 <sup>c</sup>	9,07 ± 0,04 <sup>c</sup>	9,11 ± 0,03 <sup>c</sup>	84,21 ± 0,20 <sup>b</sup>	9,97
Tapioka 110/140/160 °C	85,56 ± 0,03 <sup>a</sup>	1,49 ± 0,02 <sup>d</sup>	9,13 ± 0,01 <sup>d</sup>	9,25 ± 0,01 <sup>d</sup>	80,75 ± 0,12 <sup>a</sup>	10,38

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

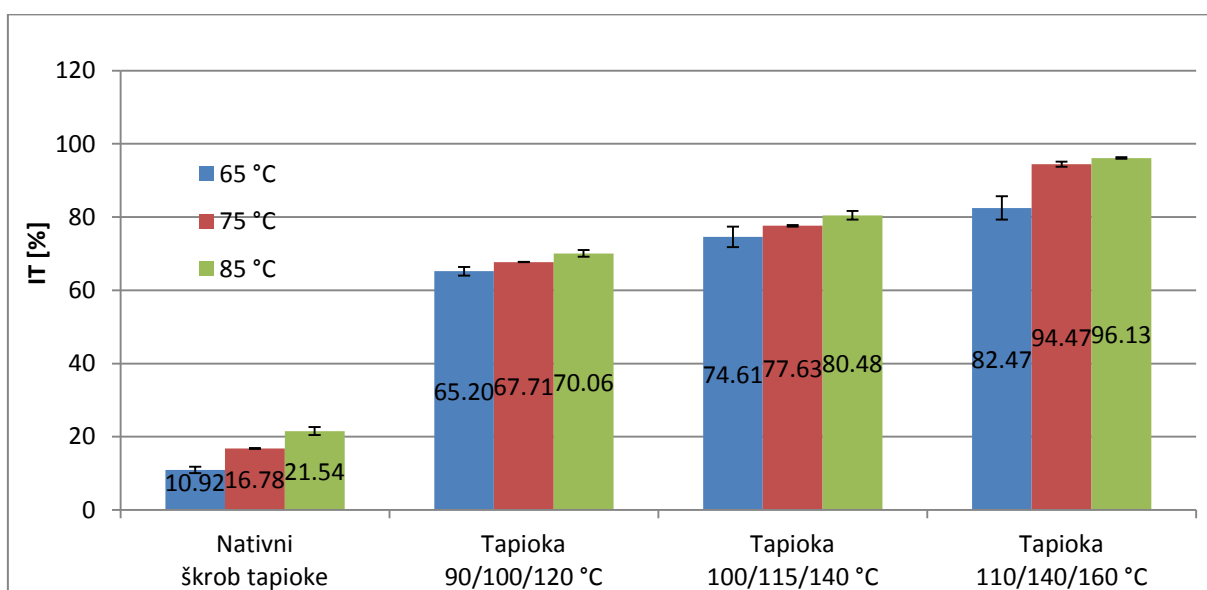
**Tablica 2** Viskoznost škroba tapioke mjerena Brabenderovim mirko visko-amilografom

	Nativni škrob tapioke	Tapioka 90/100/120 °C	Tapioka 100/115/140 °C	Tapioka 110/140/160 °C
temperatura početka želatinizacije [°C]	66,10 ± 0,14 <sup>b</sup>	30,55 ± 0,07 <sup>a</sup>	30,55 ± 0,07 <sup>a</sup>	30,50 ± 0,00 <sup>a</sup>
viskoznost vrha [BU]	640,5 ± 7,78 <sup>c</sup>	50,5 ± 3,54 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>
viskoznost pri 92 °C [BU]	367,0 ± 2,83 <sup>c</sup>	20,5 ± 0,71 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>
nakon miješanja na 92 °C [BU]	206,5 ± 0,71 <sup>c</sup>	25,5 ± 0,71 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>
viskoznost pri 50 °C [BU]	442,5 ± 2,12 <sup>c</sup>	49,0 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>
nakon miješanja na 50 °C [BU]	407,5 ± 4,95 <sup>c</sup>	52,0 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>
kidanje [BU]	434,0 ± 8,49 <sup>c</sup>	25,0 ± 4,24 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>
„setback“ [BU]	236,0 ± 1,41 <sup>c</sup>	23,5 ± 0,71 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,00 <sup>a</sup>

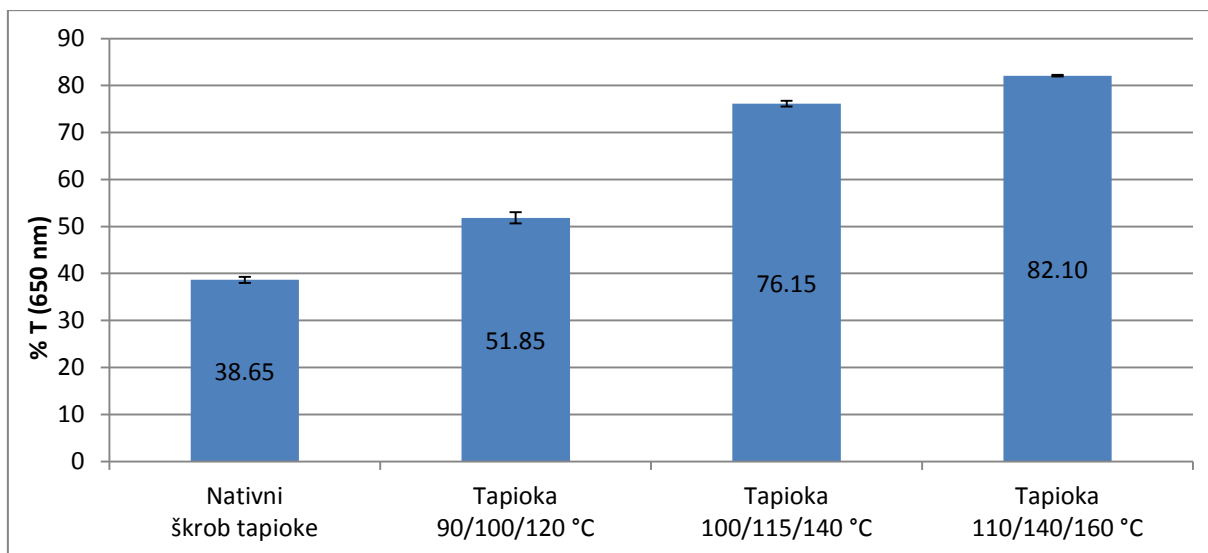
Vrijednosti s različitim slovima u redcima statistički se značajno razlikuju ( $p < 0,05$ )



**Slika 11** Kapacitet bubrenja škroba tapioke i škrobova tapioke ekstrudiranih pri 90/100/120 °C, 100/115/140 °C i 110/140/160 °C



**Slika 12** Indeks topljivosti nativnog škroba tapioke i škrobova tapioke ekstrudiranih pri 90/100/120 °C, 100/115/140 °C i 110/140/160 °C



**Slika 13** Prozirnost paste izražena kao % transmitancije pri 650 nm

## **5. RASPRAVA**

Osnovni zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati kako će proces ekstruzije utjecati na svojstva škroba tapioke. Ekstruzija se provodila pri različitim temperaturnim profilima i to pri: 90/100/120 °C, 100/115/140 °C i 110/140/160 °C. Dobiveni ekstrudati odnosno modificirani škrob tapioke imao je izmijenjena svojstva u odnosu na svojstva nativnog škroba tapioke.

Boja škroba određena je kolorimetrom te su rezultati prikazani u **Tablici 1**. Na percepciju boje škroba tapioke najviše utječe svjetlina izražena kao  $L^*$  vrijednost. Najsvjetliji je nativni škrob tapioke što je vidljivo iz njegove  $L^*$  vrijednosti ( $94,51 \pm 0,02$ ). Ekstrudirani škrobovi imali su manju  $L^*$  vrijednost u odnosu na nativni škrob, što znači da je došlo do potamnjenja uzoraka zbog ekstruzije. Rezultati za svjetlinu su u skladu s istraživanjem koje su proveli Taverna i sur. (2012) te Leonel i sur. (2009). Škrobovi ekstrudirani pri višim temperaturama bili su tamniji od onih ekstrudiranih pri nižim temperaturama. Također se primjećuje da je  $a^*$  vrijednost bila negativna samo kod nativnog škroba tapioke, dok je kod ekstrudiranih bila pozitivna i označava crvenu boju. Povećanjem udjela crvene komponente percepcija boje prelazi ka smeđoj. Proporcionalno s vrijednostima  $a^*$  i  $b^*$  raste i zasićenost boje tj. C čije se vrijednosti kreću od 0 (potpuno nezasićeno) do 100 (visoko zasićenje). Ispitivani uzorci imali su vrlo nisko zasićenje. Najniže zasićenje imao je nativni škrob, a ekstrudirani nešto veće. Vrijednost zasićenja raste s porastom temperature ekstruzije. Ukupna promjena boje  $\Delta E$  dobivena je iz vrijednosti  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  te je pokazatelj uočljivosti promjene boje. Prema Jukić i sur. (2007), ukoliko je  $\Delta E$  6 – 12, razlika u boji je jako velika, ali uzorci spadaju u istu skupinu boje. Ispitivani uzorci su imali vrijednost ukupne promjene boje između 9 i 10, a rasla je slijedom: ekstrudirani škrob tapioke 90/100/120 °C < ekstrudirani škrob tapioke 100/115/140 °C < ekstrudirani škrob tapioke 110/140/1160 °C.

U **Tablici 2** prikazani su rezultati za viskoznost dobiveni mjerenjem na Brabenderovom mikro visko-amilografu. Iz rezultata je vidljivo da nativni škrob tapioke imao najvišu temperaturu početka želatinizacije ( $66,10 \pm 0,14$  °C), a škrob tapioke ekstrudiran pri 110/140/160 °C počinje želatinizirati pri najnižoj temperaturi ( $30,50 \pm 0,00$  °C). Djelovanjem ekstruzije na škrob tapioke snizila se temperatura početka želatinizacije te su gotovo iste vrijednosti kod sva tri temperaturna profila ekstruzije.

Prema Wang i sur. (2012), na stupanj želatinizacije osim sila smicanja utječu i primijenjena temperatura i udio vlage. Pri niskoj vlažnosti povišenje temperature tijekom provođenja ekstruzije rezultirat će većim stupnjem želatinizacije.

Najvišu vrijednost viskoznosti vrha imao je neekstrudirani uzorak škroba tapioke. Škrob tapioke ekstrudiran pri 90/100/120 °C pokazuje znatno nižu vrijednost maksimalne viskoznosti ( $50,5 \pm 3,54$  °C) u odnosu na nativni škrob, dok uzorci ekstrudirani prvi višim temperaturama imali su vrijednost 0 BU jer su u potpunosti želatinizirali. Rezultati za maksimalnu viskoznost sukladni su istraživanjem koje su proveli Dufour i sur. (1996).

Na 92 °C viskoznost škroba ekstrudiranog pri 90/100/120 °C znatno je niža od nativnog škroba, a u ostalim uzorcima viskoznost je jednaka 0 jer je došlo do dekstrinizacije škrob uslijed primijenjenih temperatura ekstruzije.

Nakon miješanja na 92 °C viskoznost nativnog škroba tapioke se smanjila jer se uslijed miješanja narušila struktura paste. Suprotno tome, viskoznost škroba ekstrudiranog pri 90/100/120 °C je porasla nakon miješanja što može biti rezultat "naknadne" želatinizacije i otapanja škrobnih granula.

Hlađenjem na 50 °C prisutan je porast viskoznosti paste nativnog i škroba ekstrudiranog pri 90/100/120 °C. Do porasta viskoznosti tijekom hlađenja dolazi zbog retrogradacije odnosno povezivanja otopljenih molekula škroba (Chung i sur., 2006).

*Kidanje* koje označava stabilnost škrobne paste tijekom miješanja pri visokim temperaturama dobije se iz razlike vrijednosti viskoznosti nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C i vrijednosti viskoznosti vrha. Nativni škrob tapioke manje je stabilan tijekom miješanja pri visokim temperaturama od škroba modificiranog ekstruzijom.

Iz rezultata za *setback* koji označava sklonost škrobne paste retrogradaciji, uočljivo je da je nativni neekstrudirani škrob tapioke podložniji retrogradaciji u odnosu na uzorak škroba tapioke ekstrudiran pri najnižem temperaturnom profilu (90/100/120 °C).

Manje *kidanje* i manja sklonost retrogradaciji ekstrudiranih škrobova u odnosu na nativni škrob dokazana je i u istraživanju koje su proveli Ozcan i Jackson (2005).

Iz rezultata za kapacitet bubrenja i indeks topljivosti prikazanih na **Slici 11 i 12** vidljivo je da kod nativnog škroba vrijednosti za KB i IT rastu s porastom temperature u kupelji te su najviše pri 85 °C, a najniže pri 65 °C. Ekstrudirani škrobovi su pri svim mjerenim



temperaturama imali manji KB i veći IT od nativnog škroba tapioke. Razlog tome je što se kristalna struktura škrobne granule djelovanjem ekstruzije djelomično ili potpuno narušava. Rezultat je porast topljivosti škroba u vodi, ali i smanjenje apsorpcije vode odnosno KB (Šubarić i sur., 2012). Porast IT škroba tapioke djelovanjem ekstruzije zabilježen je i u istraživanju koje su proveli Taverna i sur. (2012) te Leonel i sur. (2009). Veća topljivost dobivena ekstruzijom rezultat je djelovanja sila smicanja koje potpuno raspršuju komponente škroba i ometaju molekularno vezivanje (Haghighyegh i Schoenlechner, 2011).

Podaci o prozirnosti izraženi kao % transmitancije pri 650 nm prikazani su na **Slici 13**. Na bistroću škrobne paste utječu udio amiloze, molekulska masa i struktura granule škroba koji izravno utječu na bubrenje škrobne granule (Bhandari i Singhal, 2002). Iz **Slike 13** vidljivo je da je djelovanjem ekstruzije došlo do povećanja prozirnosti paste. Nativni škrob tapioke imao je najveću vrijednost KB te time i najmanju prozirnost paste. Kod ekstrudiranih škrobova vrijednosti KB su manje, a prozirnost paste veća te raste proporcionalno s povišenjem temperature provođenja ekstruzije. Razlog tome je što pri višim temperaturama ekstruzije želatinizacija škrobnih granula je brža i potpunija te je manje prisutnih neotopljenih i nabubrenih dijelova granule koji povećavaju neprozirnost paste. Rezultati su suprotni s istraživanjem od Ačkar (2010), gdje je zabilježeno da s povećanjem KB dolazi i do porasta bistroće škrobne paste.

## **6. ZAKLJUČCI**

---

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Ekstruzijom je došlo do potamnjenja uzoraka škroba tapioke tj smanjila im se  $L^*$  vrijednost (svjetlina). Što je viša temperatura ekstruzije, to je manja vrijednost svjetline. Također kod ekstrudiranih uzoraka koordinata  $a^*$  je pozitivna, tj. uzorci su u domeni crvene boje. Ukupna promjena boje ekstrudiranih uzoraka u odnosu na nativni je velika, a najveća je kod uzorka ekstrudiranog pri najvišim temperaturama ekstruzije (110/140/160 °C);
2. Ekstruzija je imala veliki utjecaj na reološka svojstva škroba tapioke, pri čemu je došlo do sniženja temperature početka želatinizacije kao i vrijednosti viskoznosti vrha. Također, ekstrudirani uzorci pokazuju manju sklonost retrogradaciji te veću stabilnost tijekom miješanja pri visokim temperaturama;
3. Djelovanje ekstruzije na škrob tapioke rezultiralo je porastom topljivosti u vodi, a smanjenjem apsorpcije vode tj. kapaciteta bubrenja;
4. Ekstrudirani uzorci imaju veću prozirnost paste te je ona rasla proporcionalno s temperaturom provođenja ekstruzije.

## **7. LITERATURA**

- Ačkar Đ: Izoliranje, modificiranje i karakteriziranje škroba pšenice. *Doktorska disertacija*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2010.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2011.
- Babić J, Šubarić D, Ačkar Đ, Jozinović A, Miličević B, Pajin B i Aličić D: Primjena dodataka na bazi škroba u mesnoj industriji. *Meso*, 15(3), 2013.
- Babić J: Utjecaj acetiliranja i dodataka na reološka i termofizikalna svojstva škroba kukuruza i tapioke. *Doktorski rad*, Osijek, 2007.
- BeMiller J, Whistler R: *Starch: Chemistry and technology*, Third edition. Elsevier Inc, 2009.
- Bhandari PN, Singhal RS i Kale DD: Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. *Carbohydrate Polymers*, 47(4), 365-371., 2002.
- Chiang BY i Johnson JA: Gelatinization of starch in extruded products [Wheat flour]. *Cereal Chemistry (USA)*, 1977.
- Chiu CW, Solarek D: Modification of Starches. U *Starch*, Third Edition, Elsevier Inc, 629-655, 2009.
- Chung HY, Lim HS, Lim ST: Effect of partial gelatinization and retrogradation on the enzymatic digestion of waxy rice starch. *Journal of Cereal Science* 43,353–359, 2006.
- Dufour D, O'Brien G, Best R: Cassava flour and starch: Progress in research and development. International center for tropical agriculture, Colombia, 1996.
- Guy R: *Extrusion cooking Technologies and application*. Woodhead Publishing Limited, 2001.
- Haghayegh G i Schoenlechner R: Physically modified starches: A review. *Journal of Agricultural, Food, and Environmental Sciences*, 9: 27-29, 2011.
- Hoover R: Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 45: 253–267, 2001.
- Hrušková M, Švec I i Sekerová H : Colour analysis and discrimination of laboratory prepared pasta by means of spectroscopic methods. *Czech Journal of Food Sciences*, 29(4), 346-353, 2011.
- Jayakody L, Hoover R: Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins : A review. *Carbohydrate Polymers*, 74: 691-703, 2008.
- Jobling S: *Improving starch for food and industrial applications*. Elsevier, 2003.
- Jonhed A: Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper. *Doktorska disertacija*, Karlstad University Studies Sweden, 20-21, 2006.

- Jukić M, Ugarčić-Hardi Ž, Koceva Komlenić D: Colour changes of pasta produced with different supplements during drying and cooking. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 103(4):159–163, 2007.
- Kerr RW i Cleveland FC. Jr.: Orthophosphate esters of starch. *U.S. patent* 2: 884,413, 1959.
- Leonel M., Freitas TSD i Mischan MM: Physical characteristics of extruded cassava starch. *Scientia Agricola*, 66:4, 486-493, 2009.
- Lovrić T: Ekstruzija (Ekstruzijsko kuhanje). U *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*, Hinus, Zagreb, 2003.
- Mitrus M, Wójtowicz A, Oniszczyk T, Mościcki L: Rheological properties of extrusion-cooked starch suspensions. *Commission of motorization and energetics in agriculture*, 12: 1, 143-147, 2012.
- Móścicki L (Ed.): Extrusion-cooking techniques: applications, theory and sustainability. John Wiley & Sons, 2011.
- Ozcan S i Jackson D S : Functionality behavior of raw and extruded corn starch mixtures. *Cereal Chemistry*, 82(2), 223-227, 2005.
- Pozderović A: Materijali s predavanja na kolegiju Procesi u prehrambenoj industriji, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2009.
- Riaz MN : *Extruders in Food Applications*. CRC press, 2000.
- Satin M: Functional Properties of Starches. FAO Agricultural and Food Engineering Technologies Service, 2000.
- Singh N, Singh J, Kaur L, Sodhi NS i Gill BS: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food chemistry*. 81:2, 219-231, 2003.
- Sobolewska-Zielińska J i Fortuna T : Retrogradation of starches and maltodextrins of various origin. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 9(1), 71-81, 2010.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Modificiranje škroba radi proširenja primjene. *Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi*, 1: 247-258, 2012.
- Taverna LG, Leonel M i Mischan MM: Changes in physical properties of extruded sour cassava starch and quinoa flour blend snacks. *Food Science and Technology*, 32:4, 826-834, 2012.
- Tester RF, Karkalas J i Qi X : Starch Composition, Fine Structure and Architecture. *Journal of Cereal Science*, 39:151-165, 2004.
- Tharanathan RN: Starch—value addition by modification. Critical reviews. U *Food science and nutrition*, 45:5, 371-384, 2005.

- Wang TL, Bogracheva TY i Hedley CL : Starch: as simple as A, B, C?. *Journal of Experimental Botany*, 49: 481–502, 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.
- Waterschoot J, Gomand S V, Fierens E i Delcour, J A : Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. *Starch-Stärke*, 67(1-2), 14-29, 2015.
- Zia-ud-Din, Xiong H i Fei P: Physical and chemical modification of starches: A review; *Critical reviews in food science and nutrition*, 57:12, 2691-2705, 2017.
- Web 1: Kemija-amiloza (<http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o587/skrob22.GIF>) [31.08.2018.]
- Web 2: Kemija-amilopektin (<http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/o587/skrob22.GIF>) [31.08.2018.]
- Web 3: IITA looks to make cassava a major source of animal feed ([https://cdn-a.william-reed.com/var/wrbm\\_gb\\_food\\_pharma/storage/images/5/9/6/9/949695-1-eng-GB/IITA-looks-to-make-cassava-a-major-source-of-animal-feed\\_wrbm\\_small.jpg](https://cdn-a.william-reed.com/var/wrbm_gb_food_pharma/storage/images/5/9/6/9/949695-1-eng-GB/IITA-looks-to-make-cassava-a-major-source-of-animal-feed_wrbm_small.jpg)) [02.09.2018.]
- Web 4: Oporaba plastičnih materijala i ekstrudiranje ([https://www.google.hr/url?sa=i&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjH2Jj3n5feAhVCyaQKHVzjAhYQjRx6BAgBEAQ&url=http%3A%2F%2Fpreplast3d.com%2Ffiles%2Fmaterials%2Foporaba%2Fpreplast\\_2pred.pdf&psig=AOvVaw0u1Ws46owb-Yv\\_hTDLduX5&ust=1540201387125926](https://www.google.hr/url?sa=i&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjH2Jj3n5feAhVCyaQKHVzjAhYQjRx6BAgBEAQ&url=http%3A%2F%2Fpreplast3d.com%2Ffiles%2Fmaterials%2Foporaba%2Fpreplast_2pred.pdf&psig=AOvVaw0u1Ws46owb-Yv_hTDLduX5&ust=1540201387125926)) [21.10.2018.]
- Web 5: How to Use Color Spaces to Talk About Color (<http://www.fsw.cc/color-spaces/>) [21.10.2018.]
- Yada RY: *Proteins in food processing*; Woodhead Publishing, 2017.