

Svojstva kukuruznog škroba modificiranog pri različitim temperaturnim profilima ekstruzije

Tkalec, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:417086>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**

REPOZITORIJ

PTF OS

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**

Ivana Tkalec

**SVOJSTVA KUKURUZNOG ŠKROBA MODIFICIRANOG PRI RAZLIČITIM
TEMPERATURNIM PROFILIMA EKSTRUZIJE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, veljača, 2019.

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: doc. dr. sc. *Antun Jozinović*
Pomoć pri izradi:

Svojstva kukuruznog škroba modificiranog pri različitim temperaturnim profilima ekstruzije

Ivana Tkalec, 440-DI

Sažetak:

U ovom radu ispitan je utjecaj ekstruzije pri različitim temperaturnim profilima na svojstva kukuruznog škroba. Korišteni temperaturni profili su 90/100/120 °C, 100/115/140 °C i 110/140/160 °C. Ispitivani parametri su boja, kapacitet bubrenja, indeks topljivosti u vodi, bistroća (prozirnost) pasti te reološka svojstva škrobnih pasti određenih Brabenderovim mikro visko-amilografom. Modifikacijom se mijenjaju kemijska i fizikalna svojstva škroba što dovodi do povećanja njegove industrijske primjene. Uspoređujući rezultate nativnog škroba s rezultatima modificiranih škrobova vidljivo je da je ekstruzija uvelike pridonijela poboljšanju svojstava škroba. Povišenjem temperature ekstruzije došlo je do sniženja početne temperature želatinizacije, smanjenja viskoznosti škrobnih pasti, veće stabilnosti pri višim temperaturama i smanjenja stupnja retrogradacije. Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti u vodi povećali su se s povišenjem temperaturnog profila ekstruzije. Bistroća škrobnih pasti povećala se proporcionalno s temperaturom ekstruzijskog kuhanja, dok je boja ekstrudata bila sve tamnija pri višim temperaturama.

Ključne riječi: kukuruzni škrob, ekstruzija, modifikacija

Rad sadrži: 37 stranica
20 slika
2 tablice
0 priloga
35 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

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

Datum obrane: 18. veljače 2019.

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 Technology Osijek
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: *Antun Jozinović*, PhD, assistant prof.

Technical assistance:

Properties of Corn Starch Modified under the Different Temperature Profiles of Extrusion Process

Ivana Tkalec, 440-DI

Summary:

In this paper, the influence of extrusion cooking at various temperature profiles on the properties of corn starch was studied. The temperature profiles used in study were 90/100/120 °C, 100/115/140 °C and 110/140/160 °C. Examined parameters were color, swelling capacity, water solubility index, paste clarity (transparency), and rheological properties of starch determined by Brabender's micro visco-amylograph. With modification the physical and chemical properties of starch are changed, which leads to an increase in the industrial use of starch. Comparing the results of native starch with the results of modified starches it is apparent that extrusion greatly contributed to the improvement of starch properties. Increasing the extrusion temperature resulted in lowering the initial gelatinization temperature, decreasing the viscosity of starches, higher stability at higher temperatures and decreasing the retrogradation rate. Swelling capacity and water solubility index increased with increment of the extrusion temperature profile. Paste clarity increased proportionally to the temperature of extrusion cooking, while the higher extrusion temperatures resulted in darker color of starches.

Key words: corn starch, extrusion, modification

Thesis contains: 37 pages
20 figures
2 tables
0 supplements
35 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assistant prof. | Supervisor |
| 3. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, prof. | Member |
| 4. <i>Đurđica Ačkar</i> , PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: February 18, 2019

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. Želatinizacija i retrogradacija..... | 7 |
| 2.1.3. Proizvodnja škroba iz kukuruza | 10 |
| 2.2. MODIFIKACIJA ŠKROBA EKSTRUZIJOM | 11 |
| 2.2.1. Princip rada ekstrudera | 13 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 15 |
| 3.1. ZADATAK | 16 |
| 3.2. MATERIJALI | 16 |
| 3.3. METODE | 16 |
| 3.3.1. Određivanje boje ekstrudata | 18 |
| 3.3.2. Određivanje kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti | 20 |
| 3.3.3. Određivanje bistroće (prozirnosti) škrobnih pasti | 21 |
| 3.3.4. Određivanje reoloških svojstava paste škroba | 21 |
| 4. REZULTATI | 23 |
| 4.1. BOJA ŠKROBNOG EKSTRUDATA | 24 |
| 4.2. KAPACITET BUBRENJA I INDEKS TOPLJIVOSTI ŠKROBA | 24 |
| 4.3. BISTROĆA (PROZIRNOST) ŠKROBNE PASTE | 25 |
| 4.4. REOLOŠKA SVOJSTVA ŠKROBNE PASTE | 26 |
| 5. RASPRAVA | 27 |
| 6. ZAKLJUČCI | 32 |
| 7. LITERATURA | 34 |

1. UVOD

Kukuruzni škrob se industrijski proizvodi izolacijom iz kukuruznog zrna. Najveći dio kukuruznog zrna čini endosperm (oko 82 %) koji sadrži prosječno 98 % škroba od ukupno prisutnog škroba u zrnu. Škrob predstavlja polimer molekula α -D-glukoze koje su međusobno vezane glikozidnim vezama, a u prirodi se javlja u obliku granula. Granule su građene od polisaharida, amiloze i amilopektina (Šubarić i sur., 2011.).

Izolirani nativni škrob ima ograničenu industrijsku primjenu zbog svojih nepovoljnih fizikalnih i kemijskih svojstva, odnosno problema sa želatinizacijom, visokim stupanjem retrogradacije, toplinskom nestabilnošću te nestabilnošću u kiselim uvjetima (BeMiller i Whistler, 2009.). Prema tome, modificiranjem škroba utječe se na porast zastupljenosti škroba u velikim industrijama, poput prehrambene industrije, industrije papira i tekstilne industrije. Škrob se može modificirati fizikalnim, kemijskim i enzimskim postupcima te njihovom kombinacijom. Fizikalna modifikacija postiže se djelovanjem topline, vlage, smicanja ili zračenja (Zia-ud-Din i sur., 2017.).

Proces modifikacije rezultira poboljšanjem postojećih svojstava te nastanka novih funkcionalnih svojstava škroba (Zia-ud-Din i sur., 2017.). U fizikalne postupke modifikacije ubraja se i ekstruzija, kao hidrotermički proces kojim dolazi do promjena u strukturi škroba (Thymi i sur., 2004.).

Cilj ovog rada bio je provesti fizikalnu modifikaciju kukuruznog škroba procesom ekstruzije pri različitim temperaturnim profilima te ispitati svojstva modificiranog škroba i dobivene rezultate usporediti s rezultatima nativnog kukuruznog škroba.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ŠKROB

Škrob je polimer molekula α -D-glukoze koje su međusobno vezane glikozidnim vezama. Molekule glukoze nastaju fotosintezom i biljke ih skladište se u obliku škroba. Škrob je fine praškaste teksture, bijele boje, netopljiv u hladnoj vodi, bez mirisa i brašnatog okusa (Babić, 2007.). Jedan je od glavnih izvora energije u prirodi, pohranjuje se u sjemenkama, korijenju, gomoljima, stabljikama i voću u obliku škrobnih granula (Eliasson, 2004.).

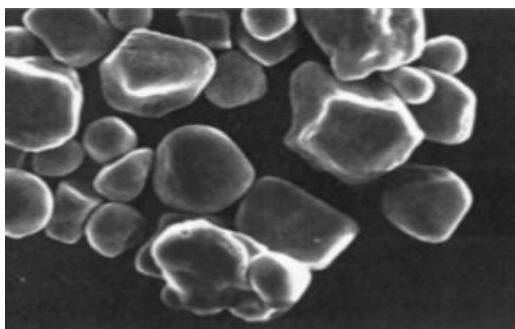
Osnovne sirovine za industrijsku proizvodnju škroba su: kukuruz, krumpir, tapioka, pšenica i riža (Babić, 2007.). Jedinstvena fizikalna i kemijska svojstva te nutritivna vrijednost škroba, parametri su koji škrob čine posebnim u odnosu na sve ostale ugljikohidrate (Šubarić i sur., 2011.).

Komercijalna primjena nativnih škrobova je ograničena zbog nestabilnosti pod različitim tlakovima, smicanju i temperaturi (Zia-ud-Din i sur., 2017.). Nativni škrob ne samo da je netopljiv pri sobnoj temperaturi, nego pokazuje visoku rezistentnost na enzimsku hidrolizu te nedostatak specifičnih funkcionalnih svojstava. Prema tome, nativni škrob je djelomično inertan i mora se podvrgnuti procesu modifikacije (Haghighyegh i Schoenlechner, 2011.).

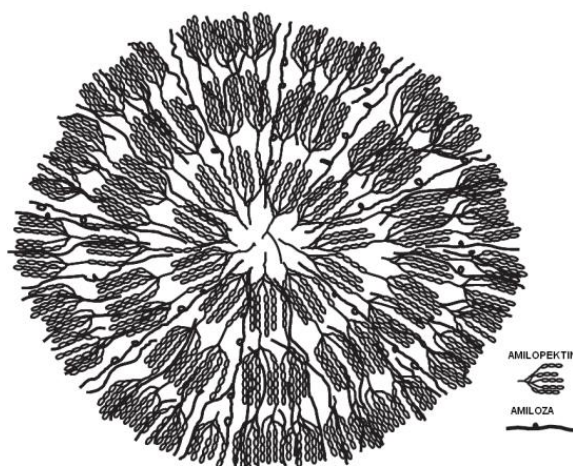
Škrob se koristi u proizvodnji pekarskih proizvoda, grickalica, preljeva, umaka, instant proizvoda, također i u proizvodnji ljepila, lijekova, biorazgradive ambalaže i brojnih drugih neprehrambenih proizvoda (Zia-ud-Din i sur., 2017.).

2.1.1. Škrobna granula

Škrobna granula (**Slika 1**) je građena od škrobnog i neškrobnog dijela. Škrobni dio građen je od dva polisaharida: amiloze i amilopektina (**Slika 2**) (Babić, 2007.).

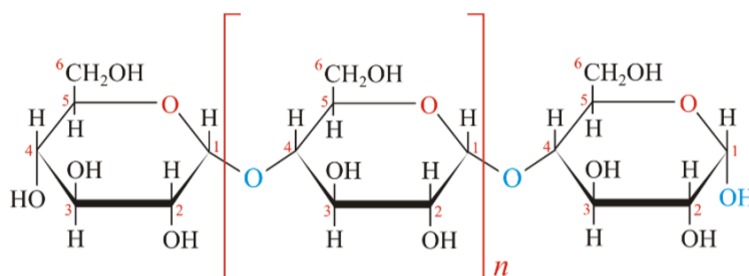


Slika 1 Mikroskopski izgled škrobne granule kukuruza (Singh i sur., 2003.)



Slika 2 Organizacija molekula amiloze i amilopektina u škrobnoj granuli (Šubarić i sur., 2011.)

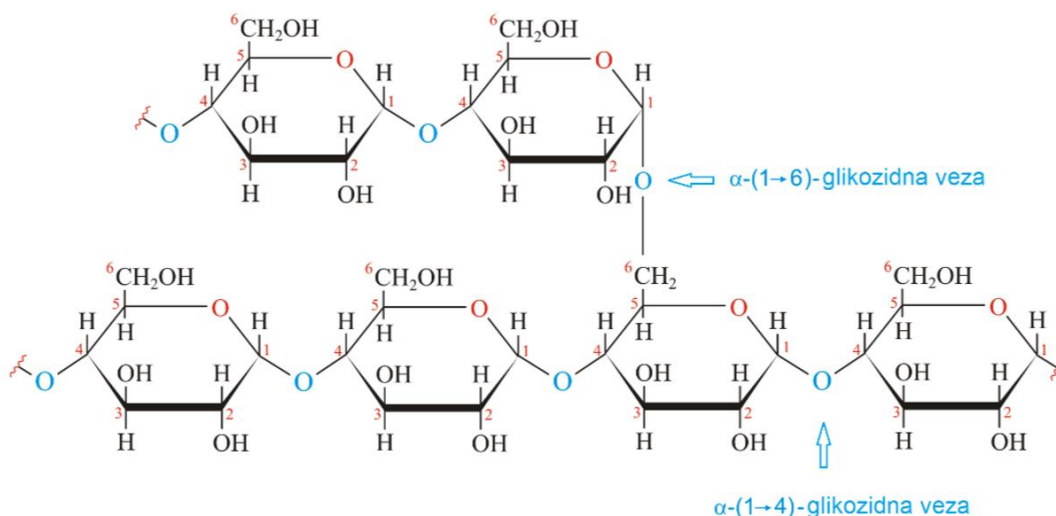
Amiloza je linearna molekula (**Slika 3**) izgrađena od jedinica α -D-glukoze koje su povezane α -1 \rightarrow 4 glikozidnim vezama i čini 20 - 30 % škroba (Tharanathan, 2005.). Iako se kaže da je linearna nerazgranata molekula, amiloza je polimer s vrlo malim stupnjem grananja. Stupanj grananja ovisi o molekularnoj masi amiloze i proporcionalno raste s molekularnom masom. Struktura amiloze sastoji se od 9 – 20 bočnih lanaca stupnja polimerizacije od 4 do 100. Bočni lanci su na glavni lanac vezani α -1 \rightarrow 6 glikozidnim vezama (Babić, 2007.; Jayakody i Hoover, 2008.).



Slika 3 Kemijska struktura amiloze (Jozinović, 2015.)

Razgranati polimer amilopektin (**Slika 4**) jedna je od najvećih molekula u prirodi, molekulske mase 10^7 - 10^9 (Jayakody i Hoover, 2008.). Amilopektin čini 70 – 80 % škrobne granule. Izgrađen je od molekula α -D-glukoze koje su u strukturu ravnog lanca vezane α -1 \rightarrow 4 glikozidnim vezama. Na mjestima grananja vezane su α -1 \rightarrow 6 glikozidnim vezama, odnosno

samo 5 % glukoznih jedinica je vezano α -1 \rightarrow 6 glikozidnim vezama (Jobling, 2003.). Struktura amilopektina određuje se pomoću različitih enzima koji svojim djelovanjem polisaharid razgrađuju do monosaharida glukoze (Babić, 2007.).

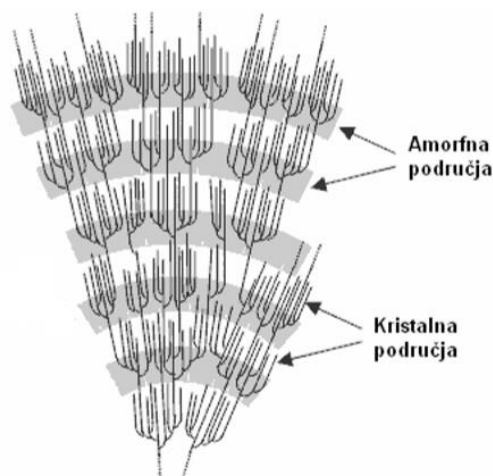


Slika 4 Kemijska struktura amilopektina (Jozinović, 2015.)

Osim amiloze i amilopektina škrobne granule u svojoj strukturi sadrže i neškrobne komponente kao što su slobodne masne kiseline, različite lipide, proteine i minerale koji čine 1 – 2 % suhe tvari škroba. Količina lipida i proteina ovisi o vrsti škroba. Neškrobni dijelovi mogu dospjeti u škrobnu granulu prirodnim putem tijekom nastajanja granule ili u procesu proizvodnje škroba ekstrakcijom, odnosno apsorpcijom različitih otopljenih tvari. Najzastupljeniji proteini su amilolitički enzimi koji su vrlo značajni jer utječu na svojstva škroba, a nalaze se na površini granule. U amilolitičke enzime ubraja se i α -amilaza koja i u malim tragovima utječe na želatinizaciju škroba. Djelovanjem α -amilaze škrob se hidrolizira sve dok se povišenjem temperature enzim α -amilaza ne inaktivira (Babić, 2007.).

Škrobne granule mogu biti različitog oblika, veličine i sastava, ovisno o botaničkom podrijetlu škroba (Eliasson, 2004.). Molekule amiloze i amilopektina međusobno su povezane vodikovim vezama. U škrobnoj granuli su smještene radijalno, tj. okomito na površinu granule, što dokazuje i optička aktivnost škroba pod polariziranim svjetlom. Za molekulu škroba kaže se da je semikristalne građe jer sadrži uređena i neuređena područja (**Slika 5**). Uređena ili pseudokristalna područja sastoje se od tzv. A-lanaca amilopektina koji su poredani paralelno

jedan uz drugi, a međusobno su vezani vodikovim vezama. Neuređena ili amorfna područja građena su od B-lanaca amilopektina, odnosno to su mjesta grananja molekule (Babić, 2007.).



Slika 5 Organizacija amornih i kristalnih područja u molekuli amilopektina (Babić, 2007.)

Veći dio škrobne granule zauzimaju amorfna područja, koja su u usporedbi s pseudokristalnim područjima manje gustoće i osjetljivija su na kemijske i enzimske modifikacije. Kroz amorfna područja odvija se difuzija vode i molekula topljivih u vodi, što predstavlja bubrenje škrobne granule. Škrobna granula povećava svoj volumen i masu pri čemu dolazi do promjene mehaničkih svojstva, posebice čvrstoće i elastičnosti (Babić, 2007.).

2.1.2. Želatinizacija i retrogradacija

Škrob se ne primjenjuje u svom nativnom obliku, nego podliježe procesu želatinizacije (Bornet, 1993.). Želatinizacija je proces otapanja škroba u vodi (**Slika 6**), a provodi se zagrijavanjem škrobne suspenzije (Babić, 2007.). Kada se škrob zagrijava u prisustvu vode dolazi do velikih promjena u njegovoj strukturi. Gubi se optička aktivnost škroba, a kako temperatura raste vodikove veze pucaju i dolazi do apsorpcije vode u granulu. Granula bubri, škrob se otapa i postepeno dolazi do porasta viskoznosti otopine (Bornet, 1993.). Prvo dolazi do pucanja slabih vodikovih veza u amornim područjima, pri čemu voda dolazi u dodir sa slobodnim hidroksilnim skupinama i nastaju vodikovi prsteni između molekula vode i molekula škroba. Kombinacija zagrijavanja i bubrenja amornog škroba destabilizira kristalno područje granule te ono podliježe otapanju i naknadnoj hidrataciji, što rezultira dodatnim bubrenjem (Camire i

sur., 1990.). Kontinuiranim zagrijavanjem i primanjem vode granule bubre sve dok u jednom trenutku ne ekspandiraju. Kao rezultat postupka želatinizacije nastaje škrobna pasta koja se sastoji od otopljene amiloze i/ili amilopektina i neotopljenih dijelova granule. Moguće je postići i potpuno otapanje samo uz vrlo visoke temperature, dovoljnu količinu vode i snažno miješanje (Babić, 2007.; Bornet, 1993.).

Temperaturni raspon želatinizacije (od 65 °C do 85 °C) ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima pojedinih vrsta škrobova i količini vode. Stupanj kristalnosti uvelike utječe na temperaturu pri kojoj započinje bubrenje i pri kojoj se gubi optička aktivnost (Bornet, 1993.; Camire i sur., 1990.).

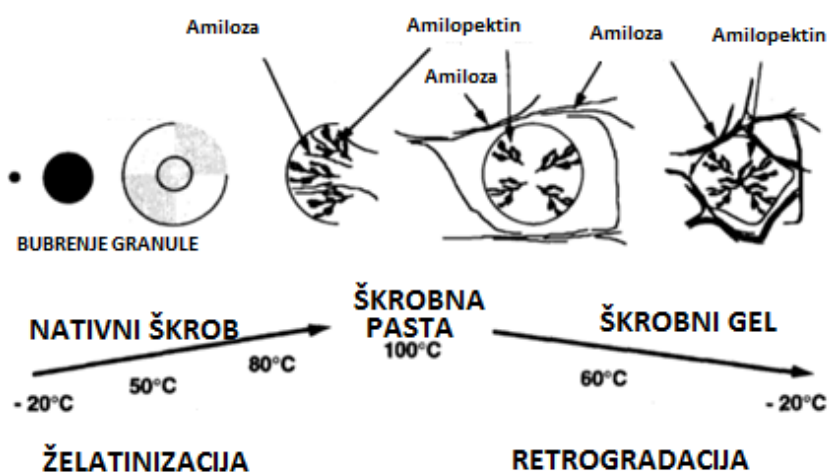
Proces želatinizacije i topljivost škrobnih granula ovisi o sastavu škroba, strukturi amilopektina, veličini i stupnju kristaličnosti granule te o prisutnosti ostalih tvari, poput lipida, minerala i proteina. Teže će želatinizirati škrobovi s većim stupnjem kristaličnosti i većim udjelom amilopektina i lipida, što znači da će se želatinizacija odvijati pri višim temperaturama uz veću količinu energije. Ako se smanji sadržaj vode u otopini želatinizacija će se provoditi pri višim temperaturama (Babić, 2007.).

Nakon želatinizacije slijedi proces hlađenja, odnosno sustav škrob/voda spontano prelazi iz stanja s više energije u stanje niže energije (Babić, 2007.). Opadanjem temperature dolazi do formiranja gela. Škrob iz otopljenog, disperznog i amorfnog stanja prelazi u netopljivo kristalično stanje, odnosno reorganizacijom škrobnih lanaca ponovno nastaju vodikove veze između molekula škroba i stvara se nova kristalna struktura (**Slika 7**). Taj proces molekularnih interakcija između nabubrenih elastičnih škrobnih granula pri određenim hidrotermičkim uvjetima naziva se retrogradacijom. Na retrogradaciju utječe sastav i koncentracija škroba, temperatura želatinizacije i skladištenja, pH i prisutnost drugih tvari te učinkovitost miješanja. Retrogradacija je intenzivnija ako je želatinizacija provedena pri visokim temperaturama, visokom udjelu vlage te dugotrajnim miješanjem (Bornet, 1993.).

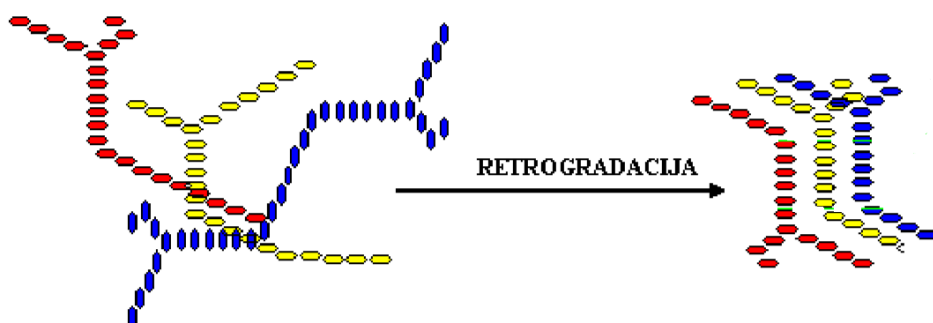
Molekule amilopektina se tijekom retrogradacije međusobno povezuju pomoću kratkih lanaca, dok se molekule amiloze povezuju u strukturu dvostruke uzvojnice. Amiloza ima veću tendenciju retrogradacije, a povećanjem sadržaja amiloze raste čvrstoća gela (Bornet, 1993.). Također, promjenom vremena, temperature i sadržaja vode mogu nastati različiti produkti procesa retrogradacije. Zbog smanjene kristaličnosti retrogradirani škrobovi imaju nižu temperaturu i entalpiju želatinizacije od prirodnih škrobova. Jedan od učinaka retrogradacije

je taj da može doći do porasta viskoznosti, mutnoće, neprozirnosti, taloženja netopljivih škrobnih dijelova, stvaranja gela i sinereze (Babić, 2007.).

Želatinizirani škrob ima veliku industrijsku primjenu, od prehrambene i tekstilne industrije do farmaceutske i industrije papira. Želatinizacija škroba značajno utječe na svojstva i kvalitetu hrane. Primjenom želatiniziranog škroba došlo je do poboljšanja u svojstvima i kvaliteti hrane, što se očitava kroz teksturu, volumen, rok trajanja proizvoda i kvalitetu odmrzavanja proizvoda (Chiang i Johnson, 1977.).



Slika 6 Fizikalne promjene u škrobnoj granuli tijekom želatinizacije i retrogradacije (Bornet, 1993.)



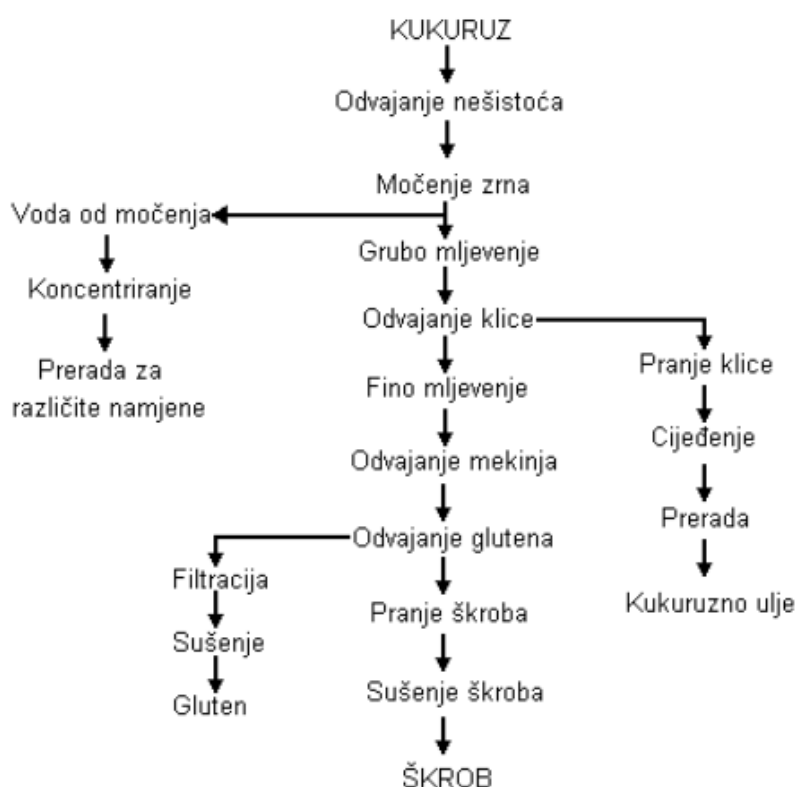
Slika 7 Retrogradacija otopljenih molekula škroba (Babić, 2007.)

2.1.3. Proizvodnja škroba iz kukuruza

U svijetu se godišnje proizvede oko 50 milijuna tona škroba, od toga najviše u SAD-u (51 %). Glavna sirovina za industrijsku proizvodnju škroba u svijetu je kukuruz (Šubarić i sur., 2011.).

Kukuruz je nutritivno bogata žitarica, predstavlja izvor vitamina, minerala i funkcionalnih elemenata. Glavna komponenta kukuruza je škrob koji čini oko 70 % zrna kukuruza (Zhang i sur., 2016.).

Za komercijalnu proizvodnju škroba koristi se postupak „moke prerade“. Cilj tog postupka je što bolje razdvojiti komponente kukuruznog zrna kako bi dobili što čišći škrob. Na kvalitetu kukuruza utječe vrsta kukuruza, agrotehnički i klimatski uvjeti uzgoja, postupci nakon berbe te uvjeti skladištenja. Za industriju škroba najkvalitetniji je kukuruz odmah nakon berbe (BeMiller i Whistler, 2009.).



Slika 8 Shematski prikaz mokre prerade kukuruza (Šubarić i sur., 2011.)

Na **Slici 8** vidljivo je da se prerada kukuruza sastoji od slijedećih osnovnih tehnoloških operacija:

1. Odvajanje nečistoća,
2. Močenje zrna kukuruza,
3. Grubo mljevenje,
4. Odvajanje klice,
5. Fino mljevenje,
6. Odvajanje mekinja,
7. Odvajanje glutena,
8. Pranje škroba,
9. Sušenje škroba (Šubarić i sur., 2011.).

Prema BeMiller-u i Whistler-u (2009.) nakon „mokre prerade“ postoji više postupaka kojima se škrob može podvrgnuti, a ovisno o tipu škroba koji se želi dobiti:

- Direktno sušenje – nativni škrob,
- Modifikacija i sušenje – modificirani škrob,
- Želatinizirani škrob,
- Hidrolizirani škrob.

2.2. MODIFIKACIJA ŠKROBA EKSTRUZIJOM

Nativni škrob ima nepovoljna fizikalna i kemijska svojstva (slabo smicanje, toplinska stabilnost te visok stupanj retrogradacije) koja ne zadovoljavaju uvjete njegove prerade. Prema tome, modificiranjem škroba povećava se zastupljenost škroba u velikim industrijama, poput prehrambene industrije, industrije papira i tekstilne industrije. Škrob se može modificirati fizikalnim, kemijskim i enzimskim postupcima te njihovom kombinacijom. Koji način modifikacije će se koristiti ovisi o željenim funkcionalnim svojstvima škroba. Proces

modifikacije rezultira poboljšanjem postojećih svojstava te nastanka novih funkcionalnih svojstava škroba (Zia-ud-Din i sur., 2017.).

Tijekom kuhanja škrob bubri zbog djelovanja tlaka, visoke temperature i sile smicanja. Kompresijskim djelovanjem dolazi do modifikacije i prelaska škrobnih granula iz semi-kristalnog materijala u vrlo viskoznan plastični materijal. Jedna od prednosti ekstruzije kao načina modifikacije škroba je ta da se ne koriste kemijski reagensi i nema otpadnih voda, čime se može izbjeći zagađenje okoliša i dodatne analize (Zia-ud-Din i sur., 2017.).

Tijekom zadnjeg desetljeća proces ekstruzije se opsežno razvijao. Ekstruzija se u prehrambenoj industriji koristi za proizvodnju snack proizvoda, pahuljica za doručak i hrane za kućne ljubimce. Kvaliteta proizvoda dobivenih ekstruzijom može značajno varirati, ovisno o karakteristikama procesa (tipu ekstrudera, konfiguraciji pužnice, vlažnosti sirovine, temperaturnom profilu, brzini doziranja). Poseban naglasak je stavljen na proučavanje utjecaja karakteristika procesa ekstruzije na škrobne materijale. Stupanj ekspanzije utječe na strukturu ekspandiranog materijala pa time i na samu teksturu. Studije su pokazale da stupanj ekspanzije ekstrudata ponajviše ovisi o vlažnosti materijala i temperaturi pri kojoj se provodi ekstruzija. Tijekom ekstruzije nagli pad tlaka uzrokuje isparavanje dijela vode i time nastajanje porozne strukture ekstrudata. Studije su pokazale da se upravo iz kukuruznog škroba dobije najpoželjniji proizvod (Thymi i sur., 2004.).

Temperature ekstruzije su vrlo visoke (oko 200 °C) uz vrlo kratko vrijeme zadržavanja materijala u ekstruderu (30 – 45 s), zbog čega se ovaj proces naziva i HTST procesom. Popularnost ekstruzije je i u tome što se mogu dobiti različita tekstura i oblici hrane (Haghighyegh i Schoenlechner, 2011.).

Neki od važnih faktora koji utječu na želatinizaciju su:

- Temperatura,
- Udio vlage sirovog materijala,
- Brzina smicanja i
- Veličina otvora (Chiang i Johnson, 1977.).

Preželatinizirani škrobovi mogu se primijeniti u različitim proizvodima zbog relativno visoke viskoznosti i to pri malim koncentracijama u proizvodu. Promjenom uvjeta pri kojima se odvija ekstruzija može se dobiti proizvode različite kvalitete (Mason i Hoseneey, 1986.).

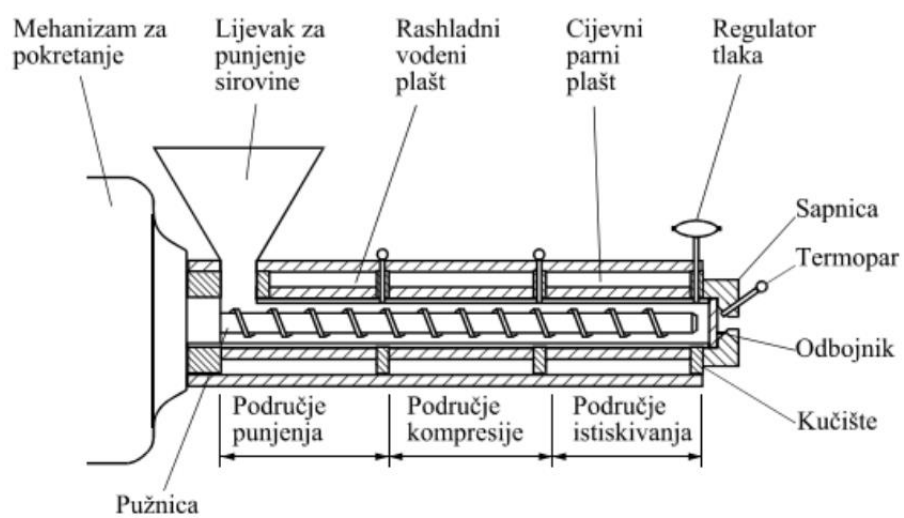
Upravo je škrob komponenta hrane koja se najviše koristi u procesu ekstruzije. Ekstruzija je također i jedan oblik sterilizacije. Za ekstruziju se koriste praškasti materijali ili materijali s niskim udjelom vode. Ekstruder je konstruiran za kontinuirani način rada uz vrijeme zadržavanja materijala koje ovisi o tehničkim mogućnostima ekstrudera i parametrima procesa. Tijekom procesa ekstruzije dolazi do želatinizacije škroba, denaturacije proteina, inaktivacije enzima, uništenja prirodno prisutnih toksina i smanjenja broja mikroorganizama (Wolf, 2009.).

2.2.1. Princip rada ekstrudera

Princip rada ekstrudra je prema Lovriću (2003.) podijeljen na tri zone (**Slika 9**):

1. Zona uvlačenja
2. Zona kompresije
3. Zona istiskivanja.

Zona uvlačenja sadrži dozator koji osigurava kontinuirano i jednolično doziranje materijala te puž koji taj materijal transportira do zone kompresije. U zonu kompresije materijal dolazi u vidu praška ili granula, a pod povišenom temperaturom nastaje pasta. Mehanička energija se pretvara u toplinsku, dolazi do porasta temperature i kuhanja, odnosno želatinizacije materijala. U zadnjoj zoni stlačeni materijal se homogenizira i potiskuje kroz sapnicu pri čemu dolazi do njegove ekspanzije. Ekspanzija je posljedica prelaska materijala iz područja visokog tlaka i temperature na atmosferski tlak pri čemu dolazi do isparavanja vode iz materijala (Jozinović, 2015.).



Slika 9 Shematski prikaz jednopužnog ekstrudata s odgovarajućim zonama (Lovrić, 2003.)

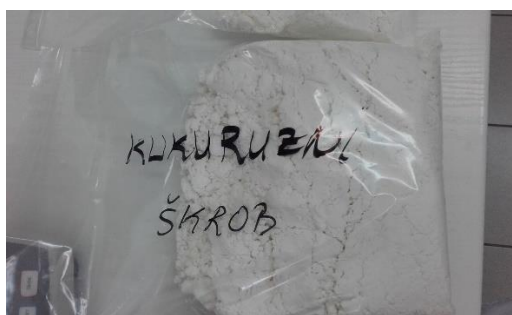
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak je bio modificirati kukuruzni škrob fizikalnim postupkom modifikacije, točnije ekstruzijom. Korištena su tri različita temperaturna raspona te je cilj bio ispitati promjene boje, kapacitet bubrenja, indeks topljivosti u vodi, prozirnost pasti i reološka svojstva. Dobivene rezultate trebalo je usporediti s rezultatima nativnog kukuruznog škroba.

3.2. MATERIJALI

Za potrebe ovog diplomskog rada korišten je komercijalni nativni kukuruzni škrob. Nativni kukuruzni škrob pomiješan je s vodom do udjela vlažnosti od 28 % u laboratorijskom mikseru. Nakon miješanja zamjes (**Slika 10**) je prebačen u plastične vrećice i čuvan u hladnjaku.



Slika 10 Zamjes kukuruznog škroba

3.3. METODE

Pripremljeni zamjes se ekstrudirao jednopužnim laboratorijskim ekstruderom 19/20 DN, Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka (**Slika 11**) pri sljedećim temperaturnim režimima:

- 90/100/120 °C,
- 100/115/140 °C,
- 110/140/160 °C.

Konfiguracija puža je 1:1, a promjer sapnice je 5 mm.

Dobiveni ekstrudati (**Slika 12**) nakon sušenja na sobnoj temperaturi su samljeveni pomoću laboratorijskog mlina IKA MF10, nakon čega su pakirani u plastične vrećice sa zatvaračem i čuvani u rashladnoj vitrini na 4 °C do provođenja kemijskih analiza i određivanja reoloških svojstava.



Slika 11 Jednpužni laboratorijski ekstruder 19/20 DN, Brabender GmbH



Slika 12 Ekstrudat kukuruznog škroba

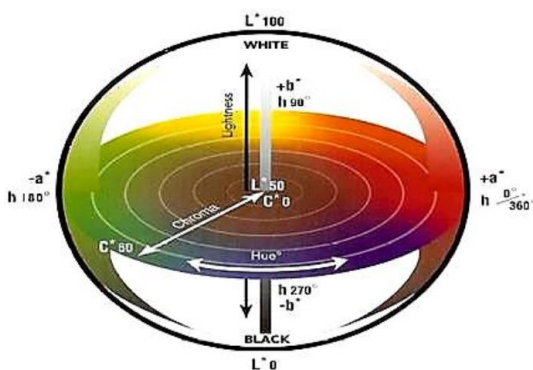
3.3.1. Određivanje boje ekstrudata

Kvantitativno mjerenje boja radi se pomoću tri koordinate koje definiraju sljedeća tri parametra boje:

- Ton,
- Svjetlina i
- Zasićenost (Milardović Ortolan, 2014.).

Ton je kvaliteta boje kojom se jedna boja razlikuje od druge, tj. predstavlja boju u užem smislu (npr. plava, zelena, itd.). Boje se dijele na kromatske ili prave boje (plava, zelena, itd.) i na akromatske boje ili neboje (bijela, siva, crna). Bojama koje imaju mali udio kromatske komponente, a bliže su akromatskoj osi daje se naziv poput plavo siva i zelenkasto bijela. Kada se stupanj svjetline kromatskih boja uspoređuje sa svjetlinom sive neboje to predstavlja drugi parametar boje. Svjetlina je razlika između svijetle i tamne boje. Posljednji parametar boje je zasićenost i predstavlja promjenu u kvaliteti boje, odnosno čistoći (Milardović Ortolan, 2014.).

Tri parametra boje odgovaraju trima koordinatama u CIE $L^*a^*b^*$ prostoru boja (**Slika 13**). U koordinatnom sustavu svjetlina je opisana koordinatom L^* , koja ima vrijednosti od 0 (za potpuno crno) do 100 (za potpuno bijelo). Os L^* je okomita na osi a^* i b^* koje predstavljaju ravninu „obojenih“ tonova. Akromatske boje nalaze se u ishodištu koordinatnog sustava, prema rubovima postaju zasićenije. Koordinata a^* označava raspon od zelene ($-a^*$) do crvene ($+a^*$), dok koordinata b^* označava raspon od plave ($-b^*$) do žute ($+b^*$) boje. Parametar ΔE predstavlja razliku između dvije boje u koordinatnom sustavu (Mihoci, 2015.; Milardović Ortolan, 2014.).



Slika 13 Odnos između CIE $L^*a^*b^*$ i CIE $L^*c^*h^*$ prostora boja (Milardović Ortolan, 2014.)

Boja nativnog i modificiranog kukuruznog škroba određena je kromametar Konica Minolta CR-400 (**Slika 14**) pomoću nastavka za praškaste materijale. Prethodno je provedena kalibracija uređaja pomoću kalibracijske pločice. Princip rada kromametra je taj da se definiranim izvorom svjetla osvijetli uzorak, a reflektirano svjetlo s uzorka se mjeri spektralno.



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

Mjerenjem se dobiju vrijednosti za prethodno spomenute tri koordinate (L^* , a^* i b^*) pomoću kojih se izračunavaju vrijednosti za h° , C i ΔE . Vrijednost h° predstavlja ton boje i računa se prema formuli **(1)** (Gonçalves i sur., 2007.):

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

Vrijednost C označava zasićenost i računa se prema formuli **(2)** (Gonçalves i sur., 2007.):

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2)$$

I najvažnije ΔE , kao ukupna promjena boje, koja se računa prema formuli **(3)** (Švec i sur., 2015.):

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

3.3.2. Određivanje kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti

Mljeveni nativni i modificirani škrobovi dodavani su u Erlenmeyerovu tikvicu s destiliranom vodom kako bi dobili suspenziju koncentracije 1,0 %. Suspenzija se zagrijavala 30 min u vodenoj kupelji s tresilicom pri temperaturama 65 °C, 75 °C i 85 °C, nakon čega je slijedilo hlađenje do sobne temperature. Ohlađeni želatinizirani škrob se vagao kako bi se dodala eventualno isparena voda te se uzorak dobro homogenizirao. Nakon homogenizacije gel je presipan u kivete i centrifugiran (**Slika 15**) tijekom pola sata pri 4000 o/min. Dobiveni supernatant je dekantiran u aluminijske posudice, a ostatak tekućine u kiveti je uklonjen filter papirom. Kivete u kojima je ostao gel su izvagane, a sušenjem supernatanta do konstantne mase pri 105 °C određena je suha tvar supernatanta - W_s . Za svaki pojedini uzorak provedena su dva mjerenja (Babić, 2007.).



Slika 15 Centrifuga IEC Centra-MP4R

Kapacitet bubrenja računat je prema formuli **(4)**:

$$KB = \frac{W_G}{W_{STG}} [g \text{ hidratiziranih molekula} / g \text{ suhe tvari}] \quad (4)$$

W_G – masa gela [g]

W_{STG} – masa suhe tvari u gelu [g]

Indeks topljivosti računat je prema formuli **(5)**:

$$IT = \left(\frac{W_s}{W_0} \right) * 100$$

W_s – udio suhe tvari u supernatantu (%)

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

3.3.3. Određivanje bistroće (prozirnosti) škrobnih pasti

Bistroća škrobnih pasti nativnog i modificiranog kukuruznog škroba određivana je metodom po Kerr-u i Cleveland-u (1959.). U prethodno izvagano kivetu dodaje se određena količina škroba i nadopunjuje destiliranom vodom do 20 g. Nakon toga, uzorak je vorteksiran i stavljen u vodenu kupelj s tresilicom na pola sata. Uzorku, koji se prethodno hladni na sobnu temperaturu kroz sat vremena, se očitava transmitacija (**Slika 16**) pri 650 nm uz destiliranu vodu kao slijepu probu. Za svaki uzorak provode se dva mjerenja (Ačkar, 2010.).



Slika 16 LLG-uniSPEC 2 Spectrophotometer

3.3.4. Određivanje reoloških svojstava paste škroba

Viskoznost škrobne paste je određena pomoću Brabenderovog mikro viskoamilografa. Brabenderov mikro viskoamilograf povezan je s računalom (**Slika 17**), kojim se upravljalo amilografom i vršila obrada rezultata. U posudu Brabenderovog mikro viskoamilografa napravljena je 7 % -tna suspenzija škroba u destiliranoj vodi. Unutar posude nalazi se mjerno tijelo koje se okretalo brzinom od 250 min^{-1} . Uzorci su bili podvrgnuti sljedećim temperaturnim promjenama:

1. Zagrijavanje od 30 do 92 °C, brzinom od 7,5 °C/min,
2. Izotermno na 92 °C kroz 15 min,
3. Hlađenje od 92 °C do 50 °C, brzinom hlađenja od 7,5 °C/min,
4. Izotermno na 50 °C kroz 15 min.

Provedenim mjerenjem škrobne paste dobivene želatinizacijom dobiveni su sljedeći podaci:

- Početna temperatura želatinizacije (°C),
- Maksimalna viskoznost (max vrijednost viskoznosti paste, izražena u Brabenderovim jedinicama (BU)),
- Vrijednost viskoznosti paste pri 92 °C (BU),
- Vrijednost viskoznosti paste nakon 15 min miješanja pri 92 °C (BU),
- Vrijednost viskoznosti paste pri 50 °C (BU),
- Vrijednost viskoznosti paste nakon 10 min miješanja pri 50 °C (stabilnost pri 50 °C (BU)),
- „Kidanje“ koje označava stabilnost paste tijekom miješanja pri 92 °C te se računa oduzimanjem vrijednosti viskoznosti nakon 15 min miješanja pri 92 °C od maksimalne viskoznosti,
- „Setback“ označava sklonost retrogradaciji, a računa se oduzimanjem vrijednosti viskoznosti pri 92 °C nakon 15 min miješanja od vrijednosti viskoznosti pri 50 °C (Ačkar, 2010.).



Slika 17 Brabenderov mikro visko-amilograf

4. REZULTATI

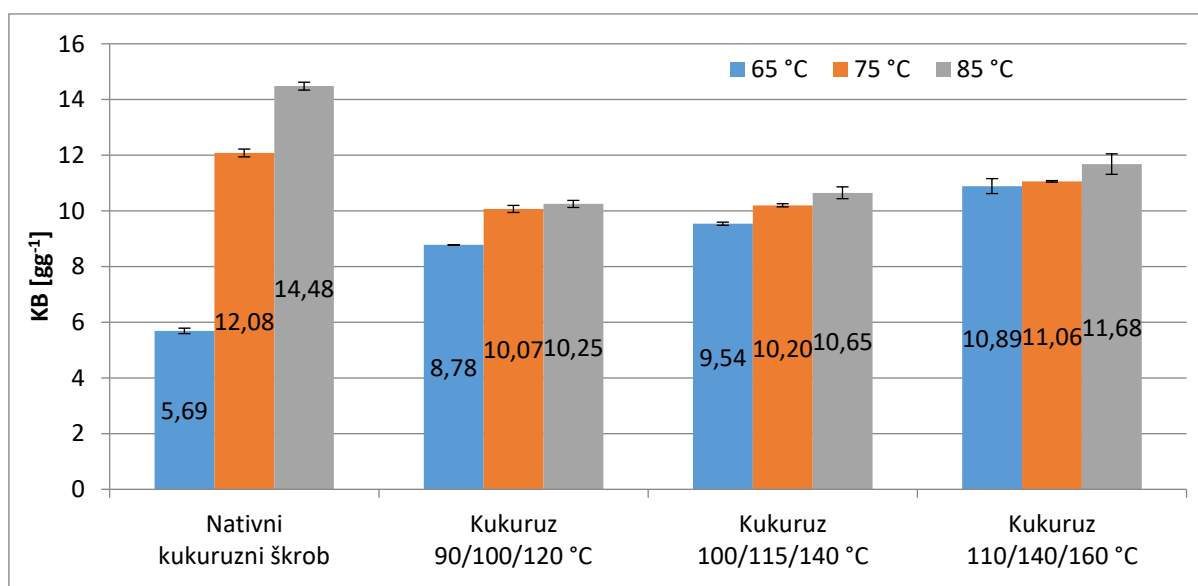
4.1. BOJA ŠKROBNOG EKSTRUDATA

Tablica 1 Vrijednosti dobivene ispitivanjem boje ekstrudata pomoću kolorimetra (Konica Minolta CR-400) u CIELab sustavu

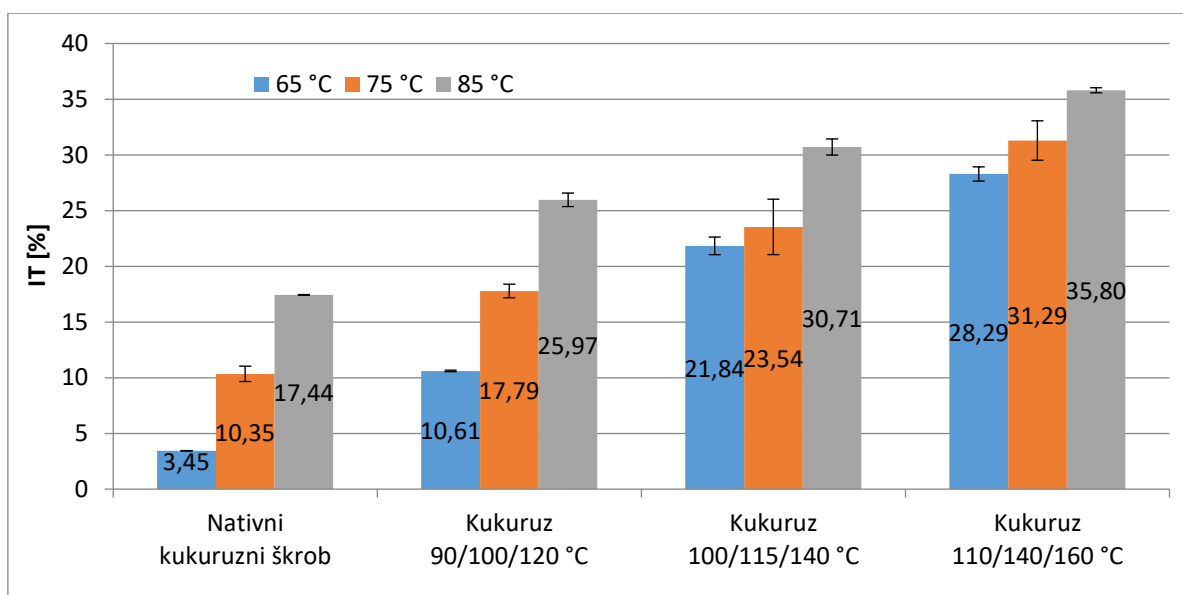
| Uzorak | L* | a* | b* | C | h° | ΔE |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------|
| Nativni kukuruzni škrob | 96,71 ± 0,01 ^d | -1,93 ± 0,02 ^c | 4,79 ± 0,01 ^a | 5,18 ± 0,01 ^a | 112,22 ± 0,05 ^d | |
| Kukuruz 90/100/120 °C | 88,85 ± 0,02 ^c | -1,96 ± 0,01 ^c | 9,26 ± 0,01 ^b | 9,46 ± 0,01 ^b | 101,76 ± 0,13 ^a | 9,04 |
| Kukuruz 100/115/140 °C | 87,66 ± 0,01 ^b | -2,83 ± 0,02 ^a | 9,96 ± 0,04 ^c | 10,31 ± 0,05 ^c | 105,13 ± 0,16 ^b | 10,46 |
| Kukuruz 110/140/160 °C | 86,87 ± 0,03 ^a | -2,69 ± 0,04 ^b | 10,28 ± 0,01 ^d | 10,66 ± 0,01 ^d | 105,37 ± 0,12 ^c | 11,29 |

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

4.2. KAPACITET BUBRENJA I INDEKS TOPLJIVOSTI ŠKROBA

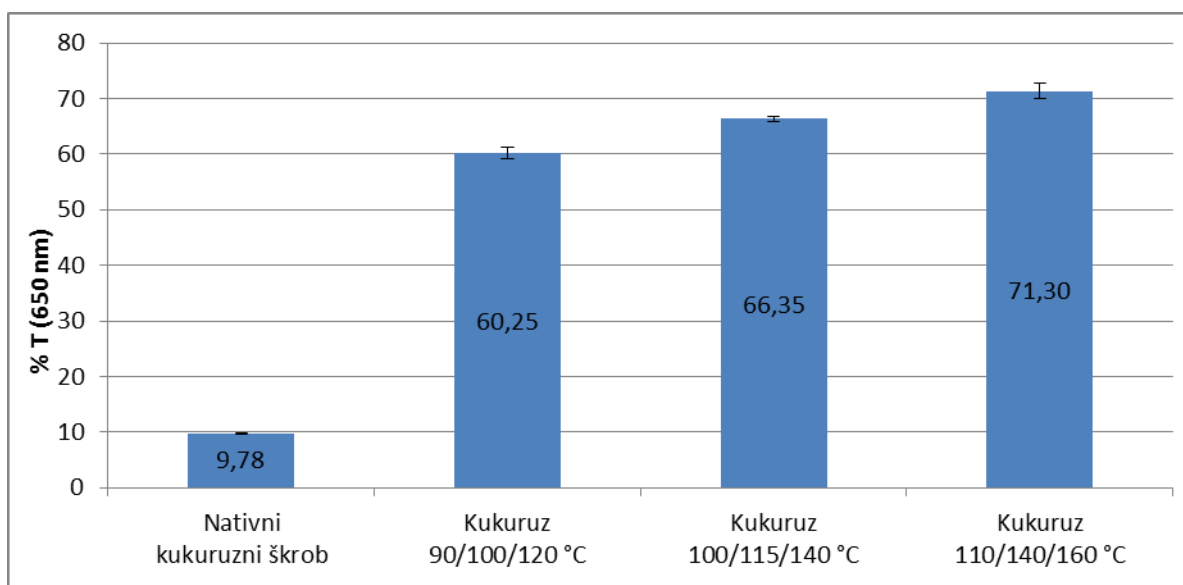


Slika 18 Vrijednosti kapaciteta bubrenja kukuruznog škroba pri različitim temperaturama



Slika 19 Vrijednosti indeksa topljivosti u vodi kukuruznog škroba pri različitim temperaturama

4.3. BISTROĆA (PROZIRNOST) ŠKROBNE PASTE



Slika 20 Vrijednosti bistroće (prozirnosti) pasti kukuruznog škroba

4.4. REOLOŠKA SVOJSTVA ŠKROBNE PASTE

Tablica 2 Vrijednosti reoloških svojstava kukuruznog škroba mjerenih Brabenderovim mirko visko-amilografom

| | Nativni kukuruzni škrob | Kukuruz 90/100/120 °C | Kukuruz 100/115/140 °C | Kukuruz 110/140/160 °C |
|---|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| temperatura početka želatinizacije [°C] | 72,70 ± 0,28 ^c | 65,15 ± 3,32 ^b | 30,40 ± 0,00 ^a | 30,50 ± 0,00 ^a |
| viskoznost vrha [BU] | 266,0 ± 1,41 ^c | 46,0 ± 4,24 ^b | 11,0 ± 1,41 ^a | 3,0 ± 4,24 ^a |
| viskoznost pri 92 °C [BU] | 247,5 ± 0,71 ^c | 26,0 ± 4,24 ^b | 4,5 ± 6,36 ^a | 0,0 ± 0,00 ^a |
| nakon miješanja na 92 °C [BU] | 159,0 ± 2,83 ^c | 46,0 ± 4,24 ^b | 3,5 ± 2,12 ^a | 2,5 ± 3,54 ^a |
| viskoznost pri 50 °C [BU] | 335,0 ± 1,41 ^c | 88,5 ± 4,95 ^b | 23,0 ± 4,24 ^a | 13,0 ± 18,38 ^a |
| nakon miješanja na 50 °C [BU] | 310,0 ± 11,31 ^c | 87,0 ± 4,24 ^b | 24,0 ± 4,24 ^a | 15,0 ± 21,21 ^a |
| kidanje [BU] | 107,0 ± 1,41 ^c | 0,0 ± 0,00 ^a | 7,5 ± 3,54 ^b | 0,5 ± 0,71 ^a |
| „setback“ [BU] | 176,0 ± 4,24 ^c | 42,5 ± 0,71 ^b | 19,5 ± 6,36 ^{a, b} | 10,5 ± 14,85 ^a |

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

5. RASPRAVA

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj fizikalne modifikacije škroba procesom ekstruzije pri različitim temperaturnim profilima na svojstva kukuruznog škroba.

U **Tablici 1** prikazani su rezultati ispitivanja boje nativnog i modificiranih škrobnih ekstrudata. Vrijednosti parametra L^* koji označava svjetlinu smanjile su se kod modificiranih škrobova u usporedbi s nativnim kukuruznim škrobom i to značajnije porastom temperature modifikacije. Tako L^* vrijednost za nativni škrob iznosi $96,71 \pm 0,01$, dok za škrob modificiran pri 110/140/160 °C iznosi $86,87 \pm 0,03$, što znači da povišenjem temperature ekstruzije dolazi do potamnjenja ekstrudata. Potamnjenje modificiranih ekstrudata je u skladu s rezultatima koje su dobili Taverna i sur. (2012.) te Jozinović (2015.). Parametar a^* opisuje domenu boje, ukoliko je vrijednost pozitivna u domeni je crvene boje, a ukoliko je vrijednost negativna u domeni je zelene boje. Vrijednosti svih ispitivanih uzoraka su negativne, pa prema tome uzorci su u domeni zelene boje. Ukoliko su vrijednosti parametra b^* pozitivne u domeni su žute boje, a ukoliko su negativne u domeni su plave boje. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su svi uzorci u domeni žute boje i da im vrijednosti rastu s porastom temperature ekstruzije. Parametar C označava zasićenost boje, tj. čistoću ili kvalitetu boje. Najmanju zasićenost i vrijednost od $5,18 \pm 0,01$ imao je nativni škrob, a porastom temperature ekstruzije povećavale su se vrijednosti parametra C tako da je uzorak modificiran pri 110/140/160 °C imao zasićenost $10,66 \pm 0,01$. Može se zaključiti da modificiranjem zasićenost boje raste. Ton boje označava se s h° a vrijednosti mu se kreću u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava) te natrag do 0° (Jozinović, 2015.). Prema vrijednostima uzorka nativnog škroba ton boje nalazi se između žute i zelene domene, modifikacijom se ta vrijednost smanjila. Porastom temperature ekstruzije h° postepeno raste, no ne postiže se vrijednost kao kod nativnog škroba. Ukupna promjena boje računa se prema formuli (3), a iz dobivenih rezultata vidljivo je da porastom temperature ekstruzije raste i ΔE .

Na **Slici 18** prikazani su rezultati kapaciteta bubrenja pri trima različitim temperaturama (65 °C, 75 °C i 85 °C). Najveće razlike u vrijednostima s obzirom na porast temperature kupelji vidljive su upravo kod nativnog škroba. Uzorci modificiranih škrobova u usporedbi s uzorkom nativnog škroba pokazuju porast kapaciteta bubrenja. Kod nativnog škroba vidljive su puno veće razlike u kapacitetu bubrenja s obzirom na temperaturu kojoj su podvrgnuti. Kapacitet bubrenja nativnog škroba pri temperaturi od 65 °C iznosi 5,69 g/g, a pri temperaturi od 85 °C iznosi 14,48 g/g. Kod modificiranih uzoraka te razlike su puno manje. Tako uzorak modificiran

pri 90/100/120 °C pri temperaturi od 65 °C imao je vrijednost kapaciteta bubrenja od 8,78 g/g, a pri 85 °C vrijednost mu je iznosila 10,25 g/g. Gledajući razliku kapaciteta bubrenja kod modificiranih škrobova vidljivo je da povišenjem temperature ekstruzije raste i razlika među kapacitetima bubrenja, no ona nije toliko izražena kao kod nativnog škroba. Maksimalna viskoznost škrobne paste indikator je sposobnosti bubrenja škrobnih granula prije njihove razgradnje. Što je kapacitet bubrenja veći manja je otpornost granula na razgradnju, zbog toga dolazi do značajnog smanjenja viskoznosti nakon postizanja maksimalne viskoznosti (Singh i sur., 2007.).

Na **Slici 19** prikazani su dobiveni rezultati za indeks topljivosti u vodi. Kada se vrijednosti nativnog škroba usporede s vrijednostima modificiranih škrobova vidljivo je da je došlo do porasta vrijednosti indeksa topljivosti u vodi. Indeks topljivosti u vodi nativnog uzorka iznosio je 3,45 %, dok je kod uzorka modificiranog pri 110/140/160 °C iznosio 28,29 %. Gledajući rezultate za nativni škrob vidljivo je da se povišenjem temperature kupelji povećava i postotak indeksa topljivosti u vodi. Tako je pri 65 °C vrijednost indeksa topljivosti bila 3,45 % dok je pri 85 °C vrijednost iznosila 17,44 %. Isto tako vrijedi i za modificirane uzorke tj. da se povišenjem temperature kupelji povećava i indeks topljivosti u vodi. Djelovanjem visoke temperature i sila smicanja tijekom ekstruzije na strukturu škrobnih granula, one sve više depolimeriziraju i degradiraju (Filli i sur., 2013.). Otapanjem kristalnog područja škrobne granule molekule se raspadaju što dovodi do povećanja topljivosti (Ozcan i Jackson, 2005.).

Rezultati prozirnosti paste mjereni pri 650 nm prikazani su na **Slici 20**. Uzorak nativnog škroba imao je vrlo nizak postotak prozirnosti od 9,78 %. Usporedno tome modificirani uzorci imali su puno veće vrijednosti za prozirnost. Gledajući modificirane uzorke međusobno vidljivo je da povećanjem temperature ekstruzije dolazi do povećanja prozirnosti škroba. Bistroća kukuruznog škroba modificiranog pri 90/100/120 °C iznosila je 60,25 %, a onog pri 110/140/160 °C iznosila je 71,30 %. Promatranjem djelovanja svjetlosnog snopa na vodenu suspenziju nativnog škroba svjetlost se raspršuje na površini granula pa granule izgledaju bijele i neprozirne. Mala bistroća paste nativnog škroba rezultat je gusto složene strukture granula. Želatinizacijom granule škroba bubre i disociraju te propuštaju više svjetla, odnosno bistroća im raste (Craig i sur., 1989.).

U **Tablici 2** prikazani su rezultati dobiveni ispitivanjem reoloških svojstava uzoraka. Reološka svojstva su refleksija promjena koje se odvijaju u granulama tijekom želatinizacije u procesu

ekstruzije (Filli i sur., 2013.). Temperatura početka želatinizacije nativnog uzorka bila je veća u odnosu na modificirane škrobove. Porastom temperature ekstruzije početna temperatura želatinizacije uvelike se smanjila. Primjerice, temperatura početka želatinizacije nativnog uzorka iznosila je $72,70 \pm 0,28$ °C, dok kod uzorka kukuruznog škroba modificiranog pri 110/140/160 °C ona je iznosila $30,50 \pm 0,00$ °C. Stoga se može zaključiti da ekstruzija dovodi do smanjenja početne temperature želatinizacije.

Viskoznost vrha se smanjila uspoređujući nativni uzorak s modificiranim uzorcima i to proporcionalno s povišenjem temperature ekstruzije. Isti trend je zabilježen i kod vrijednosti za viskoznost pri 92 °C, s time da kod uzorka modificiranog pri 110/140/160 °C ta je vrijednost jednaka $0,0 \pm 0,00$ BU, odnosno uzorak je želatinizirao u potpunosti. Do istih rezultata došli su Jozinović i sur. (2012.) u istraživanju utjecaja parametara ekstruzije na svojstva kukuruznih ekstrudata. Škrobne granule ekstrudiranog kukuruznog škroba su djelomično oštećene te stvaraju slabe gelove, prema tome nastale škrobne paste imaju nižu viskoznost od pasti nativnih uzoraka (Dokić i sur., 2009.). Niža viskoznost ekstrudiranih škrobova rezultat je degradacije molekula tijekom ekstruzije (Ozcan i Jackson, 2005.). Nakon miješanja na 92 °C trend smanjenja viskoznosti i dalje se nastavlja. Kod uzoraka modificiranih pri temperaturnom rasponu 90/100/120 °C i 110/140/160 °C došlo je do povećanja viskoznosti u odnosu na viskoznost pri 92 °C.

Hlađenjem paste na 50 °C došlo je do povećanja viskoznosti nativnog i modificiranih uzoraka. Povišenje viskoznosti tijekom hlađenja rezultat je retrogradacije škroba. Viskoznost nativnog škroba pri 50 °C je veća u odnosu na modificirane škrobove, što je u skladu s rezultatima drugih istraživanja (Jozinović i sur., 2012.). Nakon miješanja na 50 °C viskoznost se kod nativnog škroba i škroba modificiranog pri najnižem temperaturnom profilu smanjila, dok se kod preostala dva modificirana uzorka povećala u odnosu na viskoznost pri 50°C.

Vrijednost „kidanja“ jednaka je razlici vrijednosti viskoznosti vrha i vrijednosti viskoznosti nakon miješanja pri 92 °C. Označava stabilnost škrobne paste tijekom miješanja pri visokim temperaturama (Ačkar, 2010.). Vrijednost kidanja nativnog uzorka iznosila je $107,0 \pm 1,14$ BU, dok je kod uzorka modificiranog pri 90/100/120 °C vrijednost bila jednaka $0,0 \pm 0,00$ BU. Kod uzorka modificiranog pri 100/115/140 °C vrijednost kidanja je iznosila $7,5 \pm 3,54$ BU, a kod uzorka modificiranog na najvišim temperaturama $0,5 \pm 0,71$ BU. Prema tome modificirani uzorci su stabilniji pri miješanju na visokim temperaturama u odnosu na nativni škrob.

„Setback“ se izračunava oduzimanjem vrijednosti viskoznosti nakon miješanja pri 92 °C od vrijednosti viskoznosti pri 50 °C i označava sklonost škrobne paste retrogradaciji. Najveća vrijednost dobivena je kod nativnog uzorka i zatim se smanjivala porastom temperature ekstruzije. U istraživanju koje su provodili Zeng i sur. (2011.) također je došlo do smanjenja vrijednosti kidanja i setback-a.

Smanjenjem temperature ekstruzije povećava se viskoznost, no osim temperature na povećanje viskoznosti utječu i različiti sastojci prisutni u pasti. Nabrekle granule i njihovi fragmenti te koloidno dispergirani i otopljeni škrob imaju tendenciju prijelaza iz stanja više energije u stanje niže energije (Singh i sur., 2007.).

6. ZAKLJUČCI

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

1. Modifikacijom nativnog škroba djelovanjem različitih temperaturnih profila u procesu ekstruzije došlo je do potamnjenja ekstrudata, povećanja zasićenosti boje i ukupne promjene boje, s povećanjem intenziteta zelene i žute boje.
2. Proporcionalan rast kapaciteta bubrenja s povišenjem temperature kupelji zabilježen je i kod nativnog i modificiranih uzoraka kukuruznog škroba.
3. Porast indeksa topljivosti u vodi utvrđen je kod svih uzoraka s povišenjem temperature kupelji.
4. Bistroća škrobnih pasti rasla je s povišenjem temperaturnog profila ekstruzije.
5. Ekstruzija je uvelike utjecala na reološka svojstva škroba. Kod modificiranih škrobova u usporedbi s nativnim škrobom došlo je do sniženja početne temperature želatinizacije i smanjenja viskoznosti s povišenjem temperaturnog profila ekstruzije. Pri višim temperaturama škrobne paste su stabilnije, a time se sklonost retrogradaciji smanjila.

7. LITERATURA

- Ačkar Đ: Izoliranje, modificiranje i karakteriziranje škroba pšenice. Doktorski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- 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.
- Bornet F: Technological treatments of cereals. Repercussions on the physiological properties of starch. *Carbohydrate Polymers*, 21:195-203, 1993.
- Camire ME, Camire A, Krumhar K: Chemical and nutritional changes in foods during extrusion, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 29:1, 35-57, 1990.
- Chiang BY i Johnson JA: Gelatinization of starch in extruded products [Wheat flour]. *Cereal Chemistry (USA)*, 1977.
- Craig SAS, Maningat CC, Seib PA, Hosney RC: Starch Paste Clarity. *American Association of Cereal Chemists*, 66: 173-182, 1989.
- Dokić LJP, Bodroža-Solarov MI, Hadnađev MS, Nikolić IR: Properties of extruded snacks supplemented with amaranth grain grits. *Bibliid* 40, 17- 24, 2009.
- Eliasson AC: Starch in Food: Structure, function and applications. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2004.
- Filli KB, Nkama I, Jideani VA: The Effect of Extrusion Conditions on the Physical and Functional Properties of Millet – Bambara Groundnut Based Fura. *American Journal of Food Science and Technology*, 1: 87-101, 2013.
- Gonçalves B, Silva A, Moutinho-Pereira J, Bacelar E, Rosa E, Meyer A: Effect of ripeness and postharvest storage on the evolution of colour and anthocyanins in cherries (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 103: 976-984, 2007.
- Haghighy G i Schoenlechner R: Physically modified starches: A review. *Journal of Agricultural, Food, and Environmental Sciences*, 9: 27-29, 2011.
- Jayakody L i Hoover R: Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins – A review. *Elsevier*, 74: 691-703, 2008.
- Jobling S: Improving starch for food and industrial applications. Elsevier, 2003.
- Jozinović A, Šubarić D, Ačkar Đ, Babić J, Planinić M, Pavoković M, Blažić M: Effect of screw configuration, moisture content and particle size of corn grits on properties of extrudates. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 4: 95-101, 2012.

- Jozinović A: Svojstva kukuruznih snack proizvoda obogaćenih s nusproizvodima prehrambene industrije. Disertacija. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
- Lovrić T: Procesi u prehrambenoj industriji. Hinus, Zagreb, 2003.
- Ozcan S i Jackson DS: Functionality Behavior of Raw and Extruded Corn Starch Mixtures. American Association of Cereal Chemists, 82: 223-227, 2005.
- Mason WR i Hosney RC: Factors Affecting the Viscosity of Extrusion- Cooked Wheat Starch. Cereal Chemistry, 63(5): 436-441, 1986.
- Mihoci M: Spektrofotometrijsko određivanje boje. Kemija u industriji, 64: 683-685, 2015.
- Milardović Ortolan S: Utjecaj biološke osnove, optičkih svojstava i debljine gradivnih i fiksacijskih materijala na boju nadomjeska od litij-disilikatne staklokeramike. Doktorski rad. Stomatološki fakultet, Zagreb, 2014.
- 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.
- Satin M: Functional Properties of Starches. FAO Agricultural and Food Engineering Technologies Service, 1998.
- 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.
- Švec I, Hrušková M, Vítová M, Sekerová H: Colour evaluation of different pasta samples. Czech Journal of Food Sciences, 26: 421–427, 2008.
- 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.
- Tharanathan RN: Starch—value addition by modification. Critical reviews. U Food science and nutrition, 45:5, 371-384, 2005.

Thymi S, Krokida M, Pappa A, Maroulis Z: Structural properties of extruded corn starch. *Journal of Food Engineering*, 68: 519-526, 2004.

Wolf B: Polysaccharide functionality through extrusion processing. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15: 50-54, 2009.

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, 2011.

Zhang X, Chen Y, Zhang R, Zhong Y, Luo Y, Xu S, Liu J, Xue J, Guo D: Effects of extrusion treatment on physicochemical properties and *in vitro* digestion of pregelatinized high amylose maize flour. *Journal of Cereal Science*, 2016.

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.