

Svojstva kukuruznih snack proizvoda obogaćenih s nusproizvodima prehrambene industrije

Jozinović, Antun

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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:109:103131>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-28**

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**

Antun Jozinović

**SVOJSTVA KUKURUZNIH SNACK PROIZVODA
OBOGAĆENIH S NUSPROIZVODIMA PREHRAMBENE
INDUSTRIJE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Osijek, svibanj, 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska
UDK: 664.696.2(043.3)

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Znanstvena grana: Inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 16. prosinca 2014.
Mentor: prof. dr. sc. *Drago Šubarić*
Komentor: doc. dr. sc. *Đurđica Ačkar*

SVOJSTVA KUKURUZHNIH SNACK PROIZVODA OBOGAĆENIH S NUSPROIZVODIMA PREHRAMBENE INDUSTRIJE

Antun Jozinović, 46/D

Sažetak: Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi mogućnost primjene nusproizvoda prehrambene industrije (pivski trop, izluženi repini rezanci i trop jabuke), u udjelima 5, 10 i 15 %, u proizvodnji kukuruznih snack proizvoda, odnosno aditiva u proizvodnji pekarskih proizvoda. Istraživanje je obuhvatilo određivanje fizikalnih, reoloških i kemijskih svojstava neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka te senzorskih svojstava odabranih snack proizvoda. Dobiveni rezultati pokazuju kako se dodatkom nusproizvoda smanjio ekspanzijski omjer i lomljivost, a povećala tvrdoća i nasipna masa ekstrudata. Dodatak nusproizvoda i postupak ekstruzije imali su značajan utjecaj na promjenu boje i osnovni kemijski sastav. Nadalje, *viskoznost vrha* te *topla* i *hladna viskoznost* smanjene su dodatkom nusproizvoda i postupkom ekstruzije. Ekstruzijom se značajno povećao indeks apsorpcije i indeks topljivosti u vodi te stupanj oštećenosti škroba. Dodatkom nusproizvoda značajno se povećao udio netopljivih i topljivih vlakana. Ekstruzija je uzrokovala smanjenje udjela netopljivih vlakana i rezistentnog škroba, a povećanje udjela topljivih vlakana i nerezistentnog škroba. Udio ukupnih polifenola smanjio se, a antioksidativna aktivnost kod većine uzoraka povećala se nakon provedenog procesa ekstruzije. Veći udjeli akrilamida i hidroksimetilfurfurala utvrđeni su kod bolje ekspandiranih uzoraka te ekstrudata s većim udjelom nusproizvoda. Prihvatljivu senzorsku ocjenu dobili su svi uzorci s pivskim tropom i repinim rezancima (uz dodatak 1 % pektina) te uzorci s 5 i 10 % tropa jabuke.

Ključne riječi: ekstruzija, nusproizvodi, fizikalna i kemijska svojstva, akrilamid, hidroksimetilfurfural

Rad sadrži: 167 stranica
51 sliku
38 tablica
3 priloga
271 literaturnu referencu

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|--|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Verica Dragović-Uzelac</i> | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. <i>Drago Šubarić</i> | član-mentor |
| 3. doc. dr. sc. <i>Đurđica Ačkar</i> | član-komentor |
| 4. doc. dr. sc. <i>Tomaž Požrl</i> | član |
| 5. izv. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | član |
| 6. izv. prof. dr. sc. <i>Marko Jukić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 15. svibnja 2015.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Rektoratu sveučilišta u Osijeku i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, te u **elektroničkom (pdf format) obliku u** Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek i Repozitoriju Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

DOCTORAL THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Postgraduate University Study-Food Engineering
Department of Food Technologies
Subdepartment of Carbohydrates Technology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia
UDC: 664.696.2(043.3)

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. III. held on December 16, 2014.

Mentor: *Drago Šubarić*, PhD, prof.

Co-mentor: *Đurđica Ačkar*, PhD, assistant prof.

PROPERTIES OF CORN SNACK PRODUCTS ENRICHED WITH FOOD INDUSTRY BY-PRODUCTS

Antun Jozinović, 46/D

Summary: The aim of this study was to investigate the possibility of using food industry by-products (brewer's spent grain, sugar beet pulp and apple pomace), in proportions of 5, 10 and 15%, in production of corn snack products or additives in production of bakery products. The research included determination of physical, rheological and chemical properties of non-extruded and extruded samples, and sensory properties of selected snack products. The obtained results show that the addition of by-products decreased expansion ratio and fracturability, and increased hardness and bulk density of extrudates. By-products addition and extrusion process had a significant effect on color change and basic chemical composition. Furthermore, *peak*, *hot* and *cold viscosities* decreased with addition of by-products and after extrusion process. Extrusion significantly increased water absorption and water solubility index, and starch damage. With addition of by-products content of insoluble and soluble dietary fiber significantly increased. Extrusion caused a reduction of insoluble fiber and resistant starch content, and increase of soluble fiber and non-resistant starch content. Total phenolic content decreased, and antioxidant activity in most of samples increased after extrusion process. Higher contents of acrylamide and hydroxymethylfurfural were found in samples with better expansion, and extrudates with higher content of by-products. Acceptable scores in sensory evaluation received all samples with brewer's spent grain and sugar beet pulp (with addition of 1% pectin), and samples with 5 and 10% of apple pomace.

Key words: extrusion, by-products, physical and chemical properties, acrylamide, hydroxymethylfurfural

Thesis contains: 167 pages
51 figures
38 tables
3 supplements
271 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. <i>Verica Dragović-Uzelac</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, prof. | mentor |
| 3. <i>Đurđica Ačkar</i> , PhD, assistant prof. | co-mentor |
| 4. <i>Tomaž Požrl</i> , PhD, assistant prof. | member |
| 5. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, associate prof. | member |
| 6. <i>Marko Jukić</i> , PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: May 15, 2015.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek; University of Osijek, President's office and in National and University Library in Zagreb; and as **electronic (pdf format) version in** City and University Library of Osijek and Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom broj 1321.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. EKSTRUZIJA	5
2.1.1. Povijesni razvoj ekstruzije	6
2.1.2. Prednosti ekstruzije i njena primjena u prehrambenoj industriji	7
2.2. PODJELA EKSTRUDERA	9
2.2.1. Podjela ekstrudera prema termodinamičkim uvjetima rada.....	9
2.2.2. Podjela ekstrudera prema načinu stvaranja tlaka	9
2.2.2.1 Klipni ekstruderi.....	10
2.2.2.2 Pužni (vijčani) ekstruderi	10
2.2.3. Podjela ekstrudera prema veličini smicanja.....	13
2.3. PRINCIP RADA EKSTRUDERA	14
2.4. KEMIJSKE I NUTRITIVNE PROMJENE U HRANI TIJEKOM PROCESA EKSTRUZIJE	17
2.4.1. Škrob.....	19
2.4.2. Prehrambena vlakna	21
2.4.3. Proteini	22
2.4.4. Lipidi.....	23
2.4.5. Mineralne tvari.....	25
2.4.6. Vitamini	26
2.4.7. Sekundarni biljni metaboliti (fitokemikalije)	28
2.4.8. Tvari arome	29
2.4.9. Toksini.....	30
2.4.10. Hidroksimetilfurfural (HMF) i akrilamid.....	31
2.5. SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH PROIZVODA	41
2.5.1. Kukuruz (<i>Zea mays</i> L.).....	43
2.5.2. Nusproizvodi prehrambene industrije	45
2.5.2.1 Pivski trop.....	46
2.5.2.2 Izluženi repini rezanci	47
2.5.2.3 Trop jabuke	48
2.5.3. Pektini	49
3. EKSPERIMENTALNI DIO	51
3.1. ZADATAK	52
3.2. MATERIJALI	54
3.3. METODE	54
3.3.1. Priprema sirovina i zamjesa za ekstruziju.....	54
3.3.2. Ekstruzija.....	55
3.3.3. Određivanje fizikalnih svojstava.....	56
3.3.3.1 Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO).....	56

3.3.3.2	Nasipna masa ekstrudata (BD)	56
3.3.3.3	Tekstura (tvrdoća i lomljivost) ekstrudata	56
3.3.3.4	Boja zamjesa i ekstrudata	57
3.3.3.5	Indeks apsorpcije vode (WAI) i indeks topljivosti u vodi (WSI)	58
3.3.3.6	Određivanje viskoznosti brašna Brabenderovim viskografom	58
3.3.4.	Određivanje kemijskih svojstava	60
3.3.4.1	Određivanje udjela suhe tvari (ISO 6540).....	60
3.3.4.2	Određivanje udjela pepela (ISO 5984)	60
3.3.4.3	Određivanje udjela masti (ISO 6492).....	61
3.3.4.4	Određivanje udjela proteina (ISO 5983-2).....	62
3.3.4.5	Određivanje udjela sirove ugljikohidratne frakcije.....	63
3.3.4.6	Određivanje ukupnih, topljivih i netopljivih vlakana (AOAC 991.43)	63
3.3.4.7	Određivanje udjela rezistentnog škroba (AOAC 2002.02)	66
3.3.4.8	Određivanje stupnja oštećenosti škroba (AACC 76-31.01)	67
3.3.4.9	Određivanje udjela ukupnih polifenola Folin-Ciocalteuovom metodom	68
3.3.4.10	Određivanje antioksidativne aktivnosti DPPH metodom.....	68
3.3.4.11	Određivanje akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a).....	69
3.3.5.	Određivanje senzorskih svojstava	72
3.3.6.	Statistička obrada podataka.....	72
4.	REZULTATI	73
4.1.	FIZIKALNA SVOJSTVA	74
4.1.1.	Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO).....	74
4.1.2.	Nasipna masa ekstrudata (BD).....	75
4.1.3.	Tekstura (tvrdoća i lomljivost) ekstrudata	77
4.1.4.	Boja zamjesa i ekstrudata	80
4.1.5.	Indeks apsorpcije (WAI) i indeks topljivosti u vodi (WSI).....	85
4.1.6.	Reološka svojstva zamjesa i ekstrudata	88
4.2.	KEMIJSKA SVOJSTVA	93
4.2.1.	Osnovni kemijski sastav (udio suhe tvari, proteina, masti, pepela i sirovih ugljikohidrata)	93
4.2.2.	Udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih vlakana (NV).....	99
4.2.3.	Udio rezistentnog (RS), nerezistentnog (NRS) i ukupnog škroba (TS)	103
4.2.4.	Stupanj oštećenosti škroba (DS)	106
4.2.5.	Udio ukupnih polifenola (TPC) i antioksidativna aktivnost.....	108
4.2.6.	Udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a)	111
4.3.	SENZORSKA SVOJSTVA	115
5.	RASPRAVA.....	116
5.1.	FIZIKALNA SVOJSTVA.....	117
5.1.1.	Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO).....	117
5.1.2.	Nasipna masa ekstrudata (BD).....	119
5.1.3.	Tekstura (tvrdoća i lomljivost) ekstrudata	120
5.1.4.	Boja zamjesa i ekstrudata.....	121

5.1.5. Indeks apsorpcije (WAI) i indeks topljivosti u vodi (WSI).....	125
5.1.6. Reološka svojstva zamjesa i ekstrudata	126
5.2. KEMIJSKA SVOJSTVA	129
5.2.1. Osnovni kemijski sastav (udio suhe tvari, proteina, masti, pepela i sirovih ugljikohidrata) ..	129
5.2.2. Udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih vlakana (NV).....	130
5.2.3. Udio rezistentnog (RS), nerezistentnog (NRS) i ukupnog škroba (TS)	132
5.2.4. Stupanj oštećenosti škroba (DS)	134
5.2.5. Udio ukupnih polifenola (TPC) i antioksidativna aktivnost.....	134
5.2.6. Udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a)	136
5.3. SENZORSKA SVOJSTVA	139
6. ZAKLJUČCI.....	141
7. LITERATURA	145
8. PRILOZI.....	164

Popis oznaka, kratica i simbola

AA	akrilamid
ABTS	2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-sulfonska kiselina)
AMG	amiloglukozidaza
ANOVA	analiza varijance (engl. <i>analysis of variance</i>)
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
APCI	kemijska ionizacija pod atmosferskim tlakom (engl. <i>chemical ionization under atmospheric pressure</i>)
BD	nasipna masa (engl. <i>bulk density</i>)
BU	Brabenderove jedinice (engl. <i>Brabender Units</i>)
C	zasićenost boje (engl. <i>Chroma</i>)
CE	energija kolizije (engl. <i>collision potential</i>)
CEP	ulazni potencijal kolizijske ćelije (engl. <i>collision cell entrance potential</i>)
CMF	5-klormetilfurfural
CXP	napon u izlaznom dijelu kolizijske ćelije (engl. <i>collision cell exit potential</i>)
DP	potencijal deklasterizacije (engl. <i>declustering potential</i>)
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
DS	stupanj oštećenosti škroba
EC	Europska komisija (engl. <i>European Commission</i>)
EFSA	Europska agencija za sigurnost hrane (engl. <i>European Food Safety Authority</i>)
EO	ekspanzijski omjer
EP	napon fokusirajućeg kvadropola (engl. <i>entrance potential</i>)
ESI	ionizacija elektroraspršenjem (engl. <i>electrospray ionization</i>)
FP	napon fokusiranja (engl. <i>focusing potential</i>)
GAE	ekvivalenti galne kiseline (engl. <i>gallic acid equivalents</i>)
GC	plinska kromatografija (engl. <i>gas chromatography</i>)
GOPOD	glukoza oksidaza-peroksidaza-aminoantipirin reagens
h°	ton boje (engl. <i>hue angle</i>)
HMF	hidroksimetilfurfural
HPLC	visoko djelotvorna/tlačna tekućinska kromatografija (engl. <i>high performance/pressure liquid chromatography</i>)
HTST	visoka temperatura kratko vrijeme (engl. <i>High Temperature Short Time</i>)

IARC	Međunarodna agencija za istraživanje raka (engl. <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
ISO	International Standard Organisation
L*, a*, b*	parametri CIELab sustava za boje
LOD	limit detekcije
LSD	test najmanje značajne razlike (engl. <i>least significant difference</i>)
MES	2- <i>N</i> -morfolino-etansulfonska kiselina
MRM	višestruko praćenje reakcija (engl. <i>multiple reaction monitoring</i>)
MS	masena spektrometrija
MTHF	5-metiltetrahidrofolna kiselina
NaHCO ₃	natrijev hidrogenkarbonat
NH ₄ HCO ₃	amonijev hidrogenkarbonat
NN	Narodne novine (službeno glasilo RH)
NRS	nerezistentni škrob
NV	netopljiva prehrambena vlakna
PVDF	polivinil difluorid
RS	rezistentni škrob
RTE	spremno za konzumiranje (engl. <i>ready-to-eat</i>)
SIM	praćenje odabranih iona (engl. <i>selected-ion monitoring</i>)
SME	specifična mehanička energija
SMF	5-sulfoksimetilfurfural
SNFA	Švedska agencija za hranu (engl. <i>Swedish National Food Administration</i>)
TI	tripsin-inhibitor
TPC	ukupni polifenoli
TRIS	tris-hidroksimetil-aminometan
TS	ukupni škrob
TV	topljiva prehrambena vlakna
UV	ukupna prehrambena vlakna
UV	ultraljubičasto (engl. <i>ultraviolet</i>)
w _A	udio pepela
WAI	indeks apsorpcije vode (engl. <i>water absorption index</i>)

w_M	udio masti
w_N	udio dušika
w_P	udio proteina
$w_{s. tv.}$	udio suhe tvari
WSI	indeks topljivosti u vodi (engl. <i>water solubility index</i>)
w_U	udio sirovih ugljikohidrata
ΔE	ukupna promjena boje

1. UVOD

Proces ekstruzije se zbog svoje višestruke primjene i energetske učinkovitosti razvio u jedan od najznačajnijih jediničnih procesa u proizvodnji hrane. Ovim se postupkom proizvodi veliki broj proizvoda (snack proizvodi, tjestenina, teksturirani proteini, hrana za kućne ljubimce, polietilenski filmovi, plastična ambalaža, cijevi, kablovi,...), a koristi se i u svrhu modificiranja svojstava različitih sirovina, najčešće brašna za keksarstvo i pekarsku industriju te modificiranje škroba. Suvremeni uređaji za ekstruziju (ekstruderi), koji omogućavaju postupak kuhanja pod visokim tlakom, pripadaju u grupu HTST (engl. *High Temperature Short Time*) uređaja. Ovo je posebno značajno za osjetljive sastojke hrane (proteini, aminokiseline, vitamini,...), jer primjena visoke temperature u kratkom vremenu neće tako značajno uzrokovati neželjene promjene i gubitak ovih vrijednih sastojaka (Móscicki, 2011.). Proces ekstruzije uključuje više različitih procesa, kao što su: miješanje, oblikovanje, homogenizacija, želatinizacija, kuhanje, sterilizacija, molekularna dezintegracija, ekspanzijsko sušenje,... (Lovrić, 2003.). Najčešće korištene sirovine za proizvodnju ekstrudiranih proizvoda su sirovine bogate škrobom i proteinima, kao što su kukuruzna i pšenična krupica te sojini proteini i proteini sirutke, a u posljednje vrijeme koriste se i brašna drugih žitarica i pseudožitarica s ciljem povećanja nutritivne vrijednosti ovih proizvoda.

Kako je u novije vrijeme značajno porasla svijest potrošača o važnosti pravilne prehrane, a s tim i potražnja za tzv. funkcionalnim proizvodima, izazov u prehrambenoj industriji, pa tako i ekstruziji, postala je proizvodnja proizvoda s povećanom nutritivnom vrijednošću, obogaćenih vlaknima, rezistentnim škrobom, antioksidativnim tvarima, vitaminima i sl. Stoga je u zadnjih desetak godina porastao trend obogaćivanja ekstrudiranih proizvoda različitim sirovinama, kao što su primjena različitih vrsta žitarica, leguminoza te dehidratiranog voća i povrća. Istraživanje vezano uz dodavanje voća i povrća u ekstrudirane snack proizvode započelo je tijekom 1980-tih godina, uz prvi objavljeni rad autora Maga i Kim (1989.). Znanstvenici su od tada nastavili s istraživanjima vezanim uz dodatke paste, praha, pulpe, kore i sjemenki voća i povrća u ekstrudirane proizvode (Kumar i sur., 2010.; Upadhyay i sur., 2010.; Altan i sur., 2008.a, 2008.b; Yağcı i Göğüş, 2008.; Camire i sur., 2007.).

Upotreba nusproizvoda industrije voća i povrća postala je rastući trend u prehrambenoj industriji. Jedan od motiva je povećanje prehrambene vrijednosti proizvoda i iskorištenje nusproizvoda, a time i smanjenje otpada (Yağcı i Göğüş, 2010.). Vezano uz to u posljednje vrijeme provedena su različita istraživanja u pogledu primjene ovih jeftinih i nutritivno vrijednih sirovina (Altan i sur., 2008.b; 2009.; Stojceska i sur., 2008.a, 2008.b; 2009; Yağcı i Göğüş, 2008.; Upadhyay i sur., 2010.; Karkle i sur., 2012.; Bisharat i sur., 2013.).

Tijekom prerade jabuka, šećerne repe te proizvodnje piva zaostaje značajna količina nusproizvoda, koji se zbog svog sastava i tehnoloških svojstava mogu vrlo uspješno koristiti u proizvodnji hrane. Trop jabuke, pivski trop i izluženi repini rezanci prvenstveno su dobar

izvor prehrambenih vlakana, ali i drugi sastojci, kao što su polifenoli, vitamini i minerali daju ovim sirovinama značajnu nutritivnu vrijednost. S druge strane, sve tri sirovine u najvećoj se mjeri koriste kao stočna hrana, a budući da su dostupne u velikoj količini, predstavljaju jeftinu i lako dostupnu sirovinu.

Stoga je cilj ovoga istraživanja bio utvrditi mogućnost primjene izluženih repinih rezanaca, tropa jabuke i tropa iz proizvodnje piva u proizvodnji snack proizvoda, odnosno aditiva u proizvodnji pekarskih proizvoda. Kao osnovna sirovina korištena je kukuruzna krupica u koju su dodavani navedeni nusproizvodi u udjelima 5 %, 10 % i 15 % (s. tv.). Osim toga, budući da povećani udjeli vlakana i proteina u sirovinama smanjuju ekspanziju ekstrudata (Ainsworth i sur., 2007.; Brnčić i sur., 2008.; Stojceska i sur., 2010.; Veronica i sur., 2006.) jedan dio istraživanja bio je fokusiran na rješenje ovoga problema, što je uključilo primjenu pektina u udjelima 0,5 % i 1 % (s. tv.) u proizvodnji ekstrudata s dodatkom pivskog tropa i repinih rezanaca. Kako jabuka sadrži 11 – 22 % pektina u suhoj tvari (Gullón i sur., 2007.; Nawirska i Kwaśniewska, 2005.), pektin se nije koristio kod primjene tropa jabuke.

Budući da se radi o složenim sustavima i zahvaljujući istodobnom djelovanju visokog tlaka, smicanja i visoke temperature, u ekstrudiranoj hrani (bilo da se radi o gotovom proizvodu ili sirovini) dolazi do značajnih promjena u strukturi i probavljivosti sastojaka te gubitka određenih tvari. Stoga je predmet ovoga istraživanja bio određivanje fizikalnih, reoloških, senzorskih i kemijskih svojstava, odnosno utvrđivanje promjena na sastojcima kao što su škrob, proteini, masti, prehrambena vlakna, polifenoli i antioksidansi. Nadalje, tijekom procesa ekstruzije, uslijed primijenjenih uvjeta, dolazi i do nastanka štetnih tvari uslijed reakcija karamelizacije, Maillardovih reakcija, oksidacije i sl., pa je stoga provedeno i određivanje udjela akrilamida i hidroksimetilfurfurala (HMF-a).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. EKSTRUZIJA

Ekstruzija 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, miješanje i smicanje kroz ekstruder i sapnicu specifičnog oblika, kako bi se proizvod oblikovao i/ili ekspandirao uz sušenje (Rossen i Miller, 1973.).

Kao dobro poznati proces u industriji plastike, ekstruzija se danas široko primjenjuje u prehrambenoj industriji, gdje se obično naziva ekstruzijskim kuhanjem (engl. *extrusion cooking*). Općenito govoreći, ekstruzijsko kuhanje omogućava proizvodnju velikog broja prehrambenih proizvoda (**Slika 1**), uz mogućnost primjene različitih sirovina. Najpoznatiji proizvodi dobiveni ekstruzijskim kuhanjem su:

- ekspandirani snack proizvodi, RTE (engl. *ready-to-eat*) pahuljice od žitarica i različite vrste žitarica za doručak, različitih oblika, boje i okusa;
- snack peleti – poluprozvodi za proizvodnju prženih proizvoda,
- dječja hrana, prethodno kuhano brašno, instant koncentрати, funkcionalni dodaci;
- teksturirani biljni proteini (uglavnom iz soje);
- tjestenina, krekeri, krušne mrvice, emulzije i paste;
- bomboni, različite vrste slatkiša, žvakaće gume;
- različiti proizvodi za farmaceutsku, kemijsku i industriju papira;
- hrana za kućne ljubimce i ribe;
- proizvodi od plastike i dr. (Móscicki, 2011.).



Slika 1 Proizvodi ekstruzijskog kuhanja (Móscicki, 2011.)

Ekstruzija uključuje jedan ili više procesa, a to su:

- aglomeracija – povezivanje manjih čestica u veće;
- uklanjanje plinova – namirnice koje sadrže mjehuriće zraka mogu se ukloniti primjenom ekstruzije;
- dehidracija – uklanjanje vlage, može se postići gubitak vlage 4 – 5 %;
- ekspanzija – stupanj ekspanzije postiže se kontrolom procesnih parametara i konfiguracijom ekstrudera;
- želatinizacija – ekstruzija poboljšava želatinizaciju škrobnih namirnica;
- usitnjavanje – tijekom prolaska kroz ekstruder može doći do usitnjavanja čestica;
- homogenizacija i miješanje;
- pasterizacija i sterilizacija – primjenom različitih uvjeta (temperatura) ekstruzije;
- denaturacija proteina – do denaturacije dolazi zbog primijenjene temperature;
- oblikovanje – različiti ekstrudati ovisno o primijenjenoj sapnici;
- promjena teksture namirnica – zbog primijenjenih uvjeta dolazi do različitih fizikalnih i kemijskih promjena;
- kuhanje – termičko tretiranje (Riaz, 2000.).

2.1.1. Povijesni razvoj ekstruzije

Prva upotreba ekstrudera spominje se davne 1619. godine kada je John Etherington osmislio i izradio prvi ručni klipni ekstruder čija je zadaća bila proizvodnja cigli. Godine 1623. patent je zaštićen, ali nije stekao veliku popularnost (Bender i sur., 2009.).

1797. godine Joseph Bramah patentirao je prvi klipni ekstruder za izradu cijevi te se slična oprema vrlo brzo počela koristiti za izradu pločica, sapuna te tjestenine, što ujedno predstavlja i prvu primjenu ekstruzije u prehrambenoj industriji. Fellows i Bates 1869. godine razvijaju prvi kontinuirani dvopužni ekstruder, koji se koristio u proizvodnji kobasica. 1873. godine tvrtka Phoenix Gummiwerke proizvodi jednopužni ekstruder za procesiranje gume, a 1930. počinje primjena kontinuiranih jednopužnih ekstrudera u proizvodnji plastike, tjestenine i žitarica za doručak (Riaz, 2000.).

1939. godine proizveden je prvi ekspanzirani kukuruzni proizvod, ali se zbog Drugog svjetskog rata na tržištu pojavljuje tek 1946. godine. Ekstrudirane grickalice od tada postaju sve popularnije, a sam princip proizvodnje praktički je ostao nepromijenjen sve do danas (Móscicki, 2011.).

Tijekom pedesetih godina dvadesetog stoljeća postupak ekstruzije našao je svoju primjenu i u proizvodnji suhe ekspanzirane hrane za kućne ljubimce. 1960-ih počele su se proizvoditi različite vrste žitarica za doručak u većim količinama, a 1970-ih započinje primjena ekstruzije za proizvodnju teksturiranih sojinih proteina kao zamjene za meso. Tijekom godina dolazi do daljnjeg razvoja i usavršavanja uređaja i procesa, a primjenom HTST (engl. *High Temperature Short Time*) ekstruzije omogućen je veliki napredak proširenja primjene ekstruzije u prehrambenoj industriji (Riaz, 2000.).

2.1.2. Prednosti ekstruzije i njena primjena u prehrambenoj industriji

U usporedbi s klasičnim postupcima obrade hrane, primjena ekstruzije ima brojne prednosti:

- prilagodljivost – proizvodnja širokog spektra različitih proizvoda jednostavnim promjenom uvjeta procesa ili sastojaka;
- jednostavno postizanje različitih svojstava proizvoda (oblici, tekstura, boja,...);
- visoko iskorištenje energije – uporaba sirovina s relativno niskom vlažnosti te je, samim time, potrebno manje energije za sušenje;
- mali gubici energije i niski operativni troškovi u usporedbi s drugim procesima termičke obrade i oblikovanja;
- visoka kvaliteta proizvoda – pripada HTST postupcima, što smanjuje degradaciju nutrijenata uz povećanje probavljivosti proteina i škrobova te dolazi do smanjenja broja mikroorganizama;
- razvoj novih proizvoda – mogu se modificirati proteini, škrobovi i druge komponente prehrambenih proizvoda;
- visoka produktivnost i kontinuiranost procesa;
- brza kontrola kvalitete;
- mala količina otpada (nusproizvoda) – manji su gubici i zagađenje okoliša;
- dobra korelacija pilot postrojenja s procesnim postrojenjima (Riaz, 2000.).

Osim toga, ekstruzija pruža mogućnost upotrebe materijala koji prethodno nisu pokazali veliki ekonomski značaj ili su čak označeni kao otpad. Od praktične važnosti je i činjenica da se proces može provoditi s relativno malo napora, ne zahtijeva prevelike investicijske troškove i većina opreme je jednostavna za upotrebu, a ima i mogućnost višestruke primjene (Móscicki, 2011.).

Osnovne značajke suvremenih ekstrudera, posebice onih namijenjenih ekstruzijskom kuhanju su sljedeće:

- visoka temperatura: 150 – 220 °C, postignuta trenjem, prijelazom topline kroz kućište i/ili injektiranjem pare;
- kratko vrijeme zadržavanja materijala: 100 – 200 s, za dužinu kućišta od 0,2 – 3 m;
- visoki tlak: 100 – 200 bara, ovisno o karakteristikama puža i kućišta;
- velika brzina smicanja: $\geq 100 \text{ s}^{-1}$, broj okretaja puža 50 – 1000 min^{-1} ;
- niska vlažnost: 10 – 30 %;
- veliki unos energije: 0,3 – 2 MJkg^{-1} ;
- veliki kapacitet: do 10 Th^{-1} (Cheftel, 1990.).

Ekstruderi se mogu koristiti u svrhu kuhanja, formiranja, miješanja, teksturiranja i oblikovanja prehrambenih proizvoda pod uvjetima koji omogućuju zadržavanje kakvoće, visoku produktivnost i niske troškove proizvodnje (Riaz, 2000.).

U tehnološkoj primjeni ekstruzije u proizvodnji prehrambenih proizvoda obično se razlikuju tri osnovna postupka:

- hladno ekstrudiranje;
- želatinizacija (želiranje);
- toplo ekstrudiranje (Lovrić, 2003.).

Tijekom postupka hladnog ekstrudiranja primjenjuju se temperature 40 - 70 °C i tlakovi 60 - 90 bara, pri čemu se ne provodi zagrijavanje kućišta i sapnice, a hlađenje se vrši po potrebi (odvođenja topline nastale trenjem). U postupku želatinizacije primjenjuju se temperature 70 - 120 °C i tlakovi 70 - 130 bara, a kućište ekstrudera i sapnica zagrijavaju se ili hlade u svrhu održavanja željene temperature u pojedinim zonama ekstrudera. Kod toplog ekstrudiranja temperature se kreću u rasponu 130 - 180 °C, a tlakovi 120 - 250 bara, uz zagrijavanje ili hlađenje kućišta i sapnice s ciljem održavanja željene temperature (Obradović, 2014.).

Proces ekstruzije, odnosno uvjeti pri kojima se provodi razlikuju se ovisno o upotrijebljenoj sirovini (Guy, 2001.). Najčešće se primjenjuje na škrobnim ili proteinima bogatim sirovinama. Iako je ta primjena danas pretežno ograničena na proizvode s niskim udjelom vode, novija su istraživanja usmjerena i na proizvode s većim udjelom vode (40 – 80 %) (Lovrić, 2003.).

2.2. PODJELA EKSTRUDERA

U tehnologiji prehrambenih proizvoda, ekstruderi se dijele s obzirom na:

1. Termodinamičke uvjete rada;
2. Način stvaranja tlaka u uređaju;
3. Veličinu smicanja (Lovrić, 2003.).

2.2.1. Podjela ekstrudera prema termodinamičkim uvjetima rada

S obzirom na termodinamičke uvjete rada razlikuju se:

- a) **Autogeni (adijabatski) ekstruderi** – ekstruderi koji rade pri približno adijabatskim uvjetima. Kod njih se toplina razvija konverzijom mehaničke energije prilikom gibanja materijala u uređaju te se u pravilu ne dovodi niti se odvodi toplina, a potrebna je niska vlažnost sirovina (8 – 14 %);
- b) **Izotermni ekstruderi** – ekstruderi u kojima se određena konstantna temperatura održava hlađenjem, odnosno odvođenjem topline nastale pretvorbom mehaničke energije u toplinu;
- c) **Politropski ekstruderi** – ekstruderi koji rade između adijabatskih i izotermnih uvjeta te se većinom, u prehrambenoj industriji, koristi upravo ovaj tip ekstrudera (Lovrić, 2003.).

2.2.2. Podjela ekstrudera prema načinu stvaranja tlaka

S obzirom na način stvaranja tlaka razlikuju se:

- a) **Ekstruderi viskozno-vlačnog toka (indirektnog tipa)** – ekstruderi u kojima se materijal tijekom gibanja ponaša kao ne-newtonovski fluid, što bitno utječe na promjenu svojstava ishodišnog materijala i definiranje svojstava gotovog proizvoda, a ovaj tip ekstrudera najviše se primjenjuje u konditorskoj industriji;
- b) **Ekstruderi pozitivnog tlaka (direktnog tipa)** – stvaraju pozitivan tlak, a mogu biti:
 - klipni ekstruderi,
 - pužni (vijčani) ekstruderi.

2.2.2.1 Klipni ekstruderi

Klipni ekstruder je najjednostavniji tip ekstrudera koji se sastoji od klipa i kućišta. Klip tlači materijal kroz kućište, pri čemu ne dolazi do smicanja, a svojstva ekstrudata su gotovo nepromijenjena u odnosu na ishodišni materijal. Ovaj tip ekstrudera primjenjuje se za nadijevanje kobasica i za ekstruziju kukuruzne mase kod izrade prženog kukuruznog čipsa (Babić, 2011.).

2.2.2.2 Pužni (vijčani) ekstruderi

Kod pužnih ili vijčanih ekstrudera zbog viskoznog gibanja materijala između puževa te između puževa i kućišta dolazi do smicanja, oslobađanja topline te se materijal značajno miješa. Što je niža vlažnost materijala, sila smicanja je veća pa se oslobađa veća količina topline. Ovi ekstruderi se upotrebljavaju u postupcima proizvodnje proizvoda kod kojih nije poželjna značajna promjena ekstrudata u odnosu na ishodišni materijal. Pužni ekstruderi se s obzirom na konstrukcijsku izvedbu mogu podijeliti u dvije osnovne grupe:

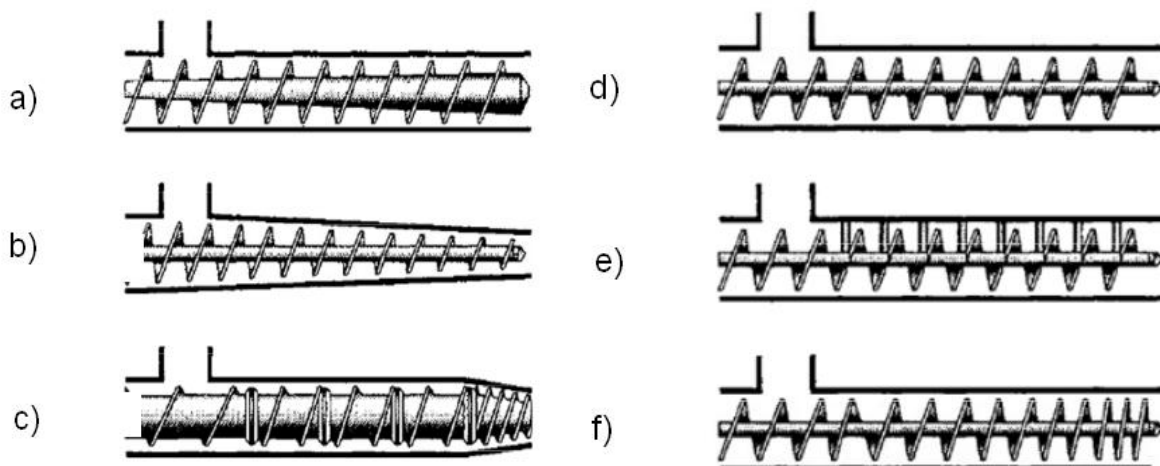
- jednpužni ekstruderi,
- dvopužni ekstruderi (Lovrić, 2003.).

Osnovna razlika između jednpužnih i dvopužnih ekstrudera je u mehanizmu transporta. Kod jednpužnih ekstrudera transport materijala vrši se zbog razlike sila trenja i smicanja na mjestima dodira materijala s pužnicom i kućištem. Kod dvopužnih ekstrudera s uzajamno zahvaćenim puževima onemogućeno je okretanje materijala s pužnicom. U tom slučaju je trenje od manjeg značenja, iako i geometrija pužnice ima određeni utjecaj (Lovrić, 2003.).

Jednpužni ekstruderi

S obzirom na izvedbu puža i kućišta (**Slika 2**), postoji nekoliko tipova jednpužnih ekstrudera:

- a) konstantan promjer kućišta, povećanje promjera puža,
- b) konstantno suženje promjera kućišta i navoja puža, konstantan promjer puža,
- c) varijabilni promjer kućišta, suženje razmaka između navoja puža,
- d) konstantan promjer kućišta i geometrija puža,
- e) konstantan promjer kućišta s graničnicima te konstantna geometrija puža,
- f) konstantan promjer kućišta, konstantno suženje promjera navoja puža (Rokey, 2000.).



Slika 2 Konfiguracije puža i kućišta kod jednopužnih ekstrudera (Rokey, 2000.)

Jednopužni ekstruderi prikladni su za postizanje visokih tlakova, zavisno o dužini pužnice, dubini žljebova, konfiguraciji puža i prividnoj viskoznosti materijala, ali imaju svoja ograničenja jer ne mogu procesirati ljepljive i gumene sirove materijale, ili materijale koji tijekom procesiranja postaju ljepljivi uslijed zagrijavanja (Rokey, 2000.).

Dvopužni ekstruderi

U odnosu na jednopužne, dvopužni ekstruderi imaju niz prednosti:

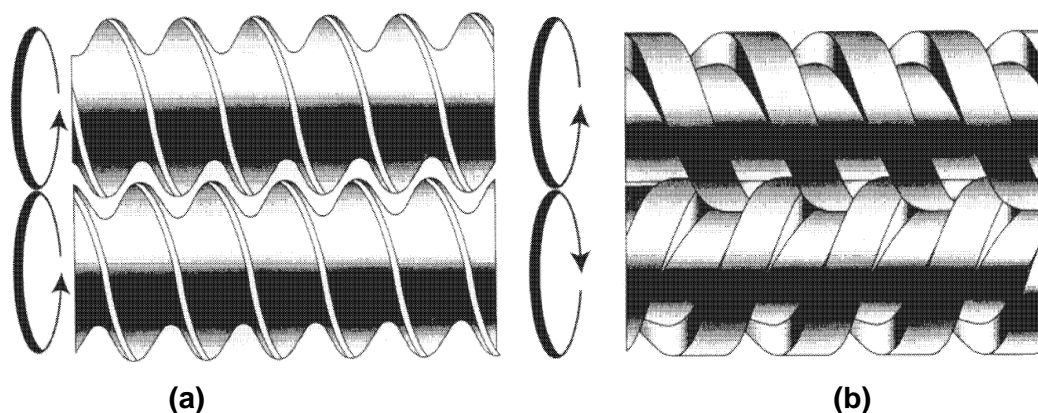
- jednostavnije je održavanje,
- manje je izraženo pulsiranje materijala na izlazu,
- moguće je procesiranje vrlo viskoznih, ljepljivih i vlažnih materijala koje sadrže relativno visoku količinu ulja,
- s obzirom na veličinu čestica, moguće je procesirati širok raspon materijala,
- vrlo lagano čišćenje i održavanje zbog svojstva samočišćenja (Riaz, 2000.).

Osnovni nedostaci dvopužnih ekstrudera su znatno veća cijena (60 – 100 % u odnosu na jednopužne ekstrudere), složenija instalacija i puštanje u rad te veća potrošnja energije (Guy, 2001.; Brennan i Grandison, 2012.).

Dvopužni ekstruderi se s obzirom na smjer kretanja pužnice (**Slika 3**) dijele u dvije kategorije:

- istosmjerni okretaji pužnice,
- suprotni smjer okretaja pužnice (Huber, 2000.).

Osim toga, navoji pužnice mogu se djelomično, potpuno ili uopće ne zahvaćati, a koriste se različite geometrije pužnice (Riaz, 2000.).



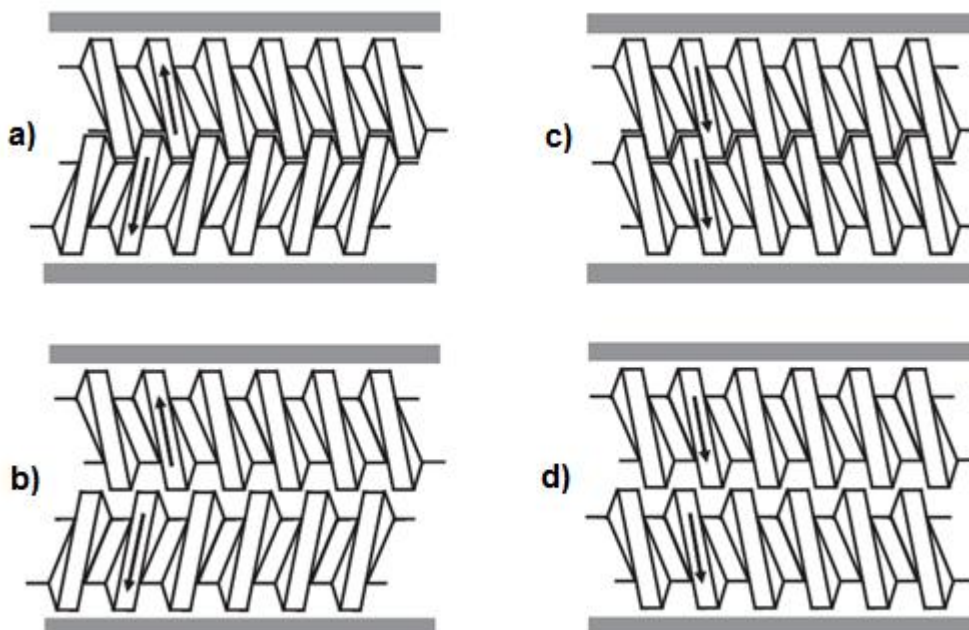
Slika 3 Dvopužni ekstruderi sa istosmjernim (a) i kretanjem puževa u suprotnom smjeru (b) (Huber, 2000.)

Ekstruderi s istosmjernim okretajima pužnice vrlo često se koriste u prehrambenoj industriji, osobito u proizvodnji snack proizvoda. Karakterizira ih visok stupanj prijenosa topline, ujednačena kvaliteta proizvoda te visoka učinkovitost potiskivanja materijala.

Ekstruderi sa suprotnim smjerom okretaja pužnice nemaju široku primjenu u prehrambenoj industriji, a odlični su za transport materijala te za procesiranje relativno neviskoznih materijala, koji ne zahtijevaju veliku brzinu rotacije puža. Koriste se u proizvodnji žele i gumenih bombona (Riaz, 2000.).

S obzirom na poziciju pužnica i njihov smjer rotacije, moguća su četiri osnovna tipa konfiguracije (**Slika 4**):

- a) suprotno rotirajuće *zahvaćene* pužnice,
- b) suprotno rotirajuće *nezahvaćene* pužnice,
- c) korotirajuće *zahvaćene* pužnice,
- d) korotirajuće *nezahvaćene* pužnice (Bouvier i Campanella, 2014.).



Slika 4 Osnovne konfiguracije puževa kod dvopužnih ekstrudera (Bouvier i Campanella, 2014.)

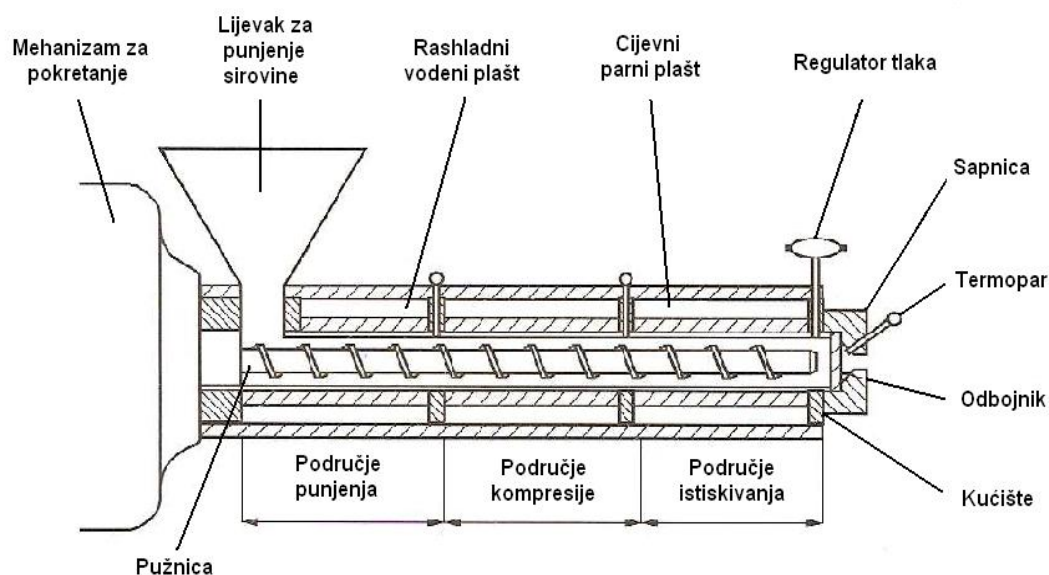
2.2.3. Podjela ekstrudera prema veličini smicanja

- a) **Nisko-smični ekstruderi (ekstruderi hladnog oblikovanja)** - kućiše im je glatko, puževi su s dubokim navojima, a brzina okretanja puža je mala. Primjenjuju se za oblikovanje tijesta, kekisa, mesnih proizvoda i određenih konditorskih proizvoda;
- b) **Srednje-smični ekstruderi** - imaju puževe za postizanje visokih tlakova i kućište sa žljebovima kako bi se poboljšalo miješanje, a toplina se dovodi izvana. Ne provodi se ekspanzija na izlazu iz ekstrudera, a koriste se za dobivanje proizvoda mekane konzistencije i s povišenim udjelom vlage. Sirovine se prije unošenja u ekstruder pripremaju miješanjem do konzistencije tijesta;
- c) **Visoko-smični ekstruderi (Collet ekstruderi)** - imaju kućište sa žljebovima i puževe s plitkim navojima. Temperatura sirovina (sirovine s relativno niskim udjelom vlage – oko 12 %) brzo dosegne vrijednost iznad 175 °C, pri čemu dolazi do dekstrinizacije i želatinizacije škroba. Na izlazu iz ekstrudera dolazi do ekspanzije i sušenja proizvoda, što rezultira hrskavom i poroznom strukturom, a koriste se za proizvodnju ekspanziranih snack proizvoda (Riaz, 2000.).

2.3. PRINCIP RADA EKSTRUDERA

Na **Slici 5** prikazan je klasičan tip jednopužnog ekstrudera čiji se rad, kao i rad svakog ekstrudera, zasniva na postojanju tri zone (sekcije):

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



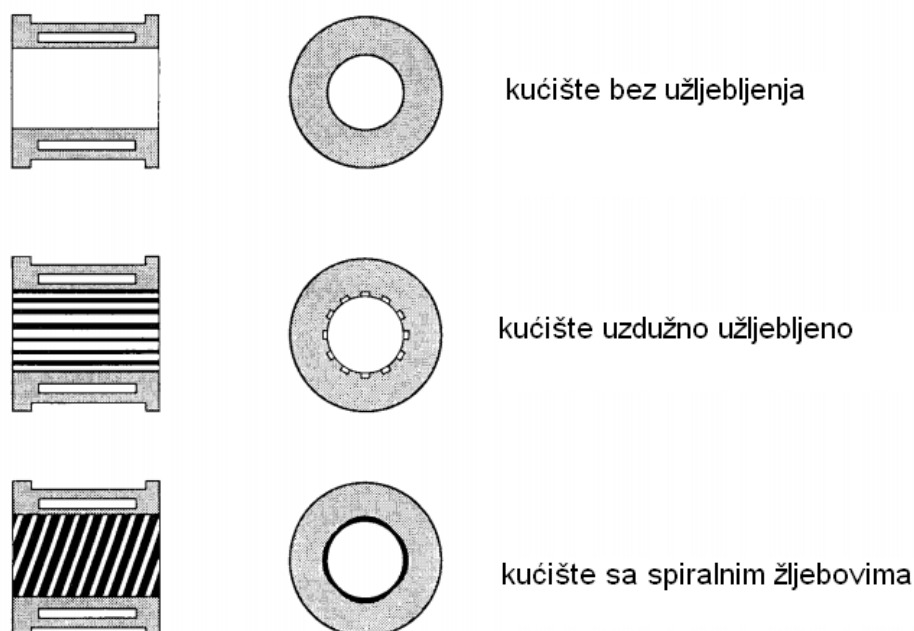
Slika 5 Presjek jednopužnog ekstrudera s odgovarajućim zonama (sekcijama)
(Lovrić, 2003.)

Zadaća *zone uvlačenja (napajanja)* je prihvatiti materijal i transportirati ga u zonu kompresije. Uređaj za doziranje predstavlja vrlo važan dio procesa ekstruzije koji osigurava konstantno i jednolično doziranje materijala. Obično se sastoji od puža koji transportira materijal, a sam puž dozirke ima mogućnost podešavanja broja okretaja što omogućava doziranje veće/manje količine sirovine.

U *zoni kompresije (prijelaza)* vrši se kompresija materijala, pri čemu se mehanička energija pretvara u toplinu, što uzrokuje porast temperature i plastificiranje materijala koji je u početku bio praškast ili u vidu granula. U ovoj fazi, zbog zagrijavanja, dolazi do kuhanja, želatinizacije i sterilizacije.

Zadaća *zone istiskivanja* je prihvatiti stlačeni materijal, homogenizirati ga i potiskivati ga kroz sapnicu pri konstantnom tlaku. Homogenizacija se postiže zbog sile smicanja i miješanja uslijed uzdužnog i poprečnog gibanja materijala kroz kućište (Jozinović, 2011.).

Unutrašnja površina kućišta ekstrudera može biti glatka ili ožljebljena (**Slika 6**). Ožljebljena površina koristi se kako bi se smanjilo proklizavanje materijala do kojeg dolazi kada smično naprezanje postane veće od adhezije materijala uz stjenke kućišta.



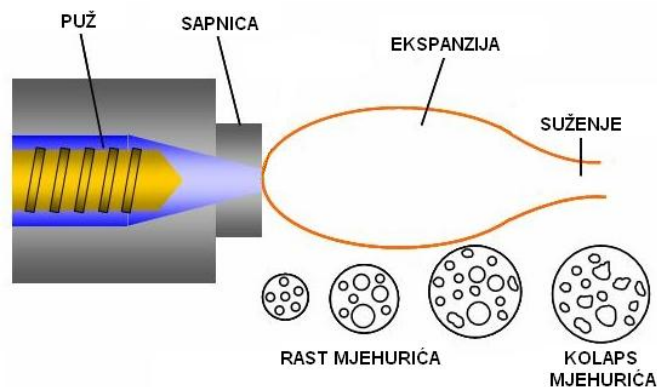
Slika 6 Tipične konfiguracije kućišta ekstrudera (Rokey, 2000.)

Na kraju ekstrudera nalazi se sapnica koja je izrađena tako da oblikuje ili ekspanzijom suši proizvod (ekstrudat), a oblik sapnice određuje veličinu i oblik ekstrudiranog proizvoda. Brzina istjecanja materijala kroz sapnicu ovisi o:

- viskoznosti materijala,
- obliku i promjeru sapnice,
- razlici tlaka (Lovrić, 2003.).

Na sam tok ekstruzije i kvalitetu gotovog proizvoda veliki utjecaj imaju fizikalno-tehnološka svojstva, kao što su prijenos topline, prijenos mase, prijenos impulsa sile te vrijeme zadržavanja i njegova raspodjela u pojedinim zonama ekstrudera (Mościcki i sur., 2011.).

Kada se u ekstruderu postižu visoka temperatura i visoki tlakovi, stlačeni materijal naglo ekspandira nakon izlaska iz sapnice u područje gdje vlada atmosferski tlak te dolazi do ekspanzijskog sušenja (**Slika 7**). Pri tome voda naglo izlazi, odnosno isparava iz materijala, zbog čega dolazi do ekspanzije (povećanja) volumena materijala i dehidracije materijala (flips i slični proizvodi) (Babić, 2011.).

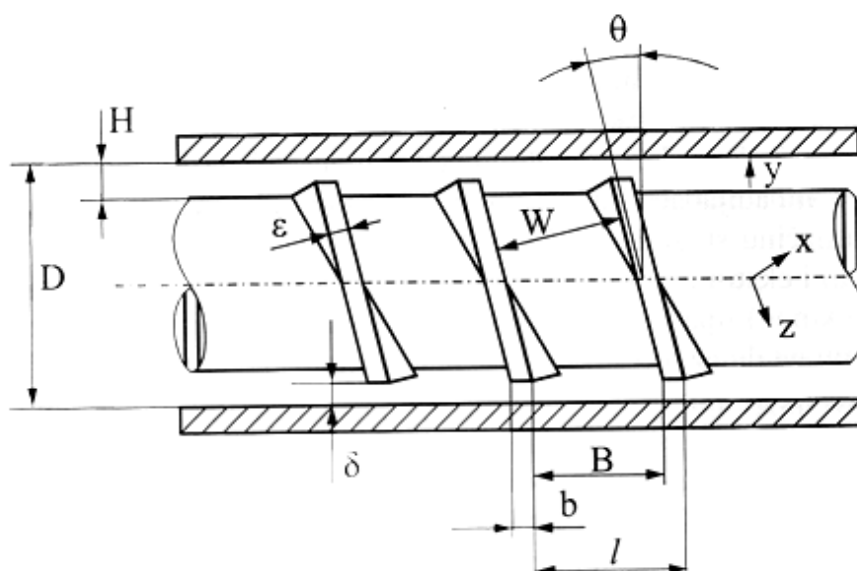


Slika 7 Ekspanzija mjehurića pare pri izlasku iz ekstrudera (Babić, 2011.)

Karakteristike ekstrudera

Karakteristike ekstrudera u velikoj mjeri ovise o geometrijskoj konfiguraciji ključnih elemenata uređaja, kao što su geometrija puža i kućišta.

Na **Slici 8** prikazani su neki osnovni geometrijski parametri koji definiraju značajke rada pužnog ekstrudera: kut rebara (θ), debljina rebara (b , ϵ), promjer pužnog vijka (D), razmak između rebara (B , l), razmak između osovine i kućišta (H), razmak između pužnice i kućišta (δ) te širina navoja (W). Sve to definira tzv. omjer kompresije koji se obično kreće u rasponu od 1:1 do 5:1 (Lovrić, 2003.).



Slika 8 Parametri karakteristični za geometrijsku konfiguraciju pužnog ekstrudera - kut rebara (θ), debljina rebara (b , ϵ), promjer pužnog vijka (D), razmak između rebara (B , l), razmak između osovine i kućišta (H), razmak između pužnice i kućišta (δ) te širina navoja (W) (Lovrić, 2003.)

2.4. KEMIJSKE I NUTRITIVNE PROMJENE U HRANI TIJEKOM PROCESA EKSTRUZIJE

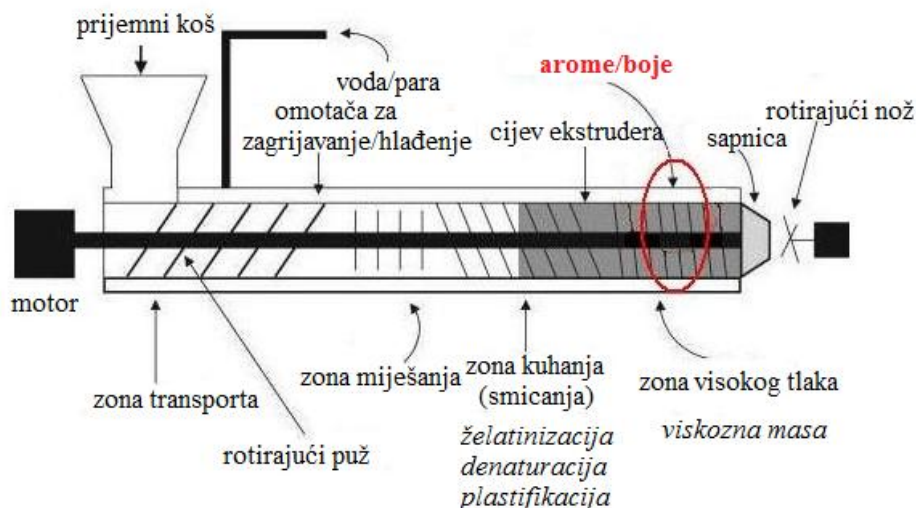
Ekstruzija omogućava proizvodnju širokog spektra proizvoda uz primjenu različitih sirovina i kombinacijom procesnih parametara, ali ti brojni čimbenici utječu na same sastojke hrane i uzrokuju kemijske i nutritivne promjene. Ove promjene predstavljaju značajan izazov znanstvenicima te je stoga i nekoliko knjiga usmjereno na ekstruzijsko kuhanje (Riaz, 2000.; Guy, 2001.; Lusas i Rooney, 2001.; Frame, 1994.; Harper, 1981.; Hayakawa, 1992.; Kokini i sur., 1992.; Mercier i sur., 1989.; O'Connor, 1987.). Objavljeni su i brojni radovi vezani za kemijske i nutritivne promjene tijekom ekstruzije u poznatim časopisima poput: *Food Chemistry*, *Cereal Chemistry*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *Journal of Food Engineering*, *Journal of Food Science*, kao i drugim časopisima vezanim za hranu. Mnogi radovi objavljeni 1970-tih i 1980-tih bavili su se mogućnostima ekstrudiranja različitih smjesa, dok su radovi objavljeni 1990-tih uglavnom govorili o kemijskim promjenama uz popratni fizikalni, senzorski i nutritivni utjecaj (Camire, 2000.).

Iako je ekstrudiranje hrane preneseno iz tehnologije proizvodnje sintetskih polimera, plastika je znatno homogenija, pa se tijekom njene obrade ne nailazi na veće probleme. S druge strane, oblikovanje i vođenje procesa ekstrudiranja hrane mora uzeti u obzir prirodne varijacije materijala u udjelu vlage, škroba i proteina, kao i eksperimentalne promjene samog procesa ekstruzije.

Pet glavnih kemijskih ili fizikalno-kemijskih promjena koje mogu nastati tijekom procesa ekstruzije su:

- vezivanje,
- cijepanje,
- gubitak prirodne strukture,
- rekombinacija dijelova,
- termička razgradnja (Camire, 2000.).

Sastav ekstrudirane hrane mijenja se i uslijed materijalnih gubitaka, kao što su istjecanje ulja ili isparavanje vode i drugih hlapivih komponenti, pri izlasku iz sapnice. S obzirom da se većina kemijskih reakcija odvija upravo u ovoj fazi, poželjno je da se termolabilne komponente, kao što su arome i vitamini, dodaju neposredno prije sapnice (**Slika 9**), kako bi se smanjio utjecaj topline i smicanja i na taj način izbjegli veći gubici.



Slika 9 Shema osnovnih dijelova ekstrudera s mjestom dodatka termolabilnih sastojaka (Babić, 2011.)

U **Tablici 1** prikazani su najznačajniji čimbenici koji utječu na kemijske i nutritivne promjene u hrani tijekom procesa ekstruzije, a oni mogu biti primarni ili sekundarni. Izborom parametara ekstruzije biramo primarne čimbenike, a oni određuju sekundarne, i to: specifičnu mehaničku energiju (SME), temperaturu proizvoda (PT) i tlak (Meuser i van Lengerich, 1984.).

Tablica 1 Čimbenici koji utječu na promjene tijekom ekstruzije (Camire, 2000.)

Primarni	Sekundarni
temperatura u ekstruderu	specifična mehanička energija
oblik sapnice	temperatura produkta (mase)
model ekstrudera	tlak
sastav smjese (uzorka)	
vlažnost smjese (uzorka)	
veličine čestica smjese (uzorka)	
brzina doziranja smjese (uzorka)	
konfiguracija puža	
brzina puža	

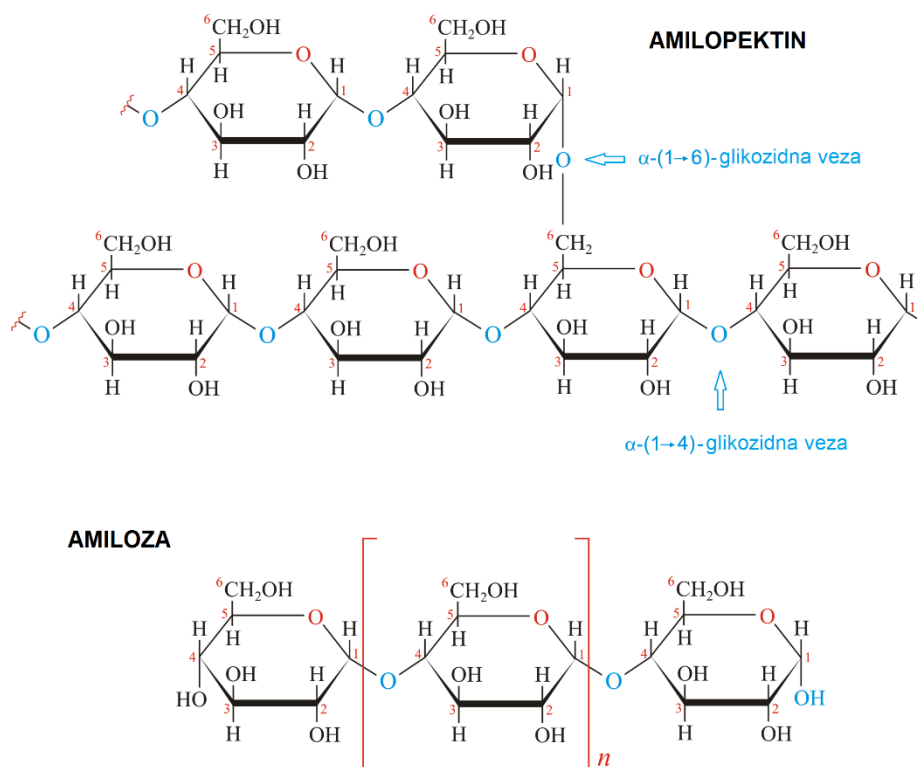
Svi navedeni čimbenici utječu na viskoznost mase, vrijeme zadržavanja mase u ekstruderu te na energiju smicanja primijenjenu na masu koja se ekstrudira. Također, na kemijske reakcije koje se odvijaju utječe i tip ekstrudera koji se koristi. Ekstruderi većeg kapaciteta

imaju duže kućište te je samim time i vrijeme zadržavanja mase unutar ekstrudera duže nego kod ekstrudera manjeg kapaciteta. Ekstruderi manjeg kapaciteta zahtijevaju znatno manje količine mase zbog kraćeg kućišta, što je ujedno i njihova prednost zbog mogućnosti korištenja za brojna istraživanja i dobivanja preliminarnih rezultata (Camire, 2000.).

2.4.1. Škrob

Škrobom bogate žitarice i gomolji predstavljaju glavni izvor energije u prehrani, posebno za osobe koje žive u slabo razvijenim zemljama, pa stoga promjene na škrobu tijekom procesa ekstruzije imaju značajan nutritivni utjecaj.

Sirovi škrob dobiven iz žitarica ili gomolja pojavljuje se u obliku granula, koje se sastoje od dva polimera α -D-glukoze: amiloze (20 - 30 %) i amilopektina (70 - 80 %) (**Slika 10**). Ove granule apsorbiraju relativno malo vode pri sobnoj temperaturi, ali zagrijavanjem škrobne suspenzije uz dovoljnu količinu vode dolazi do želatinizacije i otapanja škrobnih granula. Želatinizacija je proces u kojem dolazi do narušavanja strukture unutar granule, ireverzibilnog otapanja granule, gubitaka optičke aktivnosti i kristalne strukture te stvaranja gela (Babić, 2011.).



Slika 10 Kemijska struktura amiloze i amilopektina (Babić, 2011.)

Proces želatinizacije odvija se uglavnom kod primjene svih tipova ekstrudera i generalno je veoma poželjan. Želatinizirani škrob ima izraženo svojstvo povezivanja te stoga može povezivati sve sastojke u homogenu oblikovan finalni proizvod. Škrob u ovakvom obliku ima

veću sposobnost apsorpcije vode, a budući da je narušena struktura i aktivnost enzima je bolja, što ubrzava razgradnju škroba do jednostavnijih ugljikohidrata. Također, želatinizirani škrob je probavljiviji od sirovog škroba, a i nutritivna vrijednost škroba se povećava nakon ekstruzije (Riaz, 2007.).

Količina želatiniziranih škrobnih granula, može se indirektno izraziti putem indeksa apsorpcije vode (WAI) i indeksa topljivosti u vodi (WSI). Naime, sile smicanja fizički dezintegriraju granule škroba što omogućuje brži ulazak molekula vode u unutrašnjost granula čime se ubrzava i pospješuje želatinizacija, ali i depolimerizacija molekula škroba (Wang i sur., 2012.; Altan i sur., 2009.). De Mesa i sur. (2009.) navode da velike vrijednosti WSI ukazuju na značajnu depolimerizaciju molekula škroba. Povećanje stupnja želatinizacije škroba uslijed povećanja brzine okretaja puža u svom su istraživanju utvrdili Zhu i sur. (2010.), što je utjecalo na povećanje WAI.

Na stupanj želatinizacije osim sile smicanja utječe i primijenjena temperatura i udio vlage. Više temperature i manja vlažnost tijekom ekstruzije uzrokuju povećanje stupnja želatinizacije i depolimerizacije škroba, što u konačnici utječe na povećanje stupnja ekspanzije (Wang i sur., 2012.)

Najznačajnija razlika između ekstruzije i drugih oblika procesiranja hrane je u tome što se tijekom ekstruzije želatinizacija škroba odvija pri niskoj vlažnosti (12 – 22 %). Određivanje stupnja želatinizacije izvodi se na više načina, uključujući obradu toplinskih podataka i osjetljivost na enzime (amilaze) (Camire, 2000.).

Prisutnost drugih prehrambenih spojeva, osobito lipida, saharoze, prehrambenih vlakana i soli, također utječe na želatinizaciju (Jin i sur., 1994.). Do potpune želatinizacije u pravilu ne dolazi, ali se probavljivost ipak poboljšava (Wang i sur., 1993.).

Osim želatinizacije tijekom procesa ekstruzije zabilježena je razgradnja molekula škroba, i to smanjenje molekularne mase, kako molekula amiloze tako i amilopektina. Veće molekule amilopektina u kukuruznom brašnu imale su najznačajnije smanjenje molekularne mase (Politz i sur., 1994.). Razgradnja škroba u manje molekule poput dekstrina naziva se dekstrinizacija. Ove manje molekule se bolje otapaju u vodi, nego što ju apsorbiraju. Ekstruzija se također može koristiti i za razgradnju škroba do glukoze pri čemu viši uvjeti smicanja daju bolje rezultate (Camire, 2000.).

Nekoliko istraživanja je provedeno i u svrhu utvrđivanja utjecaja ekstruzije na udio rezistentnog škroba (RS) (Chiu i sur., 1994.; Unlu i Faller, 1998.). Pérez-Navarrete i sur. (2006.) u svom istraživanju s lima grahom utvrdili su sniženje udjela rezistentnog škroba nakon provedenog procesa ekstruzije. Singh i sur. (2010.) su zaključili da sam oblik škroba te procesni parametri, kao i drugi sastojci u hrani, imaju značajan utjecaj na probavljivost

škroba. Faraj i sur. (2004.) utvrdili su da tijekom procesa ekstruzije dolazi do smanjenja udjela RS3. Altan i sur. (2009.) su u svom radu zaključili da ekstruzija ima značajan utjecaj na povećanje probavljivosti škroba. Značajan utjecaj na smanjenje RS kod svih ekstrudata utvrdili su Limsangouan i sur. (2010.).

Ekstruzija se može koristiti i u proizvodnji različitih modificiranih škrobova kao što su dekstrini, želatinizirani i oksidirani škrobovi, škrobni eteri i esteri te umreženi škrobovi (Šubarić i sur., 2012.).

Iz svega navedenog može se zaključiti da se osobine ekstrudiranog škroba mogu mijenjati promjenom procesnih parametara ekstruzije, ali sve te promjene ovise i o vrsti i podrijetlu škroba.

2.4.2. Prehrambena vlakna

Prehrambena vlakna su dijelovi biljaka koje naš organizam ne može probaviti, a uključuju celulozu, necelulozne polisaharide kao što su hemiceluloza, pektini, gume te lignin kao neugljikohidratnu komponentu (Dhingra i sur., 2011.). Na osnovi kemijske strukture i sposobnosti pojedinih frakcija da se ekstrahiraju u određenim uvjetima pH i temperature te primijenjenog otapala nastala je podjela prehrambenih vlakana na:

- netopljiva prehrambena vlakna;
- topljiva prehrambena vlakna.

Netopljiva prehrambena vlakna uključuju celulozu, hemicelulozu i lignin, a topljiva vlakna uključuju β -glukane, pektin, gume i neke hemicelulozne molekule. Navedena podjela odnosi se na neškrobne polisaharide, no ukoliko se količina prehrambenih vlakana određuje enzimsko-gravimetrijski tj. AOAC metodom (sve komponente neprobavljive djelovanjem amilaze i proteaze te netopljive u etanolu), tada i rezistentni škrob ulazi u ovu kategoriju (Sharma i sur., 2008.).

U probavnom sustavu čovjeka, prehrambena vlakna ne prolaze hidrolizu, ne probavljaju se niti apsorbiraju u tankom crijevu, nego utječu na povećanje volumena stolice, stimuliraju fermentaciju u debelom crijevu, smanjuju postprandijalnu razinu glukoze u krvi (smanjuje reakciju inzulina) i smanjuju predprandijalnu razinu kolesterola u krvi. Prehrambena vlakna također mogu poslužiti kao funkcionalni sastojci za poboljšanje nutritivne kvalitete hrane te fizikalnih i strukturnih svojstava kao što su vezanje vode, kapacitet vezanja ulja, viskoznost, tekstura, senzorska svojstva i produljenje roka trajanja (Elleuch i sur., 2011.).

S obzirom da sprječavaju ekspanziju, upotreba vlakana za ekstruziju je ograničena. Ekspanzijske karakteristike su direktno povezane s njihovom čistoćom, topljivosti i veličinom

čestica. Izvori vlakana koji u sebi sadrže značajnu količinu proteina ili masti imaju slabe ekspanzijske karakteristike, dok veća topljivost i manje dimenzije čestica pospješuju ovaj proces. Iako je utjecaj ekstrudiranja na prehrambena vlakna značajno ispitivan, postoji vrlo malo podataka o fizikalnim i kemijskim promjenama koje se pri tome događaju. Ekstrudiranjem se povećava gustoća vlakana, što je vjerojatno posljedica mehaničkog kidanja i komprimiranja molekula. Obradivanjem pšenice, uočeno je povećanje topljivosti njenih vlakana, čime se ujedno olakšava proces fermentacije. Pri ekstrudiranju pšeničnih mekinja, povećanje topljivosti još je značajnije (Riaz, 2007.).

Brojna istraživanja vezana uz prehrambena vlakna i proces ekstruzije upravo se odnose na obogaćivanje ovih proizvoda nutritivno vrijednim spojevima kao što su to prehrambena vlakna. Tako su Stojceska i sur. (2008.a; 2009.) u svojim istraživanjima utvrdili povećanja udjela prehrambenih vlakana u proizvodima ekstruzije nakon dodataka različitih sirovina u brašna. Nadalje, Kumar i sur. (2010.) koristili su pulpu mrkve u svrhu poboljšanja prehrambene vrijednosti proizvoda u pogledu većeg udjela prehrambenih vlakana. Larrea i sur. (2005.) su u svom radu s istom namjerom koristili pulpu naranče te utvrdili da se tijekom ekstruzije primjenom više temperature i niže vlažnosti smanjio udio ukupnih vlakana, ali se povećao udio topljivih vlakana. Povećanje količine topljivih vlakna u ostacima soje primjenom dvopužne ekstruzije bilo je značajnije u usporedbi s jednopužnom ekstruzijom (Jing i Chi, 2013.). Sobota i sur. (2010.) utvrđuju da ekstruzija utječe na smanjenje udjela ukupnih prehrambenih vlakana, ali i na povećanje udjela topljivih vlakana. Stojceska i sur. (2010.) utvrdili su da ekstruzija utječe na povećanje udjela prehrambenih vlakana u bezglutenskim proizvodima. Značajno povećanje udjela topljivih vlakana nakon procesa ekstruzije ističu Pérez-Navarrete i sur. (2006.).

Utvrđeno je da se postupkom ekstruzije uglavnom smanjuje udio netopljivih prehrambenih vlakana, ali je to obično povezano s povećanjem udjela topljivih vlakana, što bi značilo da tijekom procesa ekstruzije dolazi do transformacije dijela netopljivih u topljiva vlakna (Wang i Ryu, 2013.b; Vasanthan i sur., 2002.; Wolf, 2010.).

2.4.3. Proteini

Nekoliko promjena na proteinima događa se tijekom procesa ekstruzije, ali je denaturacija nedvojbeno najvažnija. Mnogi enzimi gube aktivnost tijekom ekstruzije, osim ako su otporni na zagrijavanje i smicanje. Topljivost proteina u vodi i razrijeđenim otopinama soli smanjuje se nakon ekstruzije. Osim toga, dolazi do smanjenja udjela lizina te se poboljšava probavljivost proteina (Camire, 2000.). Ove su promjene posebno izražene kod uvjeta visokih smicanja (Della Valle i sur., 1994.), ali temperatura i vlaga mogu značajno utjecati. Na primjer, topljivost proteina pšenice smanjuje se čak i na relativno niskim temperaturama

procesa (<100 °C), koje se koriste u izradi tjestenine (Ummadi i sur., 1995.). Temu utjecaja ekstruzije na proteine obradili su u svojim preglednim radovima Aréas (1992.) i Camire (1991.). Tijekom ekstruzije disulfidne veze se kidaju i mogu se ponovno stvoriti. Elektrostatske i hidrofobne interakcije utječu na stvaranje netopljivih agregata. Stvaranje novih peptidnih veza tijekom ekstruzije je kontroverzno. Velika molekularna masa proteina može se reducirati u manje podjedinice, a izloženost enzim-osjetljivih mjesta poboljšava probavljivost (Camire, 2000.).

Visoke temperature u ekstruderu i niska vlažnost materijala uzrokuju Maillard-ove reakcije tijekom ekstruzije. Reducirajući šećeri, uključujući i one koji nastaju tijekom smicanja škroba i saharoze, mogu reagirati s lizinom, koji je inače limitirajuća esencijalna aminokiselina u žitaricama, čime se smanjuje nutritivna vrijednost proteina (Camire, 2001.). Niski pH potiče Maillard-ove reakcije, što je određeno potamnjivanjem uzoraka koji su sadržavali pšenični škrob, glukozu i lizin (Bates i sur., 1994.). Budući da mnogi ekstrudirani proizvodi nisu glavni izvori proteina u prehrani, gubitak lizina i drugih esencijalnih aminokiselina tijekom ekstruzije ima mali utjecaj na prehranu. Camire i sur. (1991.) su zaključili da ekstruzija utječe na smanjenje topljivosti proteina i količine lizina.

Lee i sur. (2006.) utvrdili su da ekstruzija ima značajan utjecaj na topljivost proteina, dok su Sobota i sur. (2010.) u svom istraživanju zaključili da postupak ekstruzije utječe na smanjenje udjela proteina. Zanimljivo istraživanje vezano za utjecaj ekstruzije na probavljivost proteina pokazuje da ekstruzija povećava probavljivost proteina, pri čemu je ona bila bolja uz dodatak veće količine heljadinog brašna (Rayas-Duarte i sur., 1998.). Isto potvrđuje i istraživanje s lima grahom, gdje se pokazalo da ekstruzija pozitivno utječe na probavljivost proteina (Pérez-Navarrete i sur., 2006.). Stojceska i sur. (2008.a) u svom su radu vezanom uz obogaćivanje ekstrudiranih proizvoda dodatkom cvjetače zaključili da ekstruzija ima značajan utjecaj na smanjenje probavljivosti proteina.

Umjerenim temperaturama ekstruzije postiže se poboljšanje nutritivne vrijednosti i probavljivosti proteina, a ekstrudiranje pri višim temperaturama ima suprotno djelovanje (Mościcki i sur., 2011.).

2.4.4. Lipidi

Sirovine s visokim udjelom masti u pravilu se ne ekstrudiraju. Udio lipida iznad 5 – 6 % smanjuje učinkovitost ekstrudera. Okretni moment se smanjuje, jer masti povećavaju proklizavanje unutar ekstrudera, a često je i loša ekspanzija proizvoda, jer se razvija nedovoljan tlak tijekom ekstruzije. Lipidi izlaze iz stanica tijekom ekstruzijskog kuhanja i fizičkih oštećenja stanične stijenke (Camire, 2000.).

U pravilu udio masti se smanjuje nakon procesa ekstruzije. Dio lipida može se izgubiti na sapnici u obliku slobodnog ulja, ali ovo je slučaj samo kod sirovina bogatih mastima, kao što je cjelovita soja. Drugo objašnjenje za manji udio lipida je stvaranje kompleksa s amilozom i proteinima, koji su otporni na neke tehnike ekstrakcije lipida. Bolja ekstrakcija lipida iz ekstrudiranih proizvoda postiže se na način da se proizvodi prvo podvrgnu utjecaju kiselina ili amilaza, a potom se provodi ekstrakcija organskim otapalom tipa etera (Camire, 2000.).

Udio ukupnih masti nije se značajno promijenio nakon ekstruzije cjelovite pšenice, ali je zabilježena samo polovica eter-ekstrahibilnih lipida (Wang i sur., 1993.). Pšenične mekinje, koje imaju manju količinu lipida od cjelovitog zrna imale su veći udio slobodnih lipida nakon ekstruzije, što je vjerojatno posljedica ne stvaranja lipid-amiloza kompleksa. Kukuruzna krupica ekstrudirana pri 50 – 60 °C i 85 – 90 °C sadržavala je preko 75 % vezanih lipida, dok su ekstrudati ekstrudirani pri 120 – 125 °C sadržavali samo 70 % vezanih lipida (Guzman i sur., 1992.).

Nutritivna vrijednost lipida mijenja se i različitim drugim mehanizmima, kao što su oksidacija, izomerizacija, ili hidrogenacija. Ekstrudirani proizvodi generalno nisu podložni enzimskoj užeglosti. Ona je najčešće posljedica hidrolize ili oksidativnih promjena. Glavni uzročnici su slobodne masne kiseline, jer su osjetljivije na oksidaciju od triglicerida. Hidroliza triglicerida do slobodnih masnih kiselina i glicerola ne pojavljuje se tijekom ekstrudiranja u značajnijim razmjerima. Štoviše, djelomično je spriječena denaturacijom hidrolitičkih enzima, kao što su lipaze i peroksidaze, pa se stabilnost proizvoda povećava. Ovo se koristi i u komercijalne svrhe u svrhu stabilizacije rižinih mekinja (Riaz, 2007.).

Oksidacija lipida može značajno narušiti senzorska i nutritivna svojstva hrane. Iako se vjeruje da tijekom ekstruzije ne dolazi do oksidacije lipida, zahvaljujući kratkom vremenu zadržavanja, do užeglosti proizvoda može doći tijekom skladištenja. U **Tablici 2** prikazani su glavni čimbenici koji utječu na oksidaciju lipida ekstrudiranih proizvoda (Camire, 2000.).

Tablica 2 Čimbenici ekstruzije koji utječu na oksidaciju lipida (Camire, 2000.)

Čimbenici koji ubrzavaju oksidaciju	Čimbenici koji usporavaju oksidaciju
Trošenje puža	Stvaranje antioksidativnih sastojaka putem Maillard-ovih reakcija
Ekspanzija	Lipid-amiloza kompleksi
Niski aktivitet vode	

Trošenje puža utječe na povećanje količine željeza, koji djeluje kao prooksidans. Utvrđeno je da je udio željeza i peroksida bio veći u ekstrudiranim proizvodima u odnosu na slične proizvode obrađene metodom sušenja (Semwal i sur., 1994.).

Veći zračni prostori u ekspandiranim proizvodima potiču oksidaciju. S druge strane, ekstruzija denaturira enzime koji potiču oksidaciju te su lipidi povezani sa škrobom manje osjetljivi na oksidaciju. Spojevi nastali Maillard-ovim reakcijama također mogu djelovati kao antioksidansi. Nadalje, pakiranje proizvoda u atmosferi dušika ili vakuumu u neprozirnu ambalažu dodatno može zaštititi ekstrudirane proizvode (Camire, 2001.).

De Pilli i sur. (2011.) u svom su radu proveli istraživanje vezano za stvaranje škrob-lipid kompleksa te utvrdili da do većeg stvaranja kompleksa dolazi pri višoj temperaturi ekstruzije i većem udjelu vlage. Utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa u proizvodnji kukuruznih pahuljica na stvaranje hlapivih produkata oksidacije lipida, koji utječu na gubitak arome proizvoda, u svom su radu obradili Paradiso i sur. (2009.) te zaključili da dodatak antioksidanasa smanjuje stvaranje ovih spojeva. De Pilli i sur. (2008.) utvrdili su da prilikom ekstruzije smjese bademovog i pšeničnog brašna do najvećeg gubitka masti dolazi pri najvišoj temperaturi ekstruzije i najvećoj količini vlage. Murekatete i sur. (2010.) u svom radu o HTST ekstruziji dviju smjesa brašna zaključili su da HTST ekstruzija ima značajan utjecaj na udio minerala i aminokiselina, dok se udio masnih kiselina ne mijenja značajno.

2.4.5. Mineralne tvari

Iako su veoma značajni u prehrani, minerali i njihova stabilnost tijekom ekstrudiranja nisu mnogo istraživani, jer je poznato da su stabilni u svim ostalim procesima proizvodnje namirnica. Istraživanja su usmjerena u dva osnovna pravca: vezivanje minerala za vlakna i druge makromolekule i dodavanje minerala u zavisnosti od konstrukcije puža i kućišta ekstrudera (Camire, 2000.).

Hrana s većim udjelom vlakana može oštetiti puž i unutrašnjost ekstrudera što utječe na povećanje količine minerala u gotovom proizvodu. Udio željeza nakon ekstruzije također se povećava ukoliko je temperatura ekstruzije bila veća (Camire i sur., 1994.). Koliko je ovo pozitivno s jedne, toliko je negativno s druge strane, jer željezo katalizira oksidacijsku razgradnju vitamina C.

Međutim, i obogaćivanje hrane mineralima prije ekstruzije, pri niskim temperaturama, pokazuje probleme, koji se prvenstveno odnose na izgled proizvoda. Naime, tamno obojeni kompleksi željeza s fenolnim spojevima, koji se u ovom slučaju formiraju, narušavaju izgled namirnica (Camire, 2000.). Željezo sulfat heptahidrat preporučuje se kao dobar izvor željeza u proizvodima od riže, jer ne boji namirnicu (Kapanidis i Lee, 1996.). Istraživanje Martínez-

Bustosa i sur. (1998.) na ekstrudatima na bazi kukuruzne krupice pokazalo je da se dodatkom kalcij hidroksida (0,15 - 0,35 %) smanjuje pojava tamnog obojenja, ali i ekspanzija gotovog proizvoda.

2.4.6. Vitamini

Zastupljenost, vrsta i stabilnost vitamina prilikom ekstruzije značajno varira, a uvjeti ekstruzije imaju značajan utjecaj na njihovu stabilnost (Brennan i sur., 2011.). S obzirom da ekstruzija najčešće podrazumijeva primjenu temperatura viših od 100 °C, očekivan je određeni gubitak vitamina, naročito vitamina topljivih u vodi kao što je askorbinska kiselina (vitamin C).

Brojna istraživanja potvrdila su gubitak vitamina, ali s obzirom da ekstruzija pripada HTST postupcima, u usporedbi s drugim postupcima, kao što je klasično kuhanje, gubitak vitamina je kod ovog procesa značajno manji (Mościcki i sur., 2011.).

Budući da se vitamini znatno razlikuju i po svom sastavu, njihova stabilnost tijekom ekstrudiranja je također promjenjiva. Ove promjene su obrađene u radovima koji se odnose na prehrambene promjene tijekom ekstrudiranja (Björck i Asp, 1983.; Camire, 1998.; 2000.; Camire i sur., 1990.; Cheftel, 1986.; De la Gueriviere i sur., 1985.), kao i u preglednom radu o održivosti vitamina (Killeit, 1994.), gdje je naveden i utjecaj parametara ekstruzije na razgradnju vitamina (**Tablica 3**).

Tablica 3 Parametri ekstruzije koji utječu na razgradnju vitamina (Killeit, 1994.)

temperatura ekstruzije	↑
brzina puža	↑
unesena specifična energija	↑
vlažnost materijala	↓
promjer sapnice	↓

Smanjenje temperature i smicanja unutar ekstrudera štiti većinu vitamina. Među vitaminima topljivim u mastima, vitamini D i K su prilično stabilni. Vitamini A i E te njihovi srodni spojevi, karotenoidi i tokoferoli, nisu stabilni u prisutnosti kisika i topline. β -karoten, kao prekursor vitamina A, dodaje se u hranu u svrhu promjene boje i zbog povećanja antioksidativne aktivnosti. Toplinska razgradnja je glavni čimbenik koji pridonosi gubitku β -karotena tijekom ekstrudiranja (Camire, 2000.). Povećanjem temperature ekstruzije od 125 °C do 200 °C smanjio se udio trans oblika β -karotena u pšeničnom brašnu za više od 50 % (Guzman-Tello i Cheftel, 1990.).

U SAD-u se žitarice, uključujući i one koje se koriste za proizvodnju ekstrudirane hrane, moraju obogaćivati s B vitaminima. Veoma malo je poznato o stabilnosti dodanih nutrijenata tijekom ekstruzije u odnosu na prirodno prisutne vitamine u hrani. U vodi topljiv vitamin, najosjetljiviji na termičku obradu, je tiamin. Stabilnost tiamina tijekom ekstruzije je vrlo različita, što je zabilježeno u Killeit-ovom (1994.) radu, gdje se raspon gubitka kreće od 5 do 100 %. Andersson i Hedlund (1990.) su zabilježili veliki gubitak tiamina tijekom ekstruzije bez dodatka vode, dok utjecaja na riboflavin (B₂) i niacin praktično nema.

Askorbinska kiselina (vitamin C) također je osjetljiva na toplinu i oksidaciju. Udio ovog vitamina snižen je tijekom ekstruzije pšeničnog brašna na višim temperaturama i relativno niskoj vlažnosti materijala (10 %) (Andersson i Hedlund, 1990.). Dodani vitamin C bio je prilično stabilan u ekstrudiranim žitaricama za doručak koje su sadržavale koncentrat borovnice, ali je gubitak bio mnogo veći u sličnim proizvodima bez koncentrata borovnice (Chaovanalikit, 1999.).

Plunkett i Ainsworth (2007.) u svom radu o utjecaju temperature i brzine puža na stabilnost L-askorbinske kiseline tijekom ekstruzije zaključili su da je najbolja održivost pri nižoj temperaturi i manjem broju okretaja puža. Boyaci i sur. (2012.) u radu o utjecaju klasične i hladne ekstruzije (s upuhivanjem CO₂) na stabilnost tiamina i riboflavina u kukuruznim ekstrudatima obogađenih vitaminima zaključili su da je stabilnost riboflavina prilično dobra te da je značajniji gubitak zabilježen samo pri temperaturi 130 °C i vlažnosti 25 %, dok je tiamin dosta osjetljiviji na povišenu temperaturu te su i njegovi gubici značajniji.

Shih i sur. (2009.) zabilježili su značajan gubitak β-karotena i antocijana u žutom i narančastom slatkom krumpiru nakon ekstruzije. Athar i sur. (2006.) navode da zadržavanje vitamina tijekom ekstrudiranja uglavnom ovisi o stabilnosti vitamina, pa su tako npr. tiamin i piridoksin osjetljiviji na toplinu u usporedbi s riboflavinom. Osim toga, zaključili su da proizvodi dobiveni u ekstruderu s kratkom cijevi (90 mm) imaju veću stopu zadržavanja vitamina B skupine (44 – 62 %) u odnosu na 20 % zadržavanja za ekstruder s dugom cijevi.

Zanimljiva su istraživanja vezana o održavanju folne kiseline, odnosno folata tijekom ekstruzije, jer njen nedostatak u prehrani trudnica ima veliku vjerojatnost pojave urođenih oštećenja neuralne cijevi kod djece. Tako su Riaz i sur. (2009.) u svom preglednom radu o utjecaju ekstruzije na stabilnost vitamina zaključili da ekstruzija ima značajan utjecaj na degradaciju folne kiseline. Shrestha i sur. (2012.) u svom su radu za obogaćivanje ekstrudata koristili mikroinkapsuliranu 5-metiltetrahidrofolnu kiselinu (5-MTHF), koju navode kao bolji izvor folata u odnosu na samu folnu kiselinu. Međutim, 5-MTHF je dosta osjetljivija na povišenu temperaturu, pa su stoga koristili postupak mikroinkapsulacije u svrhu bolje zaštite, što se i potvrdilo u njihovom istraživanju.

2.4.7. Sekundarni biljni metaboliti (fitokemikalije)

S napretkom znanosti o prehrani, uočena je prisutnost nenutritivnih kemijskih spojeva u hrani i njihov veliki značaj. Naime, sekundarni biljni metaboliti biološki su aktivni spojevi biljaka, a u ljudskom organizmu imaju zaštitnu ulogu prema različitim bolestima suvremenog doba, posebice kardiovaskularnim bolestima i karcinomima. Stoga treba obratiti pažnju i na promjene ovih sastojaka tijekom ekstrudiranja.

Primjerice, poznato je da genistein i fitoestrogen iz soje mogu pomoći prevenciji raka dojke, a ekstrudiranjem soje, iako je poboljšán okus proizvoda, značajno se reducirao udio spomenutih komponenti (Camire, 2000.). Ekstruzija koncentrata proteina soje i smjese kukuruzne krupice i koncentrata proteina soje (80:20) nije imala utjecaj na udio ukupnih izoflavona (Mahungu i sur., 1999.).

Među fitokemikalijama polifenoli čine jednu od najbrojnijih i najšire rasprostranjenih skupina spojeva u biljnom svijetu, s više od 8000 trenutačno poznatih struktura, od jednostavnih hidroksimetilnih kiselina i antocijana (biljni pigmenti) do složenijih flavonoida i tanina čije je osnovno obilježje prisutnost jednog ili više hidroksiliranih benzenskih prstenova (Blasco i sur., 2005.). Fenolni spojevi u žitaricama te voću i povrću djeluju kao antioksidansi i imaju pozitivne zdravstvene učinke. Stoga su ovi spojevi, uključujući i veliku skupinu flavonoida, predmet istraživanja mnogih znanstvenika. Rezultati istraživanja o utjecaju procesa ekstruzije na polifenole su različiti. Dok s jedne strane Özer i sur. (2006.) navode da ekstruzija nema značajniji utjecaj na polifenole, s druge strane Zielinski i sur. (2001.) navode povećanje količine fenolnih kiselina, a Sharma i sur. (2012.) značajno sniženje ukupnih polifenola.

Udio ukupnih slobodnih fenola, na prvom mjestu klorogenske kiseline, značajno je snižen tijekom ekstruzije. Veći udio fenola održi se pri višoj temperaturi ekstruzije i višoj vlažnosti. "Izgubljeni" fenoli najvjerojatnije su oni koji reagiraju međusobno ili s drugim spojevima, pri čemu nastaju veće u vodi netopljive molekule (Camire, 2000.).

Antocijani, crveni do plavi biljni pigmenti, osiguravaju privlačne boje proizvoda i vjeruje se da djeluju kao antioksidansi koji štite organizam od kardiovaskularnih bolesti (Camire i sur., 2002.). Udio antocijana borovnice znatno je snižen nakon ekstruzije i dodatka askorbinske kiseline u žitarice za doručak koje sadrže kukuruznu krupicu i saharozu (Chaovanalikit, 1999.). Nadalje, Camire i sur. (2002.) utvrdili su degradaciju antocijana borovnice nakon ekstruzije u količini od čak 90 %, a antocijana crvenog grožđa 74 %, pri istim uvjetima ekstruzije.

Camire i sur. (2007.) u svom istraživanju o utjecaju dodatka sušene borovnice, brusnice, grožđa i maline u kukuruzno brašno bez klice uspoređivali su dobivene ekstrudate s dodanim

voćem s kontrolnim ekstrudatima kukurznog brašna bez klice i bez dodatka navedenog voća. Utvrđena je veća antioksidativna aktivnost, kao i udio ukupnih fenola u proizvodima s dodanim voćem te je utvrđeno da se antocijani iz voća zadržavaju u određenoj mjeri u proizvodima nakon provedene ekstruzije, ali su njihove razine niske iz razloga što su korišteni mali postotci dodanih sastojaka. Şensoy i sur. (2006.) utvrdili su da prženje značajno snižava antioksidativnu aktivnost, za razliku od ekstruzije koja ne uzrokuje značajne promjene.

Utvrđeno je da se tijekom ekstruzije malo snižava antioksidativna aktivnost i udio ukupnih fenola, ali ekstruzija bitno utječe na sniženje udjela rezistentnog škroba (Limsangouan i sur., 2010.). Anton i sur. (2009.) zaključili su da su se udio fenola i antioksidativna aktivnost ekstrudiranih proizvoda značajno snizili u odnosu na neekstrudirane uzorke. Veći udio polifenola i flavonoida te bolja antioksidativna aktivnost utvrđena je pri nižoj temperaturi ekstruzije (Delgado-Licon i sur., 2009.). Stojceska i sur. (2008.a; 2009.) zabilježili su da ekstruzija ima utjecaj na povećanje udjela ukupnih fenola i antioksidativne aktivnosti, dok značajniji utjecaj ekstruzije na udio polifenola nije zabilježen nakon dodatka pivskog tropa (Ainswort i sur., 2007.; Stojceska i sur. 2008.b).

Korus i sur. (2007.) proveli su ispitivanje fenolnih spojeva i antioksidativne aktivnosti nakon provedene ekstruzije 3 sorte graha te zaključili da se u jednoj sorti udio ukupnih fenola povećao za 14 %, dok kod druge dvije ekstruzija utječe na sniženje udjela ukupnih fenola. Osim toga, zaključili su da ekstruzija uzrokuje smanjenje antioksidativne aktivnosti u odnosu na neekstrudirane uzorke.

2.4.8. Tvari arome

Ekstrudirana hrana odlikuje se vrlo ugodnom teksturom, ali se u prošlosti malo radilo na poboljšanju njenog okusa i mirisa. Hlapljive arome odvođe se vodenom parom, koja nastaje termičkom obradom sirovine i isparavaju nakon izlaska iz sapnice. Objavljena su dva značajna pregledna rada vezana uz ekstruziju i aromu (Camire i Belbez 1996.; Riha i Ho, 1998.). Visoke temperature u kućištu ekstrudera i mala vlažnost pogoduju Maillard-ovim reakcijama, čiji su produkti odgovorni za karakterističnu aromu termički procesiranih proizvoda žitarica. Dodavanje aroma nakon ekstrudiranja obično se primjenjuje da bi se pospješila njihova ugradnja i postojanost. Neka istraživanja preporučuju dodavanje prije, ili tijekom ekstrudiranja, jer se na taj način povećava stabilnost i zadržavanje arome (Camire, 2000.). Stabilnost aromatičnih sastojaka u škrobnim ekstrudatima najveća je kada se direktno ubrizgavaju u kućište ekstrudera, neposredno prije sapnice (Kollengode i Hanna, 1997.b). Mala vlažnost mase i upotreba nativnog škroba, umjesto preželatiniziranog, također pridonosi zadržavanju arome. Nadalje, Kollengode i Hanna (1997.a) utvrdili su zadržavanje

arome 70 – 100 % kada aroma tvori komplekse s ciklodekstrinima prije procesa ekstruzije. Istraživanje s β -ciklodekstrinima u svrhu poboljšanja održivosti arome tijekom ekstruzije kukuruznog škroba proveli su i Yuliani i sur. (2006.).

Interakcija glavnih sastojaka žitarica, tijekom ekstruzije, s nehlapivim komponentama, kao što su aminokiseline i masne kiseline, može dovesti do proizvodnje dodatnih mirisnih spojeva koji bi također pridonijeli aromi ekstrudiranih proizvoda (Solina i sur., 2005.). Solina i sur. (2007.) u svom su istraživanju također zaključili da nastanak spojeva Maillard-ovih reakcija i spojeva sa sumporom izraženija je pri višoj temperaturi ekstruzije (pri 180 °C u odnosu na 150 °C).

2.4.9. Toksini

Jedna od najznačajnijih prednosti ekstrudiranja nad drugim procesima obrade sirovina je redukcija prirodnih toksina i antinutritivenata koji se nalaze u hrani. Ovi spojevi izazivaju trovanja ili smanjuju iskorištenje nutrijenata. Iako neki od njih imaju blagotvorne učinke na odraslu populaciju, kod djece i mladih životinja mogu izazvati retardiranost i zaostanak u razvoju (Camire, 2000.).

Obično se nekoliko prirodnih toksina istovremeno uništava, što olakšava i ubrzava postupak. Tako su, primjerice, inhibitori lecitina i α -amilaze potpuno uništeni pri ekstrudiranju graha, osim pri temperaturi 140 °C i vlažnosti 30 % (Martín-Cabrejas i sur., 1999.).

Vjerojatno najzanimljiviji spoj ove grupe je tripsin-inhibitor (TI), koji se nalazi u leguminozama, a reagira s enzimom probave proteina. Dugotrajna konzumacija ovog spoja vodi do nesrazmjernosti u rastu i hipertrofije gušterače, jer tijelo na njegovu prisutnost reagira produkcijom veće količine enzima. Van den Hout i sur. (1998.) zaključili su da je toplina, a ne smicanje, primarni čimbenik koji utječe na inaktivaciju TI u brašnu soje.

Još jedan značajan utjecaj odnosi se na alergene u hrani. Iako ekstrudiranje ne može eliminirati sve alergenske proteine, razvoj procesa vodi u ovom smjeru. Upotreba puža s diskovima za gnječenje osigurava uništavanje navedenih komponenti u soji pri relativno niskim temperaturama, izazivajući denaturaciju, prvenstveno povećanjem primijenjenog smicanja (Ohishi i sur., 1994.). Povišenje temperature također smanjuje količinu alergena, ali promjene u količini doziranja uzorka i brzini rotiranja puža nisu dale uspjeha. Temperatura ekstruzije i specifična mehanička energija najvažniji su čimbenici koji utječu na smanjenje ovih sastojaka u ekstrudiranom brašnu graška (Della Valle i sur., 1994.).

Molinié i sur. (2005.) proveli su ispitivanje žitarica za doručak na francuskom tržištu te utvrđivali prisutnost ohratoksina A, citrinina i fumonizina B te zaključili da su neki od proizvoda bili kontaminirani sa sva tri mikotoksina.

Ekstruzija ima značajan utjecaj na inaktivaciju deoksinivalenola (DON), dok je utjecaj na aflatoksin B₁ vrlo nizak te bi za njegovu detoksifikaciju bili potrebni puno stroži uvjeti ekstruzije (Cazzaniga i sur., 2001.). Utjecaj ekstruzije na sniženje udjela aflatoksina (B₁, B₂, G₁, G₂) tijekom ekstruzije kontaminiranog brašna riže proveli su Castells i sur. (2006.) te utvrdili da ekstruzija utječe na sniženje udjela aflatoksina u rasponu 51 – 95 %, ovisno o tipu aflatoksina i primijenjenim uvjetima ekstruzije.

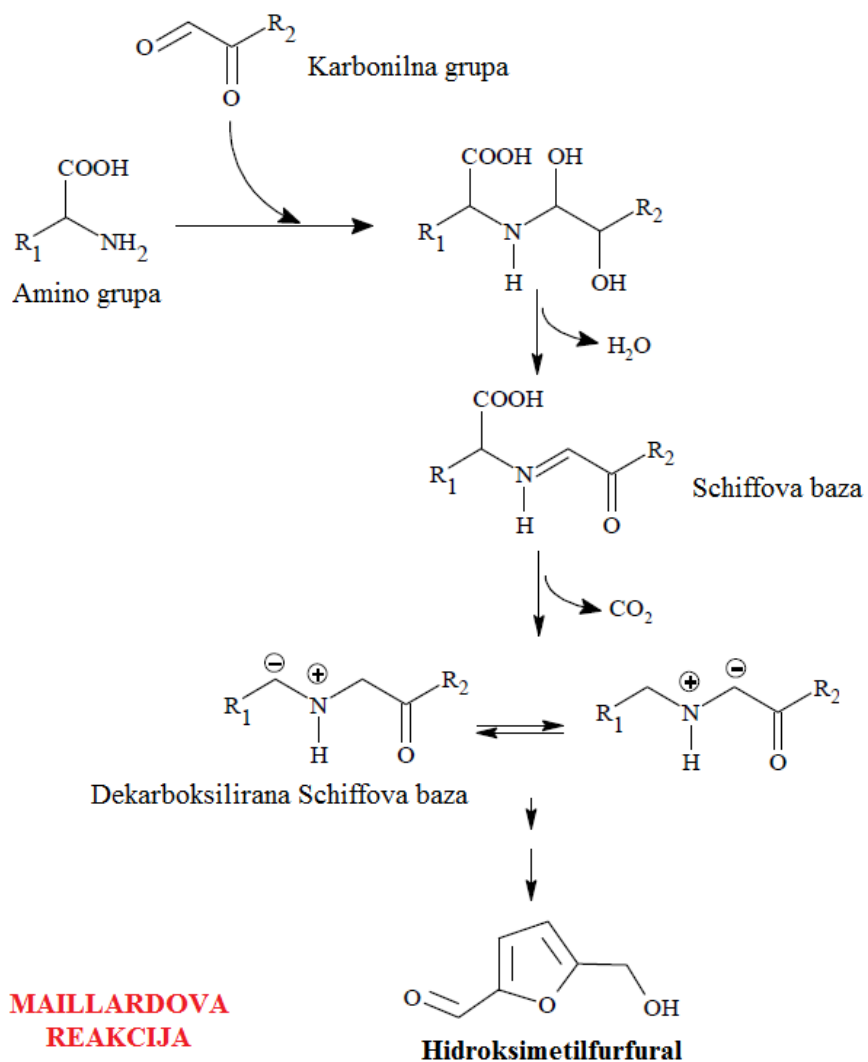
Nwabueze (2007.) u svom je radu utvrdio da ekstruzija značajno snižava aktivnost TI te udio fitinske kiseline i tanina u ekstrudatima i to u vrijednostima od 91 %, 44 % i 92 %. Anton i sur. (2009.) zaključili su da je nakon ekstruzije zabilježeno sniženje udjela fitinske kiseline za 50 %, a TI za 100 % u odnosu na neekstrudirane uzorke. Méndez-Albores i sur. (2009.) u radu s ekstruzijom sirka utvrdili su da ekstruzija utječe na sniženje udjela aflatoksina u rasponu 17 – 92 %, ovisno o tipu aflatoksina i uvjetima ekstruzije.

2.4.10. Hidroksimetilfurfural (HMF) i akrilamid

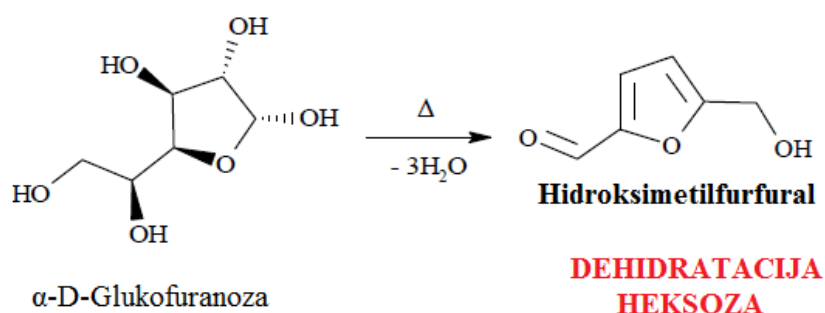
U zadnje vrijeme, dva spoja koja su privukla posebnu pažnju brojnih znanstvenika zbog svog visokog toksikološkog potencijala i široke rasprostranjenosti u hrani su akrilamid i hidroksimetilfurfural (HMF) (Capuano i sur., 2009.). HMF i akrilamid u hrani nastaju Maillardovim reakcijama tijekom obrade namirnica bogatim ugljikohidratima i proteinima pri visokim temperaturama. Novija istraživanja pokazala su da oba spoja imaju potencijalno karcinogeno djelovanje.

Hidroksimetilfurfural

HMF je jedan od najznačajnijih međuprodukata dobro poznatih Maillardovih reakcija (**Slika 11**). On je rani pokazatelj ovih reakcija, budući da nastaje u prvim koracima, a pojavljuje se u mnogim namirnicama bogatim ugljikohidratima (Teixidó i sur., 2011.). Osim toga, ovaj ciklički aldehid također nastaje i tijekom kiselinske hidrolize heksoza (**Slika 12**) putem eliminacije tri molekule vode (Kroh, 1994.; Gökmen i sur., 2012.). Nadalje, HMF je jedan od produkata razgradnje askorbinske kiseline te se koristi za procjenu intenziteta termičke obrade u proizvodnji voćnih sokova (Burdurlu i sur., 2006.). Prema tome, HMF ne nastaje samo Maillardovim reakcijama, nego i tijekom degradacije heksoza i karamelizacije, za koje nije potrebna prisutnost amino skupine (Teixidó i sur., 2008.).



Slika 11 Mehanizam nastanka HMF-a tijekom Maillardove reakcije (Gökmen, 2007.)



Slika 12 Mehanizam nastanka HMF-a tijekom hidrolize heksoza (Gökmen, 2007.)

Osim temperature, kao glavnog čimbenika, brzina formiranja HMF-a u hrani ovisi i o vrsti šećera, pH vrijednosti, aktivitetu vode te udjelu dvovalentnih kationa (Capuano i Fogliano, 2011.). Naročito je prisutan u prekomjerno procesiranim namirnicama, a njegov utjecaj na zdravlje još uvijek je predmet brojnih diskusija – dok jedni ističu njegovu karcinogenost, cito- i genotoksičnost, drugi smatraju da je njegov utjecaj na zdravlje zanemariv (Gökmen i Şenyuva, 2006.a). Posebna zabrinutost za HMF vezana je uz njegovu pretvorbu u 5-sulfoksimetilfurfural (SMF) i 5-klormetilfurfural (CMF), za koje su utvrđena citotoksična, nefrotoksična, mutagena i kancerogena svojstva te ih se povezuje s nastankom raka debelog crijeva, jetre i raka kože (Gökmen i Şenyuva, 2006.a; Capuano i Fogliano, 2011.; Teixidó i sur., 2011.). Nastanak SMF-a potvrđen je i u *in vivo* analizi na miševima, ali do sada nema podataka o njegovom nastanku iz HMF-a kod ljudi (Capuano i Fogliano, 2011.; Serpen i sur., 2012.; Van Der Fels-Klerx i sur., 2014.), pa stoga i sami mehanizmi negativnog utjecaja HMF-a na ljude nisu u potpunosti razjašnjeni (Janzowski i sur., 2000.; Husøy i sur., 2008.).

Iako je HMF gotovo potpuno odsutan u svježim i netretiranim namirnicama, njegov udio povećava se tijekom zagrijavanja, što može poslužiti kao alat za kontrolu termičke obrade i intenziteta reakcija posmeđivanja. Osim toga, prisutnost HMF-a može biti i indikator nepovoljnih uvjeta skladištenja u različitim proizvodima, kao što su pekmez, med, dječja hrana. S obzirom na to, Codex Alimentarius i Europska unija (Alinorm 01/25, 2001.; Directive 2001/110/EC, 2001.) propisali su maksimalnu količinu HMF-a u medu (40 mgkg^{-1}) i soku od jabuke (50 mgkg^{-1}). Prisutnost HMF-a karakteristična je za pekarske proizvode i kekse, a može se naći i u medu, proizvodima na bazi voća i povrća (paste, sokovi), dječjoj hrani i dr. (Rada-Mendoza i sur., 2002.; Spano i sur., 2006.; Capuano i Fogliano, 2011.; Van Der Fels-Klerx i sur., 2014.).

U literaturi se navode različite metode za određivanja HMF-a, koje se mogu klasificirati u 3 osnovne grupe:

- kolorimetrijske,
- spektrofotometrijske,
- kromatografske metode (Rufián-Henares i sur., 2009.).

Budući da kolorimetrijske i spektrofotometrijske metode ne daju zadovoljavajuće rezultate, a zahtijevaju i upotrebu opasnih kemikalija te zbog nedostatka specifičnosti reagenasa i značajne statističke razlike u rezultatima danas su razvijene različite kromatografske metode određivanja HMF-a.

Kromatografske metode danas se uspješno koriste za određivanje spojeva furana u različitim vrstama prehrambenih proizvoda. Ove metode mogu se primijeniti za odvojeno određivanje

furfurala i HMF-a, pri čemu nastanak boje nije potreban kao kod kolorimetrijskih metoda, budući da furfurali pokazuju izvrsnu apsorpciju UV zraka valne dužine oko 280 nm (HMF – 284 nm; furfural – 277 nm) (Gökmen i Şenyuva, 2006.a; Rufián-Henares i sur., 2009.). Stoga je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) uz primjenu UV detektora najčešće korištena metode za određivanje HMF-a u velikom broju prehrambenih proizvoda (Ramírez-Jiménez i sur., 2000.; Rufián-Henares i sur., 2001.; Rada-Mendoza i sur., 2002.; Spano i sur., 2006.; Vorlová i sur., 2006.; Capuano i sur., 2009.), pa se ova metoda danas smatra i referentnom metodom (AOAC 980.23). Međutim, glavni nedostatak ove metode jest to što mnogi drugi spojevi prirodno prisutni ili nastali u hrani tijekom procesiranja mogu također apsorbirati ove valne dužine, što može negativno utjecati na kvantifikaciju HMF-a primjenom UV detekcije. Ovaj problem može posebno biti izražen kod mjerenja niskih udjela (Gökmen i Şenyuva, 2006.a; Teixidó i sur., 2008.; Sampson, 2011.).

Stoga su u zadnje vrijeme razvijene selektivnije metode, temeljene na masenoj spektrometriji (MS). LC-MS te LC-MS/MS metode korištene su za određivanje udjela HMF-a u različitim vrstama proizvoda, pri čemu su obično metodom praćenja odabranih iona (engl. *selected-ion monitoring*; SIM), praćeni ioni s vrijednostima m/z 109 i m/z 127 (Gökmen i Şenyuva, 2006.a; Teixidó i sur., 2008.). Osim toga, moguća je i primjena GC-MS metode, iako je prije analize potrebno napraviti derivatizaciju HMF-a, što predstavlja glavni nedostatak ove metode (Teixidó i sur., 2006.).

Analizu HMF-a, primjenom LC-MS metode u SIM modu, u 16 uzoraka dječje hrane (3 bazirana na mlijeku i 13 na bazi žitarica) u svom su istraživanju proveli Gökmen i Şenyuva (2006.a) te utvrdili da su svi uzorci bazirani na mlijeku, kao i 8 uzoraka na bazi žitarica imali $<1 \mu\text{gg}^{-1}$ HMF-a. Ostali uzorci na bazi žitarica imali su udio HMF-a do $5 \mu\text{gg}^{-1}$, uz izuzetak jednog uzorka u kojem je zabilježen vrlo visok udio ($57,18 \mu\text{gg}^{-1}$).

Linearno povećanje udjela HMF-a s povećanjem udjela šećera u recepturi u svom su istraživanju utvrdili Gökmen i sur. (2007.) tijekom pečenja keksa pri $205 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 11 min, pri čemu je utjecaj dodatka glukoze na stvaranje HMF-a imao značajniji utjecaj od dodatka saharoze.

Tijekom tostiranja kruha s brašnom raži utvrđeni su veći udjeli HMF-a u odnosu na uzorke s brašnom pšenice (Capuano i sur., 2009.). Ovu pojavu autori objašnjavaju mogućim većim udjelom proteina, odnosno slobodnih aminokiselina u brašnu raži u odnosu na pšenično brašno.

Ramírez-Jiménez i sur. (2000.) primjenom HPLC metode s UV detektorom (284 nm) odredili su udio HMF-a u 9 pekarskih proizvoda sa španjolskog tržišta te utvrdili da su se udjeli kretali u rasponu $4,1 - 151,2 \text{ mgkg}^{-1}$, ovisno o vrsti proizvoda (pečeni ili prženi) i sastavu zamjesa.

Teixidó i sur. (2006.) u svom istraživanju o određivanju HMF-a pomoću GC-MS metode u različitim prehrambenim proizvodima, utvrdili su da su se udjeli HMF-a u žitaricama za doručak kretale od $24,7 \mu\text{gg}^{-1}$ do $46,8 \mu\text{gg}^{-1}$. Istraživanjem na istoj grupi proizvoda sa španjolskog tržišta, samo uz primjenu LC-MS/MS metode, dobiveni su slični rezultati ($27,2 - 47,2 \mu\text{gg}^{-1}$) (Teixidó i sur., 2008.).

Nadalje, Teixidó i sur. (2011.) utvrdili su udjele HMF-a u velikom broju različitih vrsta proizvoda: žitarice za doručak ($12,6 - 46,2 \text{mgkg}^{-1}$), keks ($2,5 - 34,1 \text{mgkg}^{-1}$), dvopek ($41,7 - 590,7 \text{mgkg}^{-1}$), kava ($113,3 - 1093,0 \text{mgkg}^{-1}$), čokolada ($42,1 - 164,7 \text{mgkg}^{-1}$), i dr.

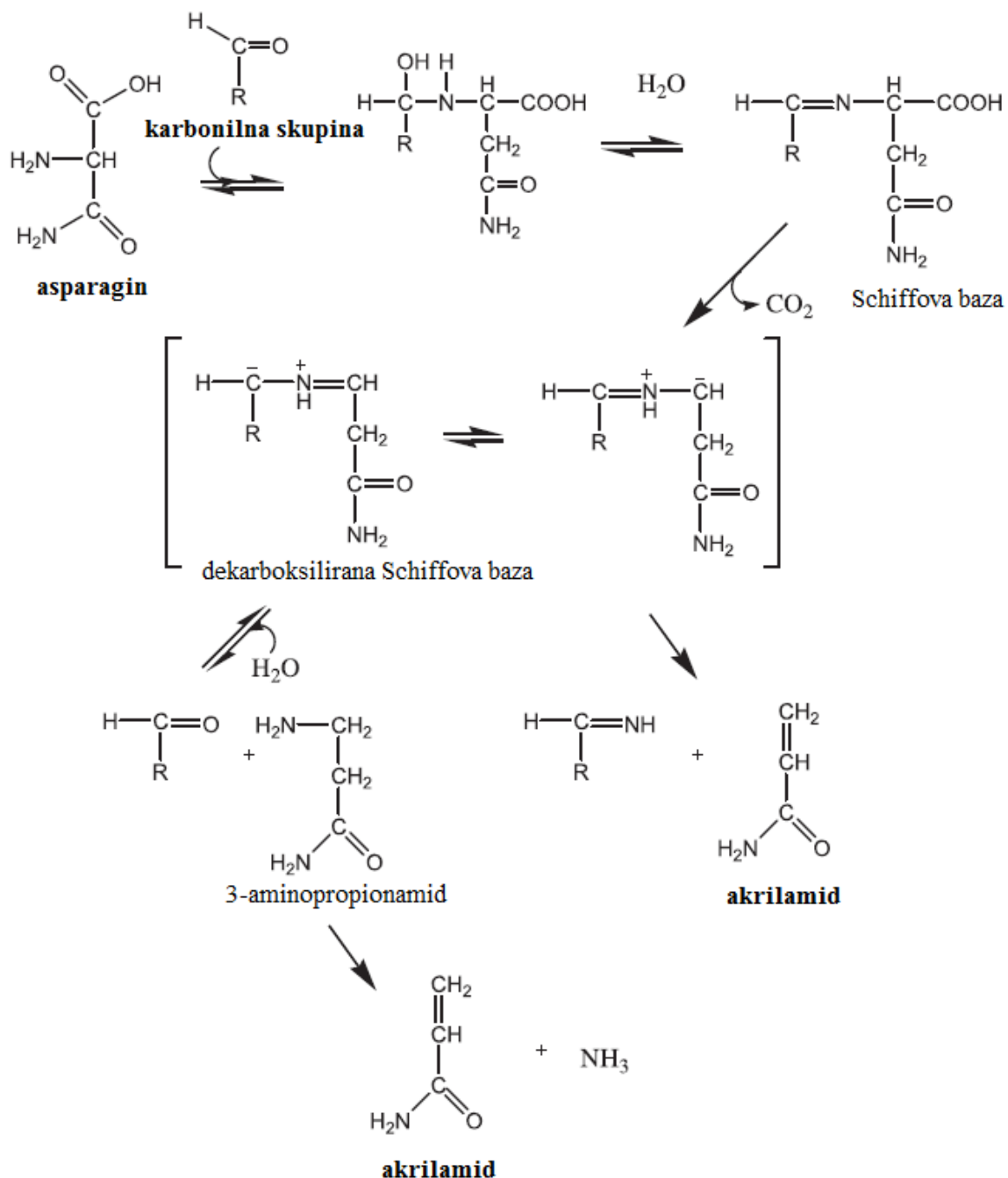
Utjecaj infracrvenog zagrijavanja u trajanju od 50 s do 100 s, uz primjenu temperatura od 110°C do 140°C , na udio HMF-a u kukuruznom brašnu ispitivali su Žilić i sur. (2013.). Iako u netretiranom uzorku nije zabilježena prisutnost HMF-a, povećanje njegovog udjela zabilježeno je povećanjem vremena i temperature tretiranja.

Akrilamid

Akrilamid je jedan od produkata Maillardovih reakcija, koji prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (IARC) ima genotoksična i kancerogena svojstva, a u visokim dozama također i neurotoksična svojstva. Stoga je akrilamid od strane IARC-a klasificiran kao „potencijano karcinogen za ljude“ (IARC, 1994.). U travnju 2002. godine, istraživači sa Sveučilišta u Stockholmu i Švedska agencija za hranu (SNFA) utvrdili su značajne udjele akrilamida u velikom broju prženih i pečenih proizvoda, bogatih ugljikohidratima, kao što su čips, prženi krumpir, kruh i kava (SNFA, 2002.; Tareke i sur., 2002.). Ubrzo nakon toga objavljena su brojna istraživanja vezana uz mehanizam nastanka akrilamida u hrani (Mottram i sur., 2002.; Stadler i sur., 2002.; Zyzak i sur., 2003.; Yaylayan i sur., 2003.; Friedman, 2003.), pri čemu je utvrđeno da temelj njegova formiranja predstavlja aminokiselina asparagin.

Primarni mehanizam nastanka vezan je uz Maillardovu reakciju između slobodnog asparagina i karbonilne skupine (najčešće reducirajući šećeri) (**Slika 13**). Iako asparagin u načelu može biti preveden u akrilamid pomoću termički inducirane dekarboksilacije i deaminacije, u praksi su potrebni ugljikohidrati kako bi utjecali na pretvorbu asparagina u akrilamid. Dok u teoriji mnogi karbonilni spojevi mogu uzrokovati ovu reakciju, pokazalo se da su ipak mnogo reaktivniji α -hidroksi karbonilni spojevi, poput glukoze i fruktoze. Tijekom Maillardovih reakcija Schiffova baza može biti hidrolizirana, pri čemu nastaje 3-aminopropionamid, kao značajni prekursor akrilamida, ili direktno 1,2-eliminacijom prevedena u akrilamid. Osim navedenog puta nastanka 3-aminopropionamida, on može nastati u hrani i enzimskom dekarboksilacijom slobodnog asparagina. Akrilamid iz navedenog spoja može nastati reakcijom deaminacije. Iako akrilamid u hrani prvenstveno

nastaje tijekom Maillardovih reakcija, postoje i drugi manje značajni putovi formiranja. Jedan od njih je iz akroleina i akrilne kiseline, koji mogu nastati dehidratacijom glicerola, pogotovo ako se masti zagrijavaju na nepropisno visokoj temperaturi. Osim toga, akrilamid može nastati zajedno s amonijakom tijekom degradacije aminokiselina, kao i iz pšeničnog glutena, gdje se kao ključni prekursor navodi aminokiselina alanin (Eriksson, 2005.; Claus i sur., 2008.; Capuano i Fogliano, 2011.).



Slika 13 Primarni mehanizam nastanka akrilamida (Claus i sur., 2008.)

S obzirom na navedene potencijalno štetne učinke akrilamida na ljudski organizam, brojna istraživanja upravo su usmjerena na njegovo smanjenje u hrani. Istraživanja su pokazala da vlažnost ima značajan utjecaj na njegovo formiranje tijekom procesiranja te u pravilu više vrijednosti nastaju pri nižoj vlažnosti. Nadalje, značajan utjecaj ima i kemijski sastav samih sirovina, pri čemu se kao najvažniji parametri navode udio asparagina i reducirajućih šećera (Mulla i sur., 2011.). Dobar učinak na sniženje udjela akrilamida pokazala je primjena asparaginaze, kako u proizvodima na bazi krumpira (Pedreschi i sur., 2008.), tako i u proizvodima na bazi žitarica, pri čemu je utvrđeno smanjenje akrilamida i do 90 %, bez utjecaja na organoleptička svojstva proizvoda (Capuano i sur., 2008.; 2009.; Masatcioglu i sur., 2014.). Sniženje pH vrijednosti namakanjem u otopini limunske kiseline prije prženja pomfrita i ploški krumpira, također se pokazalo kao učinkovit način za značajno smanjenje nastanka akrilamida u ovim proizvodima (Jung i sur., 2003.; Pedreschi i sur., 2004.; 2007.). Osim toga, dodatak aminokiselina, prvenstveno glicina pokazao je dobre rezultate u sprječavanju nastanka akrilamida u pekarskim proizvodima (Brathen i sur., 2005.; Morales i sur., 2008.; Capuano i sur., 2009.). Hedegaard i sur. (2008.) utvrdili su sniženje udjela akrilamida u pšeničnom pecivu za 67 % dodatkom ružmarinovog ulja u zamjes.

Prehrambena industrija, države članice Europske unije i Europska komisija od 2002. ulažu znatne napore u ispitivanje načina nastajanja akrilamida i sniženja njegovih razina u prerađenoj hrani. Tako je organizacija „FoodDrinkEurope“, koja zastupa europsku industriju hrane i pića, sastavila „paket instrumenata“ (FoodDrinkEurope, 2011.), koje proizvođači mogu selektivno upotrijebiti u skladu sa svojim odgovarajućim potrebama i mogućnostima, a u cilju snižavanja udjela akrilamida u svojim proizvodima. Nadalje, Europska komisija 2007. godine izdala je prvi puta Preporuku o ispitivanju udjela akrilamida u hrani (EC, 2007.). Države članice pratile su od 2007. do 2009. godine udjele akrilamida u hrani u skladu s navedenom Preporukom, a od 2010. u skladu s Preporukom iz 2010. (EC, 2010.). Praćenje je usmjereno na prehrambene proizvode za koje je poznato da sadržavaju visok udio akrilamida i/ili znatno pridonose unosu prehranom kod ljudi. Na osnovi dobivenih rezultata istraživanja Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) prikupila je rezultate praćenja od 2007. do 2010. godine te ih objavila u znanstvenom izvješću od 18. listopada 2012. (EFSA, 2012.). EFSA je zaključila da u raznim prehrambenim skupinama nema sustavnog kretanja prema nižim udjelima akrilamida te da je sniženje udjela akrilamida utvrđeno samo u nekoliko kategorija hrane, dok je u ostalim kategorijama utvrđeno povećanje udjela. Na temelju ovoga izvješća i rezultata ispitivanja dobivenih tijekom 2011. i 2012. Europska komisija donijela je novu Preporuku od 8. studenog 2013. (EC, 2013.) u kojoj su navedene indikativne vrijednosti akrilamida za veliki broj proizvoda (**Tablica 4**).

Tablica 4 Indikativne vrijednosti akrilamida na temelju podataka praćenja EFSA-e od 2007. do 2012. (EC, 2013.)

Prehrambeni proizvod	Indikativna vrijednost [μgkg^{-1}]
Pomfrit, gotovi	600
Čips od svježih krumpira i od tijesta od krumpira Krekeri na bazi krumpira	1000
Meki kruh: (a) Kruh na bazi pšenice (b) Meki kruh koji nije na bazi pšenice	80 150
Žitarice za doručak (osim kaše od zobnih pahuljica): - proizvodi od posija i žitarice od cjelovitog zrna, ekspanzirane žitarice (ekspanziranje je važno samo ako se označuje) - proizvodi na bazi pšenice i raži - proizvodi na bazi kukuruza, zobi, pira, ječma i riže	400 300 200
Keksi i oblatne Krekeri osim krekerja na bazi krumpira Hruskavi kruh Medenjaci začinjani đumbirom Proizvodi slični drugim proizvodima iz ove kategorije	500 500 450 1000 500
Pržena kava	450
Instant (topljiva) kava	900
Zamjene za kavu: (a) zamjene za kavu uglavnom na bazi žitarica (b) druge zamjene za kavu	2000 4000
Hrana za dojenčad, osim prerađene hrane na bazi žitarica: (a) koja ne sadržava suhe šljive (b) koja sadržava suhe šljive	50 80
Keksi i dvopek za dojenčad i malu djecu	200
Prerađena hrana na bazi žitarica za dojenčad i malu djecu, osim keksa i dvopeka	50

Kvantifikacija akrilamida u hrani predstavlja problem zbog njegove male molekularne mase ($71,08 \text{ g mol}^{-1}$), visoke polarnosti, vrlo dobre topljivosti u vodi ($215,5 \text{ g/100 mL}$), velike reaktivnosti te niske hlapljivosti (Rufián-Henares i Morales, 2006.; Oracz i sur., 2011.). Nadalje, glavni problem za kvantifikaciju u složenim sustavima, kakva je hrana, predstavljaju spojevi koji ometaju detekciju, pa je njihovo uklanjanje tijekom ekstrakcije i pripreme uzoraka jedan od ključnih koraka u postupku analize (Oracz i sur., 2011.).

Trenutno nema dostupne službene analitičke metode za određivanje akrilamida u hrani. Međutim, mnogi laboratoriji intenzivno su radili na razvoju analitičkih metoda za određivanje akrilamida u termički tretiranoj hrani. Ove metode uglavnom se temelje na masenoj spektrometriji (MS) u kombinaciji s tekućinskom (LC) (Brathen i Knutsen, 2005.; Gökmen i sur., 2005.; 2008.; 2009.; Gökmen i Şenyuva, 2006.b; Rufián-Henares i Morales, 2006.; Rufián-Henares i sur. 2006.; Hedegaard i sur., 2008.; Capuano i sur., 2008.; 2009.; Shaikh i sur., 2009.; Mulla i sur., 2011.; Masatcioglu i sur., 2014.) ili plinskom kromatografijom (GC) (Pittet i sur., 2004.; Gökmen i sur., 2007.; Lee i sur., 2007.; Russo i sur., 2014.). Usporedbu ovih dviju metoda u svom europskom međulaboratorijskom istraživanju, proveli su Wenzl i sur. (2006.) na određivanju udjela akrilamida u pekarskim i krumpirovim proizvodima. Utvrđeno je da je LC metoda bila puno učinkovitija te je autori navode kao prikladniju za ovu vrstu proizvoda. U svrhu potvrde tijekom analize, bez obzira na vrstu metode, koristi se interni standard $^{13}\text{C}_3$ -akrilamid.

Bromiranje akrilamida u uzorcima u mono- ili dibromo- derivate najčešći je postupak derivatizacije kada se analiza izvodi pomoću GC-MS metode (Eriksson, 2005.; Oracz i sur., 2011.). Većina autora kao nedostatak GC-MS metode upravo navodi potrebnu derivatizaciju akrilamida.

Tijekom LC-MS i LC-MS/MS analiza vrši se praćenje iona s vrijednostima m/z 72 i m/z 55 za akrilamid, odnosno m/z 75 i m/z 58 za $^{13}\text{C}_3$ -akrilamid. Najpopularnije metode ionizacije, koje se koriste u ovim metodama su ionizacija elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionization*; ESI) i kemijska ionizacija pod atmosferskim tlakom (engl. *chemical ionization under atmospheric pressure*; APCI), koja se smatra kao „blaga“ ionizacijska tehnika kojom je omogućena detekcija i vrlo polarnih tvari, kao što je akrilamid (Oracz i sur., 2011.).

Jako velikom broju istraživanja i objavljenih radova na temu nastanka i analize akrilamida u termički tretiranoj hrani prvenstveno doprinosi saznanje o njegovom štetnom utjecaju na ljudski organizam.

Posebnu pažnju istraživači su posvetili prženim proizvodima od krumpira te različitim tipovima pekarskih proizvoda. Tako su Rufián-Henares i sur. (2007.) u svom istraživanju na grickalicama i pekarskim proizvodima koji se nalaze na španjolskom tržištu utvrdili sljedeće

udjele akrilamida: 2085 μgkg^{-1} – za pecivo, 151 μgkg^{-1} – za svježi kruh, 296 μgkg^{-1} – za krekeri i 323 μgkg^{-1} – za grissine. Utjecaj termičkog tretiranja različitih proizvoda (pšenično brašno, kava, krumpirov čips) na promjenu boje i nastanak akrilamida u svom su radu obradili Gökmen i Şenyuva (2006.b) te utvrdili da sličnost između promjene u udjelu akrilamida i parametra a^* (intenzitet crvene boje) tijekom zagrijavanja pokazuje da boja može biti pouzdan indikator razine akrilamida u termički obrađenoj hrani. Značajan udio akrilamida zabilježena je u krumpirovom čipsu (Rufián-Henares i Morales, 2006.), kao i žitaricama za doručak prisutnim na španjolskom tržištu (60 uzoraka), gdje je zabilježen prosječan udio akrilamida od 292 μgkg^{-1} (Rufián-Henares i sur., 2006.). Brathen i Knutsen (2005.) u svom su istraživanju o utjecaju vremena i temperature pečenja različitih pekarskih proizvoda zaključili da su maksimalni udjeli akrilamida zabilježeni u temperaturnom rasponu 190 - 210 °C, ali da su sniženi nakon dugog vremena pečenja.

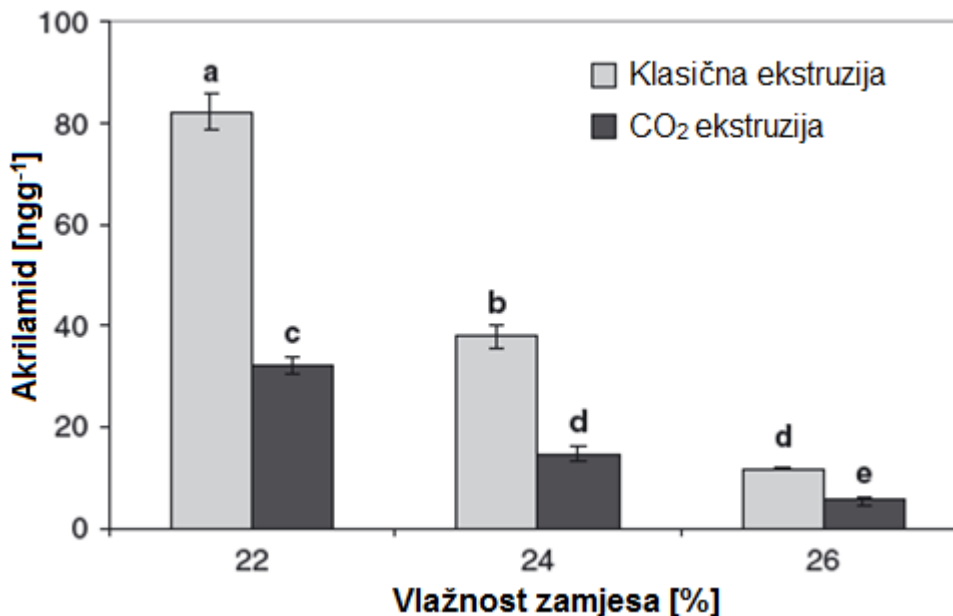
Povećanje udjela akrilamida povećanjem temperature i vremena tostiranja kruha od različitih vrsta brašna (pšenično, cjelovite pšenice i raženo) utvrdili su Capuano i sur. (2008.; 2009.). Osim toga, u navedenim istraživanjima utvrđeno je smanjenje nastanka akrilamida dodatkom glicina ili asparaginaze, pri čemu je bolja učinkovitost zabilježena primjenom asparaginaze (smanjenje nastanka do 88 %), u odnosu na dodatak glicina (smanjenje nastanka do 60 %).

Veći udio akrilamida tijekom pečenja kekisa pri višim temperaturama zabilježen je u istraživanjima koje su proveli Gökmen i sur. (2007.) primjenom GC-MS metode, odnosno Gökmen i sur. (2008.) primjenom LC-MS metode. Osim toga, u navedenim istraživanjima utvrđeno je da zamjena glukoze u recepturi sa saharozom utječe na sniženje udjela akrilamida (Gökmen i sur., 2007.) te da je stupanj posmeđivanja i nastanak akrilamida slijedio isti kinetički model tijekom pečenja kekisa, što može biti indikator njegovog udjela u kekisu (Gökmen i sur., 2008.).

Utjecaj parametara ekstruzije i vrste zamjesa na kvalitetu snack proizvoda od smjesa krumpirovo brašno : pšenična krupica istraživali su Mulla i sur. (2011.). Utvrdili su da povećanje udjela krumpirovog brašna u smjesi utječe na povećanje nastanka akrilamida. Osim toga, zaključeno je da vlažnost i temperatura tijekom ekstruzije imaju značajniji utjecaj na stvaranje akrilamida, u odnosu na brzinu puža. Nadalje, utvrđeno je da dodatak kalcijeva klorida u količini od 50 μmolg^{-1} smanjuje nastanak akrilamida za 65 % i to bez utjecaja na senzorsku kvalitetu proizvoda.

Utjecaj procesa ekstruzije (klasične i CO₂ ekstruzije), dodatka šećera (fruktoze i glukoze) i kemijskih sredstava za dizanje tijesta (NaHCO₃ – natrijev hidrogenkarbonat i NH₄HCO₃ – amonijev hidrogenkarbonat) te vlažnosti zamjesa (22, 24 i 26 %) na udio akrilamida u kukuruznim ekstrudatima ispitali su Masatcioglu i sur. (2014.). Utvrđeno je da vrsta šećera

nije imala značajan utjecaj na nastanak akrilamida, dok je dodatak kemijskih sredstava za dizanje utjecao na povećanje udjela akrilamida, uz značajniji utjecaj dodatka NH_4HCO_3 . Osim toga, povećanje vlažnosti zamjesa i primjena CO_2 ekstruzije značajno su utjecali na sniženje udjela akrilamida (**Slika 14**).



Slika 14 Utjecaj vrste ekstruzije i vlažnosti zamjesa na udio akrilamida u kukuruznim ekstrudatima (Masatcioglu i sur., 2014.)

Iz svega navedenoga može se zaključiti da su brojna istraživanja provedena u svrhu određivanja HMF-a i akrilamida u različitim vrstama proizvoda, uglavnom pekarskih, dok je zabilježen jako mali broj istraživanja vezanih uz određivanje HMF-a u ekstrudiranim proizvodima, pa je stoga i dio ove disertacije bio usmjeren na razvoj metode za određivanje HMF-a i akrilamida primjenom LC-MS/MS metode.

2.5. SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH PROIZVODA

Osnovni sastojci ekstrudiranih proizvoda su škrob i/ili proteini, a najčešće primjenjivane sirovine za njihovu proizvodnju su proizvodi dobiveni iz kukuruza, pšenice, riže i krumpira. Proizvodi drugih žitarica, dobiveni od raži, ječma, zobi i heljde koriste se u manjim količinama, uglavnom u svrhu nutritivnog obogaćivanja ili s ciljem poboljšanja okusa ili funkcionalnih karakteristika ekstrudata. Koriste se i biljni proteini dobiveni iz materijala s visokim udjelom proteina kao što su sojino brašno, slad, sjemenke suncokreta, grašak, ali i proteinske frakcije žitarica kao što je pšenični gluten (Móscicki i Wójtowicz, 2011.).

Sirovine koje se koriste za proizvodnju popularnih ekstrudiranih proizvoda (**Tablica 5**) posjeduju određene osobine pomoću kojih se postiže različitost među proizvodima. Neke od tih osobina podrazumijevaju:

- formiranje određene strukture proizvoda;
- olakšavanje fizikalnih transformacija tijekom ekstruzijskog kuhanja;
- utječu na viskoznost i plastičnost materijala;
- olakšavaju homogenizaciju sastojaka u tjestastim materijalima;
- ubrzavaju otapanje i želatinizaciju škroba;
- poboljšavaju boju i okus proizvoda (Móścicki i Wójtowicz, 2011.).

Tablica 5 Recepti popularnih snack proizvoda (maksimalne vrijednosti sastojaka izražene kao % s. tv.) (Móścicki i Wójtowicz, 2011.)

Sastojak	Kukuruzni snack	Snack od krumpira i žitarica	Pšenični snack
Kukuruzna krupica	90,0	55,0	-
Pšenično brašno	-	-	70,0
Sušeni krumpir (granule)	-	15,0	-
Krumpirov škrob	-	5,0	-
Sojino brašno (odmašćeno)	-	-	5,0
Pšenične mekinje	-	-	10,0
Pšenični gluten	-	2,0	-
Voda	14,0	14,0	16,0
Biljno ulje	1,0	1,5	1,0
Emulgatori	0,3	0,3	0,3
Šećer	-	-	5,0
Maltodekstrini	-	0,5	-
Sol	1,0	1,0	1,5
Poboljšivači okusa	+	+	+
Prašak za pecivo	-	1,5	-
Kalcijev fosfat	-	-	1,5
Mlijeko u prahu (odmašćeno)	1,0	2,0	2,5
Pigmenti	+	+	+

Pri odabiru odgovarajuće sirovine potrebno je obratiti pažnju na:

- nutritivnu vrijednost (primarni čimbenik);
- cijenu (sekundarni);
- dostupnost sirovine (Jozinović, 2011.).

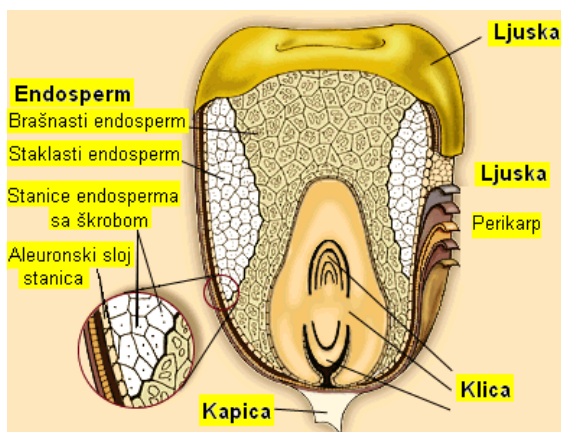
2.5.1. Kukuruz (*Zea mays* L.)

Kukuruz je jednogodišnja biljka koja je, pored pšenice i riže, najvažnija žitarica po opsegu proizvodnje, prometu i privrednom značenju. Važna je sirovina u prehrambenoj industriji za proizvodnju škroba, škrobnih sirupa, alkohola, piva, kvasca i jestivog ulja. Također, vodeća je žitarica i u proizvodnji stočne hrane, zbog svoje visoke energetske vrijednosti (Chaudhary i sur., 2014.; Singh i sur., 2014.).

Kukuruz je najpopularnija sirovina u proizvodnji ekstrudiranih proizvoda. Ovisno o geografskom podneblju, uspijevaju različite sorte kukuruza. Sorte koje se koriste u industriji prerade hrane dijele se na tzv. tvrde i meke – koje se obično koriste za proizvodnju brašna i krupice. Granule škroba u oba tipa kukuruza iznose od 5 – 20 μm , ali imaju različitu formu, ovisno o udjelu amiloze i amilopektina. Sorte voštanog kukuruza odlikuju se niskim udjelom amiloze (1 %) u usporedbi s onim sortama koje se češće koriste, gdje taj udio varira od 25 – 30 % (Móscicki i Wójtowicz, 2011.).

Zrno kukuruzna sastoji se od četiri osnovna dijela (**Slika 15**):

- endosperma (82 – 83 %),
- klice (10 – 11 %),
- perikarpa (5 – 6 %),
- kapice (0,8 – 1,0 %) (Singh i sur., 2014.).



Slika 15 Dijelovi zrna kukuruza (Babić, 2011.)

Perikarp predstavlja vanjsku ovojnicu koju karakterizira visoki udio vlakana, prvenstveno hemiceluloze, celuloze i lignina. Kapica predstavlja glavni ulaz koji propušta vodu i druge tekućine ili plinove u zrno, a sastavljena je uglavnom od netopljivih vlaknastih molekula. Klica ima veliki udio ulja i proteina te se najčešće koristi za proizvodnju ulja kukuruznih klica, koje je bogato polinezasićenim masnim kiselinama (Singh i sur., 2014.).

Osnovu endosperma čini škrob, pored kojega se javljaju i šećeri. Endosperm čini najveći udio u zrnu, pa time sadrži i najviše škroba, a sastoji se od dva dijela: brašnog i staklastog (rožnatog) endosperma. Škrobna zrnca kukuruza su sitna i okruglog oblika. Staklasti dio endosperma ima zbijena škrobna zrnca, koja su krupnija i uglasta. Brašnasti endosperm sadrži više škroba, a škrobne granule su veće i imaju tanku proteinsku mrežu. Prosječan omjer između brašnog i staklastog dijela iznosi 1:2, ali znatno varira ovisno o udjelu proteina u zrnu (Eckhoff i Watson, 2009.).

Prosječni kemijski sastav pojedinih dijelova zrna i njihov udio prikazan je u **Tablici 6**.

Tablica 6 Prosječni kemijski sastav zrna kukuruza (Eckhoff i Watson, 2009.)

Dio zrna	Udio u zrnu [%]	Škrob [% s.tv.]	Masti [% s. tv.]	Proteini [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Šećeri [% s. tv.]
Endosperm	82,3	86,6	0,86	8,6	0,31	0,61
Klica	11,5	8,3	34,4	18,5	10,3	11,0
Perikarp	5,3	7,3	0,98	3,5	0,67	0,34
Kapica	0,8	5,3	3,8	9,7	1,7	1,5
Cjelovito zrno	100	72,4	4,7	9,6	1,43	1,94

Kukuruz se može mljeti postupkom suhog mljevenja te se kao krupica (**Slika 16**) ili brašno uglavnom koristi za proizvodnju žitarica za doručak, snack i sličnih proizvoda. Osim toga, provodi se i postupak mokrog mljevenja u tehnologiji proizvodnje škroba, koji predstavlja sirovinu za proizvodnju dekstrina, glukoznog i fruktoznog sirupa, sorbitola i sličnih proizvoda (Singh i sur., 2014.).



Slika 16 Kukuruzna krupica

2.5.2. Nusproizvodi prehrambene industrije

Suvremeni problem zapadne civilizacije su prekomjerna tjelesna težina i pretilost, te dijabetes, kardiovaskularne bolesti, maligna oboljenja i razni poremećaji koji su u uskoj vezi s nepravilnom prehranom. Kako je teško utjecati na prehrambene navike potrošača, današnja prehrambena industrija razvija nove proizvode tipa kruha, tjestenine, snack proizvoda i sl., koje konzumira široka populacija, obogaćene sastojcima koji su slabo zastupljeni u svakodnevnoj prehrani (prehrambena vlakna, omega 3- i 6- masne kiseline, polifenoli, antioksidansi, vitamini, β -glukan i dr.) i funkcionalne proizvode, koji imaju dokazan pozitivan utjecaj na zdravlje ljudi (Jozinović i sur., 2014.).

S obzirom na to prehrambena industrija nalazi se pred brojnim izazovima koji su s jedne strane usmjereni na veliku potražnju za hranom, a s druge strane na razvoj proizvoda visoke nutritivne vrijednosti čijom konzumacijom se može poboljšati opće stanje organizma, ali i spriječiti nastanak i razvoj oboljenja suvremenog doba. U tom pogledu jedna od glavnih smjernica razvoja prehrambene industrije jest i pronalaženje novih sirovina i izvora potencijalno funkcionalnih sastojaka koji bi omogućili realizaciju tih izazova.

Nusproizvodi prerade biljnih materijala s jedne strane predstavljaju veliki problem, jer značajno utječu na okoliš zbog spore biorazgradivosti, onečišćenja voda, emisije metana i sličnih ekoloških problema, dok s druge strane obiluju prehrambenim vlaknima i brojnim biološki aktivnim tvarima (Schieber i sur., 2001.b; O'Shea i sur., 2012.).

Stoga je upotreba navedenih nusproizvoda postala rastući trend u prehrambenoj industriji. Jedan od motiva je povećanje prehrambene vrijednosti novih proizvoda, a drugi iskorištenje ovih nutritivno vrijednih sirovina, a time i smanjenje ukupnog otpada (Yağcı i Göğüş, 2010.).

Tijekom prerade jabuka, šećerne repe te proizvodnje piva zaostaje značajna količina nusproizvoda, koji se zbog svog sastava i tehnoloških svojstava mogu vrlo uspješno koristiti u proizvodnji hrane. Trop jabuke, pivski trop i izluženi repini rezanci prvenstveno su dobar izvor prehrambenih vlakana, ali i drugi sastojci, kao što su polifenoli, vitamini i minerali daju ovim sirovinama značajnu nutritivnu vrijednost. S druge strane, sve tri sirovine u najvećoj se mjeri koriste kao stočna hrana, a budući da su dostupne u velikoj količini, predstavljaju jeftinu i lako dostupnu sirovinu.

Stoga je cilj ovoga istraživanja bio utvrditi mogućnost primjene repinih rezanaca, tropa jabuke i tropa iz proizvodnje piva u proizvodnji kukuruznih snack proizvoda, odnosno aditiva u proizvodnji pekarskih proizvoda.

2.5.2.1 Pivski trop

Pivski trop, kao glavni nusproizvod u industriji proizvodnje piva (**Slika 17**), lignocelulozni je materijal s oko 17 % celuloze, 28 % neceluloznih polisaharida, prvenstveno arabinoksilana, i 28 % lignina u suhoj tvari (Jozinović i sur., 2014.). Iako je dostupan tijekom cijele godine, ovaj nusproizvod obično se koristi kao hrana za životinje. S obzirom na veliki udio proteina i vlakana (oko 20 i 70 % s. tv.) te β -glukana, Mussatto i sur. (2006.) navode da bi se ovaj nusproizvod mogao koristiti za obogaćivanje u proizvodnji žitarica za doručak, kekisa, pšeničnog kruha, snack i dr. proizvoda, pri čemu bi se prije upotrebe trebalo provesti njegovo sušenje i mljevenje. Kao glavni nedostatak njegove primjene navodi se značajan utjecaj na promjenu boje i neugodan miris kod upotrebe u većim udjelima.



Slika 17 Pivski trop

Brojna istraživanja u posljednje vrijeme navode da pivski trop sadrži i značajne količine polifenola (McCarthy i sur., 2012.; Meneses i sur., 2013.; Moreira i sur., 2013.).

Utjecaj dodatka pivskog tropa u pšenično brašno u proizvodnji kruha ispitali su Stojceska i Ainsworth (2008.) te zaključili da se dodatkom pivskog tropa povećava udio vlakana, što utječe na produženje razvoja i stabilnosti tijesta te smanjenje stupnja omekšavanja i volumena kruha. Slično istraživanje o utjecaju dodatka pivskog tropa i tropa jabuke na reološka svojstva pšeničnog tijesta proveli su Ktenioudaki i sur. (2013.b) te utvrdili da je veći udio proteina imao pivski trop, a oba nusproizvoda su bogat izvor prehrambenih vlakana (trop jabuke: 36,5 % netopljivih i 6,6 % topljivih; pivski trop: 58,2 % netopljivih i 1,3 % topljivih, izraženo na suhu tvar).

Senzorska svojstva prženih snack proizvoda s dodatkom pivskog tropa značajno ovise o količini dodanog tropa, pri čemu su proizvodi s udjelom od 10 % imali prihvatljiva senzorska svojstva. Veći dodatak utjecao je negativno na miris proizvoda (Ktenioudaki i sur., 2013.a).

Makowska i sur. (2013.) u svom su istraživanju utvrdili da dodatak pivskog tropa utječe na smanjenje ekspanzije i povećanje nasipne mase kukuruznih ekstrudata. Osim toga, dodatak pivskog tropa utjecao je na povećanje indeksa apsorpcije vode (WAI), dok se indeks topljivosti u vodi (WSI) smanjio. Nadalje, utvrđeno je povećanje udjela prehrambenih

vlakana, a udio pivskog tropa iznad 15 % utječe na lošu senzorsku prihvatljivost, zbog specifične arome i naknadnog okusa po tropu.

Dodatak pivskog tropa u „*ready-to-eat*“ ekspanzirane proizvode značajno je utjecao na povećanje udjela proteina, fitinske kiseline te nasipne mase (Stojceska i sur., 2008.b). Nadalje, Ainsworth i sur. (2007.) utvrdili su da se dodatkom pivskog tropa u kukuruzne ekstrudate nije značajno promijenio udio ukupnih polifenola, kao i antioksidativna aktivnost, dok se povećao udio fitinske kiseline, probavljivost proteina i udio rezistentnog škroba.

2.5.2.2 Izluženi repini rezanci

Trećina svjetske proizvodnje šećera potječe iz šećerne repe (*Beta vulgaris* L.). Uz melasu, koja zaostaje kao nusproizvod u obliku sirupa u završnoj fazi kristalizacije, izluženi repini rezanci (**Slika 18**) predstavljaju najznačajniji kruti nusproizvod ove industrije (Jozinović i sur., 2014.). Ovaj vrijedni nusproizvod sadrži 20 – 25 % celuloze, 25 – 36 % hemiceluloze, 20 – 25 % pektina, 1 – 2 % lignina te 10 – 15 % proteina u suhoj tvari (Zheng i sur., 2013.). Osim kao potencijalna sirovina za proizvodnju biogoriva i etanola (Zheng i sur., 2012.), repini rezanci našli su svoju primjenu i u proizvodnji uretana i poliuretana, biorazgradivih materijala i u industriji papira (Rouilly i sur., 2009.).



Slika 18 Izluženi repini rezanci

Zahvaljujući visokom udjelu pektina u suhoj tvari (15 – 30 %) te zbog svoje velike dostupnosti, ovaj nusproizvod je iza tropa jabuke i kore citrusa najznačajnija sirovina u proizvodnji pektina (Yapo i sur., 2007.). Glavni nedostatak pektina dobivenih iz repinih rezanaca predstavljaju loša želirajuća svojstva, zbog visokog stupnja metilacije i male molekularne mase te zbog toga nemaju značajnu primjenu u prehrambenoj industriji (Mata i sur., 2009.).

Primjenom vlakana iz šećerne repe u proizvodnji špageta utvrđeno je da se na ovaj način može postići povećanje udjela prehrambenih vlakana, ali je došlo do promjene boje i gubitka tijekom kuhanja (Özboy i Köksel, 2000.).

Nadalje, Lue i sur. (1991.) u svom su istraživanju ispitali utjecaj ekstruzije kukuruzne krupice i vlakana šećerne repe na ekspanziju, želatinizaciju škroba i udio prehrambenih vlakana. Zaključili su da se dodatkom vlakana repe smanjila ekspanzija, škrob je potpuno želatinizirao, bez obzira na dodanu količinu vlakana (0 – 30 % s. tv.), te se ekstruzijom udio netopljivih i ukupnih vlakana smanjio, dok se udio topljivih prehrambenih vlakana povećao.

S obzirom na pregledanu literaturu do sada nije zabilježena upotreba izluženih repinih rezanaca kao sirovine za obogaćivanje snack proizvoda, pa ovo istraživanje predstavlja značajan doprinos u proširenju primjene ovog nutritivno vrijednog nusproizvoda.

2.5.2.3 Trop jabuke

Trop jabuke je glavni nusproizvod koji zaostaje nakon usitnjavanja i prešanja jabuka tijekom proizvodnje soka (**Slika 19**). Predstavlja 30 % od cijeloga ploda te je vrlo podložan biorazgradnji. Zbog toga predstavlja ozbiljan problem za proizvođače koji trebaju zbrinuti ekstremno velike količine takovog otpada na dnevnoj bazi (O'Shea i sur., 2012.; Grigoras i sur., 2013.). Trop jabuke je mokar nusproizvod koji se najčešće koristi kao stočna hrana ili kao gnojivo, kao izvor pektina, prehrambenih vlakana i polifenola (Schieber i sur., 2004.; Royer i sur., 2006.; Jozinović i sur., 2014.).



Slika 19 Trop jabuke

Kvaliteta tropa jabuke procjenjuje se na temelju komponenata koje se nalaze u samome plodu i koje zaostaju u tropu nakon prešanja. Između komponenata koje su zastupljene, najviše pažnje se obraća na polifenole, zbog njihovog pozitivnog utjecaja na ljudski organizam. Osim polifenola, jabuka sadrži i terpenoide. Ove komponente imaju različita djelovanja po ljudski organizam, kao što su protuupalno, antimikrobno, antioksidativno djelovanje, štite jetru te imaju izraženo citostatičko djelovanje (Grigoras i sur., 2013.; Schieber i sur., 2001.a).

Budući da trop jabuke sadrži veliku količinu pektina u suhoj tvari: 13 – 39 % (Royer i sur., 2006.), 11 – 22 % (Gullón i sur., 2007.; Nawirska i Kwaśniewska, 2005.), ovaj nusproizvod je uz koru citrusa osnovna sirovina za proizvodnju pektina. U usporedbi s pektinom iz citrusa

pektin iz jabuke karakterizira odlična sposobnost želiranja, ali zbog male prisutnosti smeđeg tona boja, kao rezultata enzimskog posmeđivanja, ne može se koristiti za proizvodnju jako svijetlih proizvoda (Schieber i sur., 2001.b).

Nadalje, utvrđeno je da je trop jabuke odličan izvor prehrambenih vlakana: 36,8 % s. tv. (Carson i sur., 1994.), odnosno 51,1 % ukupnih prehrambenih vlakana, a od toga 36,5 % netopljivih i 14,6 % topljivih vlakna u suhoj tvari (Sudha i sur., 2007.).

Istraživanja o primjeni tropa jabuke uglavnom se odnose na proizvodnju pekarskih proizvoda, najčešće keksa, gdje je pšenično brašno zamijenjeno s osušenim tropom jabuke u udjelima 5, 10 i 15 % (Masoodi i sur., 2002.; Sudha i sur., 2007.). U navedenim istraživanjima utvrđeno je da su dodatkom tropa jabuke dobiveni proizvodi ugodne voćne arome, s većim udjelom prehrambenih vlakana i polifenola.

Provedeno je i jedno istraživanje o primjeni tropa jabuke u proizvodnji snack proizvoda na bazi kukuruzne krupice, pri čemu je ispitivan utjecaj dodatak tropa jabuke u udjelima 0, 17, 22 i 28 % na mehanička svojstva i teksturu ekstrudata (Karkle i sur., 2012.).

2.5.3. Pektini

Pektini su sastojci staničnih stijenki većine viših biljaka, a najznačajniji udio zabilježen je u različitim vrstama voća i povrća. To su heteropolisaharidni polimeri, čija je osnovna gradivna jedinica D-galakturonska kiselina, međusobno povezana α -1,4 glikozidnim vezama. Osim toga, glavni lanac polimera može biti kombiniran i s ramnozom, pa se razlikuju tri osnovna polisaharidna tipa pektina:

- Poligalakturonan – sastavljen od jedinica D-galakturonske kiseline;
- Ramnogalakturonan I – sastavljen od L-ramnoze i D-galakturonske kiseline;
- Ramnogalakturonan II – kompleks visoko razgranatih polisaharida (Izydorczyk i sur., 2005.).

Karboksilne grupe u pektinu mogu biti manje ili više esterificirane metilnom skupinom, pa se tako razlikuju visokoesterificirani i niskoesterificirani pektin. Visokoesterificirani pektin ima više od 50 % esterificiranih karboksilnih grupa, a ako je taj udio manji od 50 % radi se o niskoesterificiranom pektinu. Osim toga, razlikuju se još i amidirani pektini, koji sadrže više od 25 % amidnih grupa.

Nadalje, pektini imaju svojstvo stvaranja gela u prisutnosti šećera i kiselina ili uz prisutnost Ca-iona. Glavni čimbenici koji utječu na topljivost pektina i tendenciju stvaranja gela su temperatura, molekularni sastav pektina, pH, udio šećera te drugih otopljenih tvari i Ca-iona. Visokoesterificirani pektini stvaraju gel uz prisutnost kiselina i šećera, dok niskoesterificirani

pektini stvaraju gel u prisutnosti dvovalentnih Ca-iona, koji omogućavaju stvaranje mostova između polimera (Izydorczyk i sur., 2005.).

Komercijalni pektini proizvode se iz različitih nusproizvoda prehrambene industrije, kao što su trop jabuke, kora citrusa te pulpa šećerne repe (izluženi repini rezanci). Pektini iz jabuke i citrusa imaju puno bolja svojstva želiranja, pa je stoga i njihova primjena mnogo prisutnija u prehrambenoj industriji. Osnovni nedostaci pektina dobivenih iz šećerne repe odnose se na loša želirajuća svojstva, koja su posljedica prisutnosti acetilnih grupa, manje molekularne mase i većeg udjela neutralnih šećera u strukturi, kao i manjeg stupnja esterifikacije, u odnosu na komercijalne pektine iz jabuke i citrusa (Lopes da Silva i Rao, 2006.).

Do sada je proveden jako mali broj istraživanja o utjecaju dodatka pektina na svojstva ekstrudiranih proizvoda. Utvrđeno je da dodatak pektina utječe na povećanje poroznosti ekstrudata, kao rezultat smanjenja pucanja staničnih stjenki uslijed povećanja njihove elastičnosti. Osim toga, pektin prvenstveno utječe na povećanje uzdužne ekspanzije, dok se poprečna ekspanzija dodatkom pektina smanjuje, ali je značajniji utjecaj na to smanjenje zabilježen tek pri većim udjelima dodanog pektina (5 i 10 %) (Yanniotis i sur., 2007.). Slične rezultate za utvrđena fizikalna svojstva kod primjene tropa jabuke (Karkle i sur., 2012.), kao i drugih voćnih nusproizvoda (Yağcı i Göğüş, 2008.), upravo se pripisuju pektinu i njegovom pozitivnom utjecaju na poroznost ekstrudata.

Rezultati ove disertacije mogli bi razjasniti mogućnost primjene pektina u svrhu poboljšanja fizikalnih svojstava kukuruznih snack proizvoda, kada se kao dodatak u krupicu koriste različite sirovine bogate vlaknima i proteinima, za koje je utvrđeno da negativno utječu na fizikalne karakteristike ekspandiranih proizvoda (Ainsworth i sur., 2007.; Anton i sur., 2009.; Stojceska i sur., 2010.; Wang i Ryu, 2013.a).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Ciljevi istraživanja ove disertacije bili su:

- Utvrditi mogućnost primjene pivskog tropa, izluženih repinih rezanaca i tropa jabuke u proizvodnji kukuruznih snack proizvoda, odnosno aditiva u proizvodnji pekarskih proizvoda;
- Rješavanje problema smanjene ekspanzije kod primjene sirovina s povećanim udjelom prehrambenih vlakana i proteina s ciljem dobivanja proizvoda određenih (karakterističnih) organoleptičkih svojstava za skupinu snack proizvoda;
- Određivanje fizikalnih, reoloških i kemijskih svojstava neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka, odnosno utvrđivanje promjena na sastojcima kao što su škrob, proteini, masti, prehrambena vlakna, polifenoli i antioksidansi;
- Praćenje utjecaja sastava smjesa i uvjeta ekstruzije na nastanak akrilamida i HMF-a, s krajnjim ciljem dobivanja proizvoda sigurnih za potrošača;
- Određivanje senzorskih svojstava odabranih snack proizvoda.

U svrhu uspješne realizacije postavljenih ciljeva provedene su sljedeće aktivnosti:

1. Priprema sirovina, zamjesa i provedba ekstruzije

- Upotreba kukuruzne krupice, kao osnovne sirovine za proizvodnju snack proizvoda;
- Sušenje pivskog tropa, izluženih repinih rezanaca te tropa jabuke u laboratorijskom sušioniku s ventilacijom te mljevenje nakon sušenja na laboratorijskom mlinu;
- Određivanje udjela suhe tvari u sirovinama (ISO 6540);
- Priprema zamjesa za ekstruziju sastavljenih od kukuruzne krupice kao osnovne sirovine, uz dodatak osušenog pivskog tropa, izluženih repinih rezanaca te tropa jabuke u udjelima 5, 10 i 15 % s. tv., te dodatak pektina u udjelima 0,5 i 1 % s. tv. za kontrolni uzorak kukuruzne krupice i zamjese s pivskim tropom i repinim rezancima;
- Ekstruzija zamjesa u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu 19/20 DN, Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka;
- Sušenje ekstrudata na sobnoj temperaturi te pakiranje dijela ekstrudata u vrećice sa zatvaračem za fizikalne analize, i mljevenje preostalog dijela ekstrudata na laboratorijskom mlinu IKA MF10 uz upotrebu sita otvora 2 mm, za kemijske analize i određivanje reoloških svojstava.

2. Određivanje fizikalnih svojstava

- Ekspanzijski omjer ekstrudata – računski iz podataka o promjeru ekstrudata i sapnice (Brnčić i sur., 2008.);
- Nasipna masa ekstrudata – računski iz podataka o duljini, promjeru i masi ekstrudata (Alvarez-Martinez i sur., 1988.);
- Tvrdća i lomljivost ekstrudata pomoću analizatora teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System, Velika Britanija, uz primjenu metode za mjerenje tvrdoće i lomljivosti štapića pomoću noža;
- Boja zamjesa i ekstrudata pomoću kromametra Konica Minolta CR-400, Japan, s nastavkom za praškaste materijale u sustavima CIELab i LCh;
- Određivanje indeksa apsorpcije (WAI) i indeksa topljivosti u vodi (WSI) (Anderson i sur., 1969.).

3. Određivanje reoloških svojstava

- Određivanje viskoznosti brašna Brabenderovim viskografom (Jozinović i sur., 2012.b).

4. Određivanje kemijskih svojstava

- Suha tvar (ISO 6540);
- Udio pepela (ISO 5984);
- Udio masti (ISO 6492);
- Udio proteina (ISO 5983-2);
- Udio sirove ugljikohidratne frakcije – računski iz osnovnog kemijskog sastava;
- Udio ukupnih, topljivih i netopljivih vlakana (AOAC 991.43);
- Određivanje udjela rezistentnog škroba (AOAC 2002.02);
- Određivanje stupnja oštećenosti škroba (AACC 76-31.01);
- Udio ukupnih polifenola Folin – Ciocalteuovom metodom (Wang i Ryu, 2013.b);
- Antioksidativna aktivnost DPPH metodom (Wang i Ryu, 2013.b);
- Udio akrilamida pomoću LC-MS/MS (Gökmen i Şenyuva, 2006.b) uz određene izmjene;
- Udio HMF-a (hidroksimetilfurfurala) pomoću LC-MS/MS (Gökmen i Şenyuva, 2006.a) uz određene izmjene.

5. Određivanje senzorskih svojstava

- Određivanje senzorskih svojstava odabranih snack proizvoda prema metodi kvantitativnih skala odgovora (ISO 4121:2003).

Dobiveni rezultati prikazani su grafički i tablično, a odgovarajuća statistička obrada podataka napravljena je uz primjenu programa Statistica 12 (StatSoft) i Microsoft Office Excel 2013.

3.2. MATERIJALI

Materijali korišteni u istraživanju su:

- Kukuruzna krupica darovana iz mlina Đakovo, tvrtke Žito d.o.o. Osijek (proizvedena 2014. godine), prikladna za proizvodnju snack proizvoda (Jozinović i sur., 2012.b);
- Pivski trop darovan iz Osječke pivovare d.d. (proizveden 2013. godine);
- Izluženi repini rezanci darovani iz Tvornice šećera Osijek d.o.o. (proizvedeni 2013. godine);
- Trop jabuke proizveden na ručnoj preši 2013. godine;
- Visokoesterificirani pektin darovan iz tvornice Kandit d.o.o. (GENU® Pectin 150 USA-SAG type D slow set, CP Kelco A Huber Company, SAD).

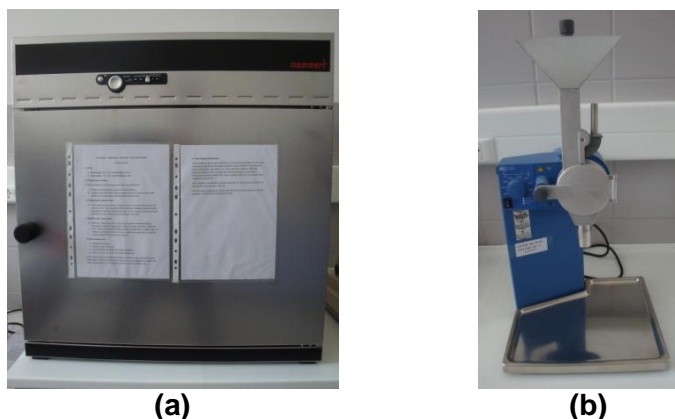
3.3. METODE

3.3.1. Priprema sirovina i zamjesa za ekstruziju

Kukuruzna krupica i pektin korišteni su u obliku u kojem su dobiveni iz navedenih tvornica, dok su pivski trop, repini rezanci i trop jabuke najprije osušeni u laboratorijskom sušioniku s ventilacijom, Memmert UFE 500 (**Slika 20a**), Schwabach, Njemačka, na temperaturi 60 °C te samljeveni nakon sušenja na laboratorijskom mlinu IKA MF10 (**Slika 20b**), Staufen, Njemačka, uz upotrebu sita otvora 2 mm. Tako pripremljenim sirovinama određen je udio suhe tvari (ISO 6540).

Priprema zamjesa za ekstruziju uključila je upotrebu kukuruzne krupice kao osnovne sirovine te dodatak osušenog pivskog tropa, repinih rezanaca i tropa jabuke u udjelima 5, 10 i 15 % s. tv. Osim toga, pripremljeni su i zamjesi s dodatkom pektina u udjelima 0,5 i 1 % s. tv. za kontrolni uzorak kukuruzne krupice te kod zamjesa s pivskim tropom i repinim rezancima u svim udjelima (**Prilog 1**). Zamjesi su pripremljeni pomoću laboratorijskog miksera, pri čemu im je podešena vlažnost na 15 % dodatkom demineralizirane vode, nakon čega su čuvani preko noći u rashladnoj vitrini na temperaturi 4 °C, kako bi se vlaga ravnomjerno rasporedila.

Zamjesi su prije ekstruzije izvađeni iz rashladne vitrine, kako bi se temperirali na sobnu temperaturu. Dio zamjesa ostavljen je u vrećice sa zatvaračem i čuvan u rashladnoj vitrini na 4 °C za analizu neekstrudiranih uzoraka.



Slika 20 Laboratorijski sušionik Memmert UFE 500 **(a)** i mlin IKA MF10 **(b)**

3.3.2. Ekstruzija

Ekstruzija pripremljenih zamjesa provedena je u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu 19/20 DN, Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka (**Slika 21**), pri sljedećem režimu:

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

Dobiveni ekstrudati osušeni su preko noći na sobnoj temperaturi, a nakon toga je dio ekstrudata zapakiran u vrećice sa zatvaračem za određivanje fizikalnih i senzorskih svojstva, a preostali dio samljeven je na laboratorijskom mlinu IKA MF10 uz upotrebu sita otvora 2 mm te zapakiran u vrećice sa zatvaračem i čuvan u rashladnoj vitrini na temperaturi 4 °C do provedbe kemijskih analiza i određivanja reoloških svojstava.



Slika 21 Laboratorijski jednopužni ekstruder Brabender 19/20 DN

3.3.3. Određivanje fizikalnih svojstava

3.3.3.1 Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO)

Ekspandiranim suhim ekstrudatima izmjeren je promjer pomoću pomičnog mjerača (u milimetrima). Provedeno je pet paralelnih mjerenja za svaki uzorak te se izračuna ekspanzijski omjer koji predstavlja vrijednost omjera promjera ekstrudata i promjera sapnice ekstrudera (4 mm) **(1)** (Brnčić i sur., 2008.). Dobiveni rezultati izraženi su kao srednja vrijednost uz prikaz standardne devijacije mjerenja i prikazani su grafički.

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

gdje je: EO – ekspanzijski omjer,
 d_e – promjer ekstrudata [mm],
 d_s – promjer sapnice [mm].

3.3.3.2 Nasipna masa ekstrudata (BD)

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

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

gdje je: BD – nasipna masa ekstrudata [gcm^{-3}],
 m – masa ekstrudata [g],
 d – promjer ekstrudata [cm],
 L – dužina ekstrudata [cm].

3.3.3.3 Tekstura (tvrdoća i lomljivost) ekstrudata

Tekstura ekstrudata određena je pomoću analizatora teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System, Velika Britanija (**Slika 22**), uz primjenu metode za mjerenje tvrdoće (N) i lomljivosti (mm) štapića pomoću noža. Tvrdoća se određuje kao maksimalna sila koja je potrebna da bi se štapić prelomio na 2 dijela. Lomljivost se određuje iz udaljenosti u trenutku loma i predstavlja otpor uzorka prema savijanju. Uzorak koji puca pri vrlo maloj udaljenosti ima veliku vrijednost lomljivosti. Mjerenje je provedeno u 10 paralelnih mjerenja, a rezultati su izraženi kao srednja vrijednost i standardna devijacija te su prikazani grafički.



Slika 22 Analizator teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System

Ekstrudati su za potrebe mjerenja rezani na štapiće dužine 10 cm te su podvrgavani sljedećem testu:

- brzina prije mjerenja: 1,0 mms⁻¹;
- brzina za vrijeme mjerenja: 1,0 mms⁻¹;
- brzina nakon mjerenja: 10 mms⁻¹;
- put noža: 3 mm.

3.3.3.4 Boja zamjesa i ekstrudata

Za određivanje boje samljevenih ekstrudata te neekstrudiranih smjesa brašna korišten je kromametar Konica Minolta CR-400 (**Slika 23**) s nastavkom za praškaste materijale. Prije mjerenja boje u sustavima CIELab i LCh sustavima kromametar je kalibriran pomoću kalibracijske pločice.



Slika 23 Kromametar Konica Minolta CR-400

Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja u sustavima Lab i LCh te je određena srednja vrijednost i standardna devijacija, a rezultati su prikazani tablično. Ukupna promjena boje računata je prema formuli (3):

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

pri čemu parametri s indeksom „0“ označavaju vrijednosti boje za kontrolni neekstrudirani uzorak kukuruzne krupice.

Tablica 7 Veza između ljudske percepcije i izračunate ukupne promjene boje (ΔE) (Bucić-Kojić, 2008.)

Ljudska percepcija	ΔE
Nije vidljiva razlika	<0,2
Vrlo mala vidljivost razlike	0,2 – 1
Mala vidljivost razlike	1 – 3
Prosječna vidljivost razlike	3 – 6
Velika vidljivost razlike	>6

3.3.3.5 Indeks apsorpcije vode (WAI) i indeks topljivosti u vodi (WSI)

WAI i WSI određeni su prema metodi za žitarice (Anderson i sur., 1969.).

Izvaže se 2,5 g samljevenog uzorka u tariranu kivetu za centrifugiranje, volumena 50 mL. Zatim se doda po 30 mL destilirane vode, ispirući stjenke kivete, te se uzorci ostave 30 minuta stajati uz povremeno miješanje, svakih 5 minuta.

Nakon toga uzorci se centrifugiraju pri 3000 okretaja min^{-1} tijekom 15 minuta. Supernatant se dekantira u prethodno osušene i izvagane posudice za sušenje i suši na 105 °C do konstantne mase.

WAI je masa gela dobivenog nakon dekantiranja supernatanta po jedinici suhe tvari početnog uzorka, a računa se prema formuli (4).

$$WAI [gg^{-1}] = \frac{\text{masa gela}}{\text{masa suhe tvari u početnom uzorku}} \quad (4)$$

WSI predstavlja masu suhe tvari u supernatantu, izraženu kao postotak suhe tvari u početnom uzorku, a računa se prema formuli (5).

$$WSI [\%] = \frac{\text{masa suhe tvari u supernatantu}}{\text{masa suhe tvari u početnom uzorku}} \times 100 \quad (5)$$

3.3.3.6 Određivanje viskoznosti brašna Brabenderovim viskografom

Određivanje viskoznosti brašna provedeno je Brabenderovim Mikro visko-amilografom, Brabender, Duisburg, Njemačka (**Slika 24**), prema metodi Jozinović i sur. (2012.b). Uređaj je povezan s računalom koje upravlja radom uređaja te provodi obradu dobivenih podataka.



Slika 24 Brabenderov Mikro visko-amilograf

Uzorak neekstrudiranih zamjesa, odnosno samljevenih ekstrudata izvaže se u posudu Brabenderovog Mikro visko-amilografa, kako bi se pripravilo 115 g vodene suspenzije s 14 % s. tv. Kod mjerenja reoloških svojstava uzorci su bili podvrgnuti temperaturnom programu:

- Zagrijavanje 30 - 92 °C, brzina zagrijavanja 7,5 °Cmin⁻¹;
- Izotermno zadržavanje na 92 °C, 5 minuta;
- Hlađenje 92 - 50 °C, brzina hlađenja 7,5 °Cmin⁻¹;
- Izotermno zadržavanje na 50 °C, 1 minuta.

Mjerenje je provedeno pri okretanju mjernog tijela od 250 okretaja min⁻¹, pri čemu se dobiju sljedeći parametri:

1. Početna temperatura želatinizacije škroba [°C];
2. Viskoznost vrha - označava maksimalnu vrijednost viskoznosti nastale želatinizacijom škroba. Vrijednost se izražava u *Brabenderovim jedinicama* [BU];
3. Vrijednost viskoznosti pri 92 °C [BU];
4. Vrijednost viskoznosti nakon 5 minuta miješanja na 92 °C [BU];
5. Vrijednost viskoznosti pri 50 °C [BU];
6. Vrijednost viskoznosti nakon 1 minute miješanja na 50 °C [BU];
7. *Kidanje* - izračunava se oduzimanjem vrijednosti viskoznosti nakon 5 minuta miješanja na 92 °C od vrijednosti viskoznosti vrha. Označava stabilnost tijekom miješanja pri visokim temperaturama (92 °C) [BU];
8. „*Setback*“ - izračunava se oduzimanjem vrijednosti viskoznosti nakon 5 minuta miješanja na 92 °C od vrijednosti viskoznosti pri 50 °C. Ova vrijednost označava sklonost škrobne paste retrogradaciji [BU].

3.3.4. Određivanje kemijskih svojstava

3.3.4.1 Određivanje udjela suhe tvari (ISO 6540)

Metoda se zasniva na sušenju uzoraka u sušioniku do konstantne mase. Udio suhe tvari u sirovinama, zamjesima i samljevenim ekstrudatima određen je sušenjem na 130 °C do konstantne mase u laboratorijskom sušioniku s ventilacijom, Memmert UFE 500 (**Slika 20a**), Schwabach, Njemačka. Izvaže se oko 5 g uzorka u prethodno osušene i izvagane aluminijske posudice za sušenje. Nakon sušenja posudice s uzorkom izvade se iz sušionika, hlade u eksikatoru te važu. Mjerenje je provedeno u dvije paralele za svaki uzorak, a udio suhe tvari ($w_{s.tv.}$) računa se prema formuli **(6)**:

$$w_{s.tv.} [\%] = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (6)$$

gdje je: $w_{s.tv.}$ – udio suhe tvari [%],
 m_1 – masa uzorka prije sušenja [g],
 m_2 – masa uzorka nakon sušenja [g].

3.3.4.2 Određivanje udjela pepela (ISO 5984)

Metoda se zasniva na spaljivanju uzorka u mufolnoj peći na temperaturi 550 ± 20 °C dok ne sagori sva organska tvar i vaganju ostatka. Prije vaganja porculanski lončići za spaljivanje žare se na temperaturi 550 °C u trajanju od 30 minuta, hlade u eksikatoru na sobnoj temperaturi i važu na analitičkoj vagi. U lončiće za spaljivanje izvaže se 5 g uzorka (m_0) – ako se očekuje manje od 1 % pepela na suhu tvar, ili 2 – 3 g – ako se očekuje više od 1 % pepela na suhu tvar. Najprije se provede predspaljivanje na električnoj grijaćoj ploči dok uzorak ne karbonizira (**Slika 25a**), zatim se lončići s uzorkom prebace u prethodno zagrijanu mufolnu peć (Nabertherm, Njemačka) na 550 °C i žare u trajanju od 180 minuta (**Slika 25b**). Lončići se potom izvade i hlade na termorezistentnoj ploči 1 minutu, a potom prebace u eksikator. Ohlađeni lončići važu se na analitičkoj vagi.



(a)



(b)

Slika 25 Predspaljivanje uzoraka na grijaćoj ploči (a) i žarenje u mufolnoj peći (b)

Mjerenje je provedeno u dvije paralele za svaki uzorak, a udio pepela računa se prema formuli (7):

$$w_A [\%] = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (7)$$

gdje je: w_A – udio pepela [% s. tv.],
 m_0 - masa praznog lončića [g],
 m_1 - masa lončića s uzorkom [g],
 m_2 - masa lončića i pepela [g].

3.3.4.3 Određivanje udjela masti (ISO 6492)

Osnova određivanja udjela masti je njihova ekstrakcija iz uzorka organskim otapalom (petrol-eter) sa ili bez prethodne obrade uzorka kiselinom (HCl).

Postupak ekstrakcije provodi se u ekstraktoru po Soxhletu (**Slika 26**). Tikvica po Soxhletu s nekoliko kuglica za vrenje prethodno se osuši na temperaturi 105 ± 2 °C, hladi u eksikatoru te potom važe na analitičkoj vagi. Izvaže se oko 5 g uzorka u odmašćeni tuljak za ekstrakciju te se tuljak stavi u ekstraktor, spoji se tikvica i doda petrol-eter. Ekstrakcija traje 4 sata i to tako da se osigura oko 10 prelijevanja po satu. Otapalo se potom predestilira, a ostatak ispari na vodenoj kupelji te se tikvica suši u sušioniku na 103 °C do konstantne mase, potom hladi u eksikatoru i važe na analitičkoj vagi.



Slika 26 Aparatura za ekstrakciju masti po Soxhletu

Mjerenje je provedeno u dvije paralele, a udio masti računa se prema formuli (8):

$$w_M [\%] = \frac{m_M}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

gdje je: w_M – udio masti [%],
 m_M – masa ekstrahirane masti [g],
 m_0 – masa uzorka [g].

3.3.4.4 Određivanje udjela proteina (ISO 5983-2)

Metoda se zasniva na određivanju udjela dušika po Kjeldahl-u i izračunavanju udjela proteina indirektno iz određenog udjela dušika množeći rezultat s konvencionalnim faktorom konverzije 6,25 za prehrambene proizvode.

Za analizu je korišten uređaj Kjeltec TM 2300, Foss, Danska. Postupak se sastoji od tri faze: vlažnog spaljivanja (digestije), destilacije i titracije. U Kjeldahl kivete za digestiju odvažuje se 0,5 g uzorka, zatim se dodaju Kjeldahl tablete (sredstvo za povišenje vrelišta i katalizator sniženja energije aktivacije oksidacijskog procesa tijekom spaljivanja) i 20 mL 96 %-tne H_2SO_4 te se provede spaljivanje na bloku za digestiju. Pri tome dolazi do potpune oksidacije organske tvari, a dušik koji se pri tome oslobađa u obliku NH_3 sa H_2SO_4 daje $(NH_4)_2SO_4$. Zatim se u destilacijskoj jedinici provodi destilacija u kojoj se djelovanjem lužine (NaOH) na amonij-sulfat oslobađa amonijak, koji se predestilira u tikvicu s H_3BO_3 .

Na kraju se provede titracija s 0,1 M HCl i izračuna se udio dušika prema formuli (9):

$$w_N [\%] = \frac{\{(a - b) \times c_{kis} \times f_{kis} \times 1,4007\}}{m_{uzorka}} \quad (9)$$

gdje je: w_N – udio dušika [%],
 a – volumen HCl-a utrošen za titraciju uzorka [mL],
 b – volumen HCl-a utrošen za titraciju slijepe probe [mL],
 c – molaritet kiseline [$molL^{-1}$],
 f – faktor kiseline,
 m – masa uzorka [g].

Udio proteina računa se iz dobivenog udjela dušika prema formuli (10):

$$w_P [\%] = w_N \times F \quad (10)$$

gdje je: w_P – udio proteina [%],

F – faktor za preračunavanje udjela dušika u proteine; za prehrambene proizvode ($F = 6,25$).

3.3.4.5 Određivanje udjela sirove ugljikohidratne frakcije

Definiranje osnovnog kemijskog sastava uključuje određivanje udjela 4 skupine osnovnih nutrijenata: udjela masti, proteina, pepela i ugljikohidrata. Prve 3 skupine (masti, proteini i pepeo) određene su prema gore opisanim standardnim metodama, dok je udio ugljikohidratne frakcije izračunat kao razlika ukupnog zbroja udjela svih navedenih komponenata do 100 %, izraženo kao udio u suhoj tvari (11). S obzirom da se radi o procjeni udjela ugljikohidrata, koji može sadržavati i druge neugljikohidratne komponente, za ovu skupinu nutrijenata korišten je naziv „sirovi ugljikohidrati“.

$$w_U [\% \text{ s. tv.}] = 100 - (w_A + w_M + w_P) \quad (11)$$

gdje je: w_U – udio sirovih ugljikohidrata [% s. tv.],

w_A – udio pepela [% s. tv.],

w_M – udio masti [% s. tv.],

w_P – udio proteina [% s. tv.].

3.3.4.6 Određivanje ukupnih, topljivih i netopljivih vlakana (AOAC 991.43)

Metoda se zasniva na enzimskoj hidrolizi materijala primjenom termostabilne α -amilaze, proteaze i amiloglukozidaze. Udio netopljivih prehrambenih vlakana određuje se gravimetrijski nakon filtracije, a topljiva vlakna izdvajaju se taloženjem iz dobivenog filtrata dodatkom četverostrukog volumena etanola te se kvantificiraju gravimetrijski nakon filtracije.

Enzimska hidroliza

Za potrebe ove analize neekstrudirani i ekstrudirani uzorci samljeveni su na laboratorijskom mlinu IKA MF10 uz primjenu sita s otvorima 1 mm. Odvažuje se $1 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$ uzorka (u dvije paralele) u visoke čaše volumena 400 mL, doda se 40 mL MES-TRIS puferske otopine (pH 8,2) te se uzorci homogeniziraju miješanjem na magnetskoj mješalici. Zatim se doda 50 μL otopine termostabilne α -amilaze tijekom miješanja pri maloj brzini. Čaše se prekriju aluminijskom folijom i postave u kupelj s tresilicom zagrijanu na $98 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ i uzorci

inkubiraju 30 min uz kontinuirano miješanje. Nakon toga uzorci se izvade iz kupelji i ohlade na 60 °C. Ukloni se aluminijska folija te se primjenom gumene špatule sastružu sve čestice i gel sa stjenki čaše u otopinu, a potom se špatula i stjenke čaše isperu s 10 mL vode pomoću pipete. Temperatura kupelji podesi se na 60 °C uklanjanjem dijela vruće vode iz kupelji i dodatkom hladne vode. Zatim se doda 100 µL otopine proteaze u svaki uzorak, čaše prekriju aluminijskom folijom i inkubiraju u kupelji s tresilicom na 60 °C u trajanju od 30 min. Nakon toga uzorci se izvade iz kupelji, ukloni folija i doda 5 mL otopine 0,561 M HCl-a uz miješanje na magnetskoj mješalici. Provjeri se pH otopina te ukoliko je potrebno podesi na vrijednost 4,1 – 4,8, dodatkom otopine 5 %-tnog HCl ili 5 %-tnog NaOH. Nakon toga, doda se 200 µL otopine amiloglukozidaze uz miješanje na magnetskoj mješalici. Čaše se prekriju folijom i inkubiraju u kupelji s tresilicom na 60 °C u trajanju od 30 min.

Određivanje netopljivih vlakana (NV)

Sadržaj čaša dobiven nakon uzastopnih enzimskih hidroliza filtrira se pomoću vakuuma kroz sinterirane lončice s Celitom (prethodno oprani, izžareni i ohlađeni lončići u koje je dodano oko 1 g Celita te tako osušeni i izvagani na analitičkoj vagi). Budući da talog na sinter lončićima predstavlja NV, vrlo je važno kvantitativno prenijeti sav sadržaj čaše na sinterirani lončić, što se čini ispiranjem čaše dva puta s 10 mL vode zagrijane na 70 °C. Dobiveni filtrat prebaci se u menzuru uz ispiranje vakuum boce s vodom te se volumen podesi na 80 mL, prebaci u visoke čaše volumena 600 mL i sačuva za određivanje topljivih vlakana. Ostatak na lončiću ispere se po dva puta s po 10 mL 95 %-tnog etanola i acetona. Lončići s talogom suše se preko noći na 103 °C prekriveni aluminijskom folijom, hlade u eksikatoru 1 h i važu na analitičkoj vagi.

Određivanje topljivih vlakana (TV)

U sakupljeni filtrat u čašama od 600 mL doda se četverostruki volumen (320 mL, volumen izmjeren na sobnoj temperaturi) 95 %-tnog etanola zagrijanog na 60 °C i dobro promiješa. Uzorci se ostave 60 min na sobnoj temperaturi, nakon čega se istaložena TV filtriraju pomoću vakuuma na sinter lončićima s pomoćnim filtracijskim sredstvom (kao za netopljiva vlakna). Sadržaj iz čaše kvantitativno se prenese na lončić uz ispiranje čaše sa 78 %-tnim etanolom. Ostatak na lončiću ispere se po dva puta s po 15 mL: 78 %-tnog etanola, 95 %-tnog etanola i acetona. Lončići s talogom suše se preko noći na 103 °C prekriveni aluminijskom folijom, hlade u eksikatoru 1 h i važu na analitičkoj vagi.

Tijekom svake analize potrebno je provoditi analizu dvije slijepe probe u svrhu mjerenja utjecaja reagenasa na dobiveni rezultat.

U svrhu dobivanja što točnijih rezultata, potrebno je izvršiti korekcijske analize za udjele (mase) pepela i proteina u ostacima analize NV i TV. Po jedna paralela koristi se za

određivanje pepela, a druga za određivanje proteina. Prilikom analize proteina, kvantitativno se izdvaja talog (zajedno s Celitom) s lončića te se odredi udio proteina Kjeldahl-ovom metodom uz upotrebu faktora korekcije 6,25 za izračun mase proteina. Prilikom analize pepela talog se mineralizira u sinter lončićima na 525 °C u trajanju od 5 h, hladi u eksikatoru i važe na analitičkoj vagi.

Masa NV i TV određuje se iz razlike konstantne mase lončića s talogom (nakon sušenja na 103 °C) te opranog i izarenog lončića s pomoćnim filtracijskim sredstvom, dok se udio istih računa prema formuli (12). Udio ukupnih prehrambenih vlakana (UV) dobije se kao zbroj korigiranih vrijednosti za netopljiva i topljiva vlakna (13).

$$NV(TV) [\%] = \frac{\frac{R_1 + R_2}{2} - p - A - B}{\frac{m_1 + m_2}{2}} \times 100 \quad (12)$$

$$UV [\%] = NV + TV \quad (13)$$

gdje je: R_1 i R_2 – masa ostatka (vlakana) iz uzorka m_1 i m_2 [g],

m_1 i m_2 – masa početnog uzorka za analizu [g],

p – masa proteina iz ostatka R_1 [g],

A – masa pepela iz ostatka R_2 [g],

B – slijepa proba (14) [g].

$$B = \frac{BR_1 + BR_2}{2} - BP - BA \quad (14)$$

gdje je: BR – masa ostatka slijepa probe [g],

BP – masa proteina iz BR_1 [g],

BA – masa pepela iz BR_2 [g].

3.3.4.7 Određivanje udjela rezistentnog škroba (AOAC 2002.02)

Da bi se odredila probavljivost škroba, uzorci su inkubirani u vodenoj kupelji s tresilicom sa želučanom α -amilazom i amiloglukozidazom (AMG) 16 sati pri 37 °C i pH 6,0. Tijekom toga vremena nerezistentni škrob je otopljen i kombiniranim djelovanjem dvaju enzima hidroliziran do glukoze.

Reakcija je prekinuta dodatkom etanola te je rezistentni škrob (RS) centrifugiranjem pri 1500 x g (oko 3000 okretaja min^{-1}) tijekom 10 minuta izdvojen u obliku taloga. Dobiveni RS ispran je dva puta etanolom (50 % v/v), uz centrifugiranje (1500 x g, 10 min). Supernatant je oddekantiran, a talog RS-a je otopljen u 2M KOH snažnim miješanjem u ledenoj kupelji na magnetskoj miješalici tijekom 20 minuta. Otopina je neutralizirana acetatnim puferom (pH 3,8) te je škrob kvantitativno hidroliziran do glukoze djelovanjem AMG-a (30 min, 50 °C).

Udio glukoze određen je spektrofotometrijski pri 510 nm, nakon reakcije s glukoza oksidaza-peroksidaza-aminoantipirin (GOPOD) reagensom, a iz dobivene vrijednosti izračunat je udio RS-a u uzorku.

Za određivanje nerezistentnog (topljivog) škroba (NRS) sakupljeni su supernatanti dobiveni centrifugiranjem, koji su kvantitativno preneseni u odmjernu tikvicu (100 mL) te je volumen do 100 mL nadopunjen natrij acetat puferom (pH 4,5). Škrob je kvantitativno hidroliziran do glukoze djelovanjem AMG-a. Udio glukoze određen je spektrofotometrijski pri 510 nm, nakon reakcije s glukoza oksidaza-peroksidaza-aminoantipirin (GOPOD) reagensom, a iz dobivene vrijednosti izračunat je udio NRS-a u uzorku.

Udio RS-a i NRS-a izračunat je prema navedenim formulama **(15 i 16)**, dok se udio ukupnog škroba (TS) dobije kao zbroj udjela RS i NRS **(17)**.

$$RS [\% \text{ s. tv.}] = \Delta E \times F \times \frac{10,3}{0,1} \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{W} \times \frac{162}{180} = \Delta E \times \frac{F}{W} \times 9,27 \quad (15)$$

$$NRS [\% \text{ s. tv.}] = \Delta E \times F \times \frac{100}{0,1} \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{W} \times \frac{162}{180} = \Delta E \times \frac{F}{W} \times 90 \quad (16)$$

$$TS [\% \text{ s. tv.}] = RS + NRS \quad (17)$$

gdje je:

RS	udio rezistentnog škroba [% s. tv.]
NRS	udio nerezistentnog škroba [% s. tv.]
TS	udio ukupnog škroba [% s. tv.]

ΔE	razlika apsorbance uzorka i apsorbance slijepe probe,
F	konverzija apsorbance u μg (odredi se apsorbancia za 100 μg glukoze u reakciji sa GOPOD i računa: $F = 100$ (μg glukoze) / apsorbancia GOPOD sa 100 μg glukoze),
10,3/0,1	korekcija volumena (0,1 mL uzet iz 10,3 mL),
100/0,1	korekcija volumena (0,1 mL uzet iz 100 mL),
1/1000	konverzija μg u mg,
W	masa suhe tvari uzorka = masa uzorka \times udio suhe tvari,
162/180	faktor koji pretvara slobodnu glukozu, koja se detektira, u bezvodnu glukozu koja se nalazi u škrobu.

3.3.4.8 Određivanje stupnja oštećenosti škroba (AACC 76-31.01)

Stupanj oštećenosti škroba definira se kao postotak škroba, u odnosu na masu uzorka, koji je podložan enzimskoj hidrolizi. Princip metode zasniva se na hidrataciji i hidrolizi oštećenih škrobnih granula uzorka pomoću fungalne α -amilaze pri 40 °C kroz 10 minuta. Produkti hidrolize su maltooligosaharidi i α -granični dekstrini.

Ovi uvjeti omogućavaju gotovo potpunu hidrolizu oštećenih škrobnih granula i minimalnu razgradnju neoštećenih granula. Enzimska hidroliza prekida se nakon točno 10 minuta dodatkom razrijeđene sulfatne kiseline. Uzorak se centrifugira, a alikvot supernatanta (sadrži maltooligosaharide i α -granične dekstrine) tretira se pročišćenom amiloglukozidazom. Nastaje glukoza koja s glukozom oksidaza-peroksidaza reagensom (GOPOD) stvara obojenje, čiji se intenzitet određuje spektrofotometrijski.

Stupanj oštećenosti škroba izračunat je prema formuli (18):

$$DS [\%] = \Delta E \times F \times 60 \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{W} \times \frac{162}{180} = \Delta E \times \frac{F}{W} \times 5,4 \quad (18)$$

gdje je:

DS	stupanj oštećenosti škroba [%]
ΔE	razlika apsorbance uzorka i apsorbance slijepe probe,
F	konverzija apsorbance u μg (odredi se apsorbancia za 150 μg glukoze u reakciji sa GOPOD i računa: $F = 150$ (μg glukoze) / apsorbancia GOPOD sa 150 μg glukoze),
60	korekcija volumena (0,1 mL uzet iz 6,0 mL),
1/1000	konverzija μg u mg,
100/ W	faktor za izražavanje DS-a kao postotak od uzorka (W – masa uzorka [mg]),
162/180	faktor koji pretvara slobodnu glukozu, koja se detektira, u bezvodnu glukozu koja se nalazi u škrobu.

3.3.4.9 Određivanje udjela ukupnih polifenola Folin-Ciocalteuovom metodom

Metoda se temelji na kolorimetrijskoj reakciji Folin-Ciocalteuovog reagensa s nekim reducirajućim reagensom (polifenolni spojevi). Folin-Ciocalteuov reagens (smjesa fosfovolframove i fosfomolibden kiseline) reagira s fenolnom grupom iz uzorka, pri čemu se fenolne grupe oksidiraju do kinona, a Folin-Ciocalteuov reagens reducira do plavo obojenih volframovih i molibdenovih oksida. Nakon dva sata reakcije, u kojoj svi polifenolni spojevi izreagiraju s Folin-Ciocalteuovim reagensom, spektrofotometrijski se odredi intenzitet nastalog plavog obojenja na 725 nm, pri čemu je intenzitet obojenja proporcionalan udjelu polifenolnih spojeva u ispitivanom uzorku (Prior i sur., 2005.; Everette i sur., 2010.).

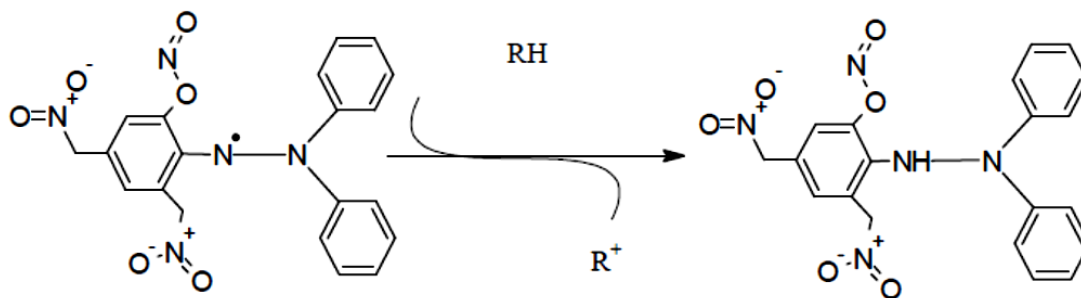
Određivanje udjela ukupnih polifenola provedeno je prema metodi Wang i Ryu (2013.b). Izvaže se 1 g uzorka i provede ekstrakcija s 10 mL otopine metanol:voda (80:20 v/v) pri sobnoj temperaturi u trajanju od 2 h. Uzorci se profiltriraju kroz Whatman-ov filter, a dobiveni ekstrakt koristi se za određivanje ukupnih polifenola i antioksidativne aktivnosti.

Uzme se alikvot (300 µL) ekstrakta u koji se doda 1,5 mL svježe razrijeđenog (10 puta) Folin-Ciocalteuovog reagensa. Otopina se ostavi stajati 5 min, nakon čega se doda 1,5 mL otopine natrijeva karbonata (60 gL^{-1}). Tako pripremljeni uzorci ostave se stajati 90 min na sobnoj temperaturi, nakon čega se mjeri apsorbancija razvijenog plavog obojenja na 725 nm, koristeći 80 %-tni metanol kao slijepu probu. Analiza je provedena u dva paralelna mjerenja, a udio ukupnih polifenola u uzorcima izražena je u mg ekvivalenata galne kiseline (engl. *gallic acid equivalents*; GAE) u 100 g suhe tvari uzorka koristeći za izračun jednadžbu dobivenu iz kalibracijske krivulje galne kiseline ($y=0,1064x - 0,0015$; $R^2=0,9994$) (**Prilog 2**).

3.3.4.10 Određivanje antioksidativne aktivnosti DPPH metodom

Uklanjanje slobodnih radikala glavni je mehanizam djelovanja antioksidansa u hrani te je na osnovu te činjenice razvijeno nekoliko metoda za određivanje antioksidativne aktivnosti koje se temelje na uklanjanju sintetskih radikala u polarnom organskom otapalu (npr. metanolu) pri sobnoj temperaturi. One koje su najčešće, koriste 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) i 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-sulfonska kiselina) (ABTS) radikale (Jozinović, 2011.).

Metoda DPPH temelji se na redukciji slobodnih DPPH radikala antioksidansom koji služi kao donor atoma vodika ili elektrona (**Slika 27**). DPPH radikal radi nesparenog elektrona pokazuje jaku apsorpciju u vidljivom dijelu spektra, dok u prisutnosti elektron donora - RH (antioksidans koji „gasi“ slobodne radikale) dolazi do stabilizacije DPPH radikala sparivanjem elektrona te do promjene ljubičaste boje (oksidirani oblik radikala) otopine u žutu (reducirani oblik radikala), što se detektira spektrofotometrijski pri valnoj duljini 517 nm (Brand-Williams i sur., 1995.).



Slika 27 Mehanizam reakcije DPPH radikala s antioksidansom (Brand-Williams i sur., 1995.)

Određivanje antioksidativne aktivnosti DPPH metodom provedeno je prema metodi Wang i Ryu (2013.b). Uzme se 200 μL ekstrakta pripremljenog tijekom analize ukupnih polifenola te se doda 3,9 mL svježe pripremljene otopine DPPH u metanolu (0,1 mM). Tako pripremljena otopina intenzivno se promiješa i ostavi na sobnoj temperaturi u tamnom tijekom 30 min, nakon čega je izmjerena apsorbancija na 517 nm. Kontrola je provedena upotrebom 80 %-tnog metanola umjesto ekstrakta. Postotak inhibicije DPPH radikala izračunat je prema formuli (19):

$$\% \text{ inhibicije} = \frac{A_0 - A_u}{A_0} \times 100 \quad (19)$$

gdje je: A_0 – apsorbancija kontrole,

A_u – apsorbancija uzorka.

3.3.4.11 Određivanje akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a)

Priprema uzorka i ekstrakcija

Neekstrudirani i ekstrudirani uzorci samljeveni su na laboratorijskom mlinu IKA MF10 uz primjenu sita s otvorima 1 mm. Postupak ekstrakcije proveden je prema metodi Gökmen i sur. (2009.) uz određene izmjene. Izvaži se 1 g uzorka u kivete za centrifugiranje s konusnim dnom volumena 15 mL. Postupak ekstrakcije proveden je dodatkom 9 mL metanola te se uzorak vorteksira u trajanju od 3 min. Nakon toga uzorci se centrifugiraju pri 0 °C i 10 000 x g u trajanju od 10 min. Odpipetira se po 6 mL supernatanta u kivete za centrifugiranje s konusnim dnom volumena 15 mL i doda 0,1 mL otopine Carrez I (15 g kalijevog heksacijanoferata u 100 mL vode) i 0,1 mL otopine Carrez II (20 g cinkova sulfata u 100 mL vode) te se smjesa vorteksira u trajanju od 30 s. Uzorci se ostave na sobnoj temperaturi u trajanju od 20 min, s ciljem taloženja proteina i drugih ekstrahiranih koloidnih tvari. Nakon toga uzorci se centrifugiraju pri 0 °C i 10000 x g u trajanju od 10 min te se odpipetira po 5 mL bistrog metanolnog ekstrakta u staklene kivete od 8 mL. Ekstrakti se

otpare na temperaturi 40 °C do suhog pod blagom strujom dušika (<0,2 bar), a otpareni ostatak rekonstituira se u 1 mL smjese voda:acetonitril (50:50 v/v) i vorteksira u trajanju od 2 min. Na kraju se uzorak profiltrira kroz PVDF (polivinil difluorid) filter za špicu veličine pora 0,45 µm u 2 mL viala za autosampler. Od ukupnog uzorka 20 µL injektirano je u LC kolonu i provedena je analiza na LC-MS/MS sustavu.

LC-MS/MS analiza akrilamida i HMF-a

Određivanje udjela akrilamida i HMF-a provedeno je prema metodama Gökmen i Şenyuva (2006.a, 2006.b) uz određene izmjene. Sustav korišten za analizu je API 2000 MS/MS (QqQ) (Applied Biosystems/MDS SCIEX) (**Slika 28**), s HPLC sustavom (PerkinElmer) koji se sastojao od binarne pumpe s vakuum otplinjačem, autosamplerom (PerkinElmer) sa 100 pozicija za uzorke u 2 mL vialama te temperaturnom kontrolom komore za uzorke 4 - 50 °C i grijačem kolona s temperaturnim rasponom 5 – 90 °C. Ionizacija je provedena s APCI (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*) ionskim izvorom, a separacija iona trostrukim kvadrupolom (tandemski MS).



Slika 28 Sustav API 2000 LC-MS/MS (Applied Biosystems/MDS SCIEX)

Analitička separacija provedena je uz primjenu Zorbax C18 kolone (250 x 4,6 mm, 5 µm) uz upotrebu sljedećih mobilnih faza: acetonitril (mobilna faza A) i 0,01 mM octena kiselina u 0,2 %-tnoj vodenoj otopini mravlje kiseline (mobilna faza B). Elucija je provedena pri 25 °C uz protok 0,3 mLmin⁻¹ uz primjenu sljedećeg gradijenta:

- na početku analize – 10 % A i 90 % B,
- do 10 min – povećanje udjela mobilne faze A na 90 % i smanjenje udjela mobilne faze B na 10 %,
- do 15 min – zadržavanje postignutih uvjeta (90 % A i 10 % B),
- od 15 min do kraja analize – reekvilibracija na početne uvjete (10 % A i 90 % B) u trajanju od 5 min.

Vrijeme trajanja analize iznosilo je 20 min, pri čemu je prvih 8 min eluat išao u otpad, nakon čega je do 17 min propuštano na MS, a zatim do kraja analize ponovno ispuštao u otpad kako bi se smanjila kontaminacija APCI izvora.

Ionizacija je provedena u APCI pozitivnom modu pri sljedećim parametrima:

- zastorni plin (engl. *curtain gas*) – 20 psi,
- udarni plin (engl. *collision gas*) – 4 psi,
- napon izvora (engl. *ionspray voltage*) – 5000 V,
- temperatura izvora – 425 °C,
- plin izvora GS1 (engl. *sheath gas*) – 50 psi,
- plin izvora GS2 (engl. *drying gas*) – 30 psi.

Kvantifikacija je rađena u MRM (engl. *multiple reaction monitoring*) modu, pri čemu se za kvantifikaciju akrilamida pratila sljedeća ionska tranzicija: m/z 72,01 → m/z 54,93; dok je za kvantifikaciju HMF-a praćena ionska tranzicija: m/z 126,98 → m/z 108,77, a za kvalitativnu provjeru: m/z 126,98 → m/z 80,74.

Vrijeme zadržavanja svake tranzicije bilo je 200 ms, a ostali MS/MS parametri navedeni su u **Tablici 8**.

Tablica 8 Uvjeti za analizu akrilamida i HMF-a na AB SCIEX-ovom API 2000 MS/MS detektoru

ANALIT	Q1	Q3	DP [V]	FP [V]	EP [V]	CE [V]	CXP [V]	CEP [V]
AA	72,01	54,93	21	310	8	17	8	10
HMF _{quant}	126,98	108,77	11	360	9	17	0	10
HMF _{qual}	126,98	80,74	11	360	9	19	8	10

Q1 – Molekulska masa iona na prvom kvadropolu; Q3 – molekulska masa iona na trećem kvadropolu; DP – *declustering potential*; FP – *focusing potential*; EP – *entrance potential*; CE – *collision potential*; CXP – *collision cell exit potential*; CEP – *collision cell entering potential*

3.3.5. Određivanje senzorskih svojstava

Određivanje senzorskih svojstava odabranih snack proizvoda provedeno je prema metodi kvantitativnih skala odgovora (ISO 4121:2003). Odabrani su proizvodi za senzorsko ocjenjivanje s najboljim fizikalnim svojstvima. Ocjenjivački panel sastojao se od 10 treniranih ocjenjivača, a ocjenjivanje je provedeno prema ocjenjivačkom listiću (**Prilog 3**).

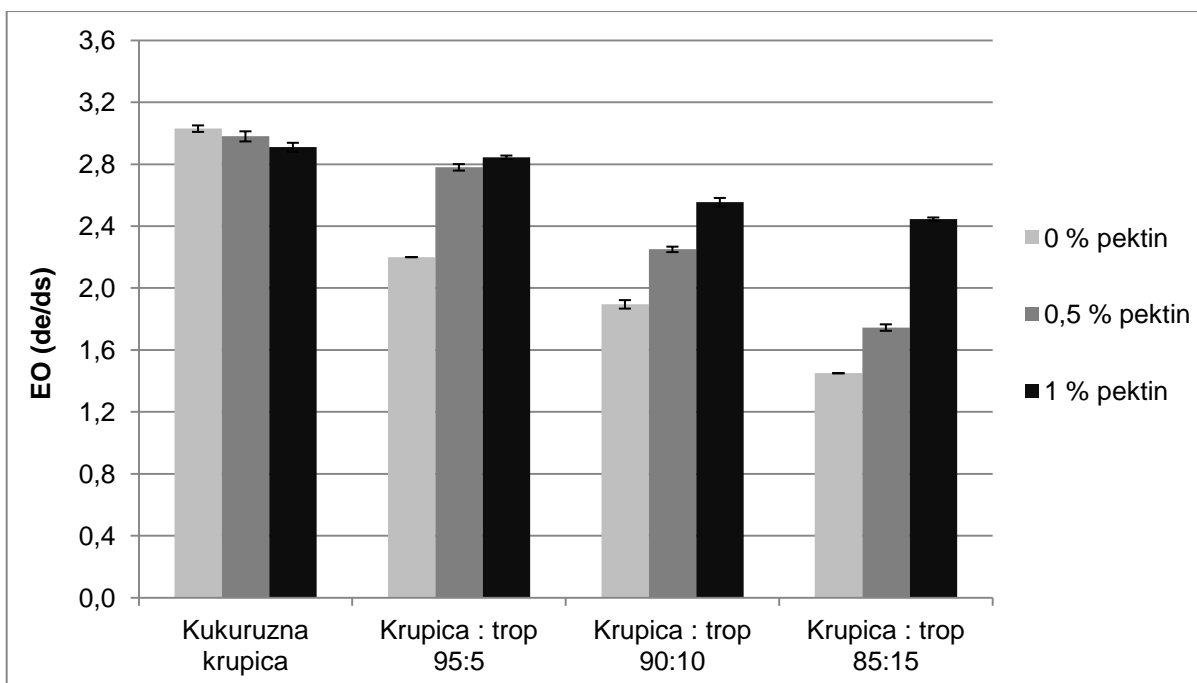
3.3.6. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka napravljena je primjenom programa Statistica 12 (StatSoft) i Microsoft Office Excel 2013 (Microsoft). Prilikom obrade rezultata u programu Statistica 12 korištene su analiza varijance (ANOVA) i Fischer-ov test najmanje značajne razlike (LSD) s faktorom značajnosti na razini 95 % ($p < 0,05$).

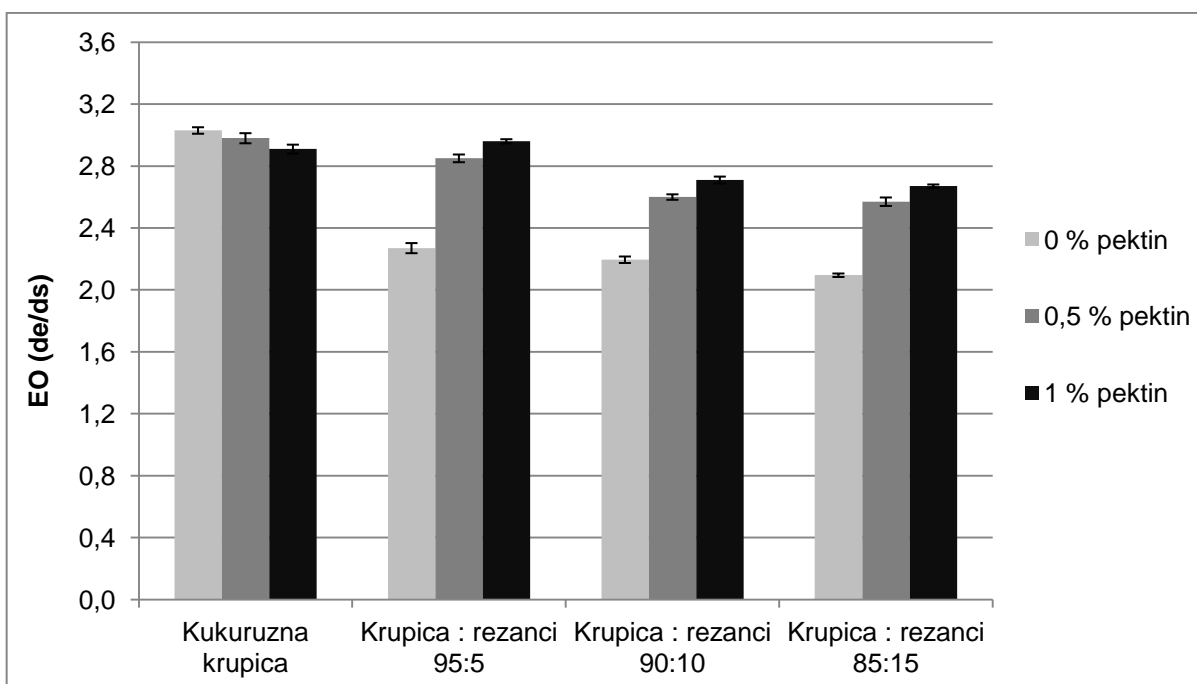
4. REZULTATI

4.1. FIZIKALNA SVOJSTVA

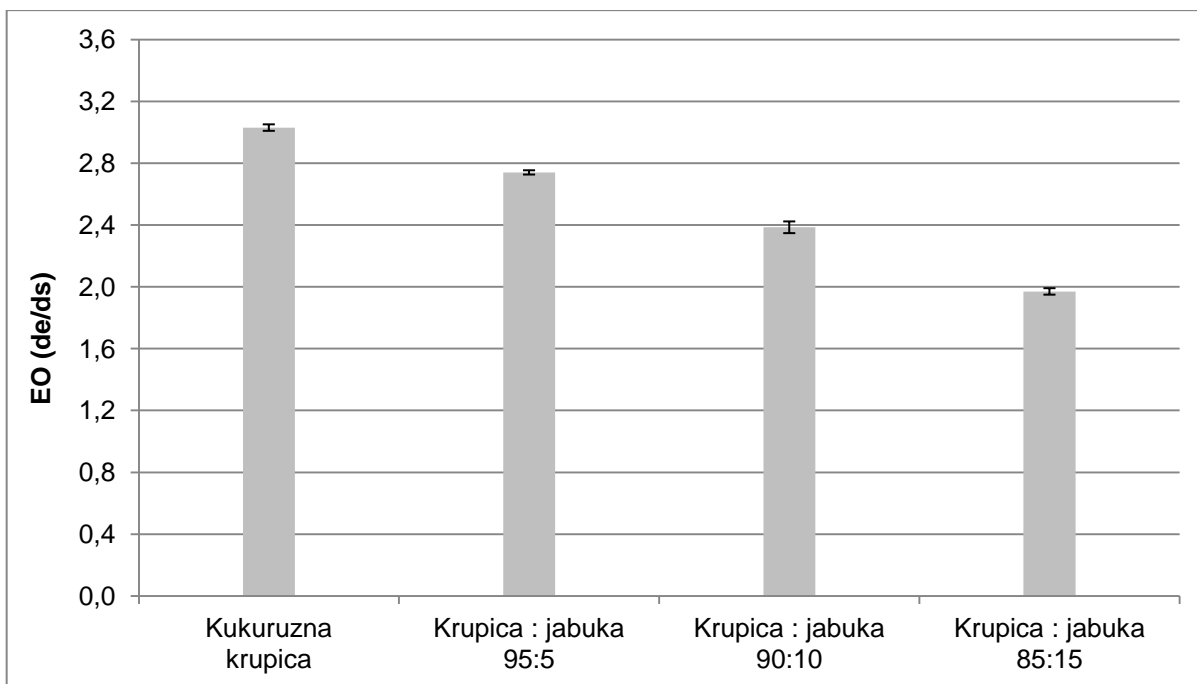
4.1.1. Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO)



Slika 29 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina na ekspanzijski omjer (EO) kukuruznih ekstrudata

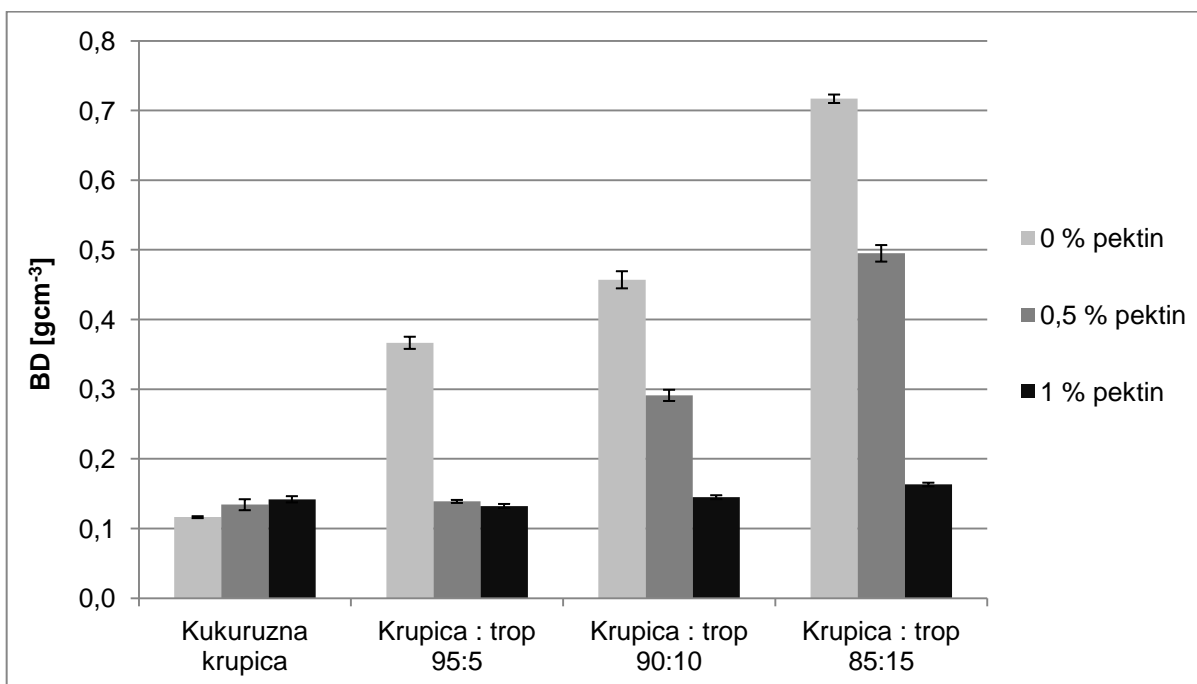


Slika 30 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina na ekspanzijski omjer (EO) kukuruznih ekstrudata

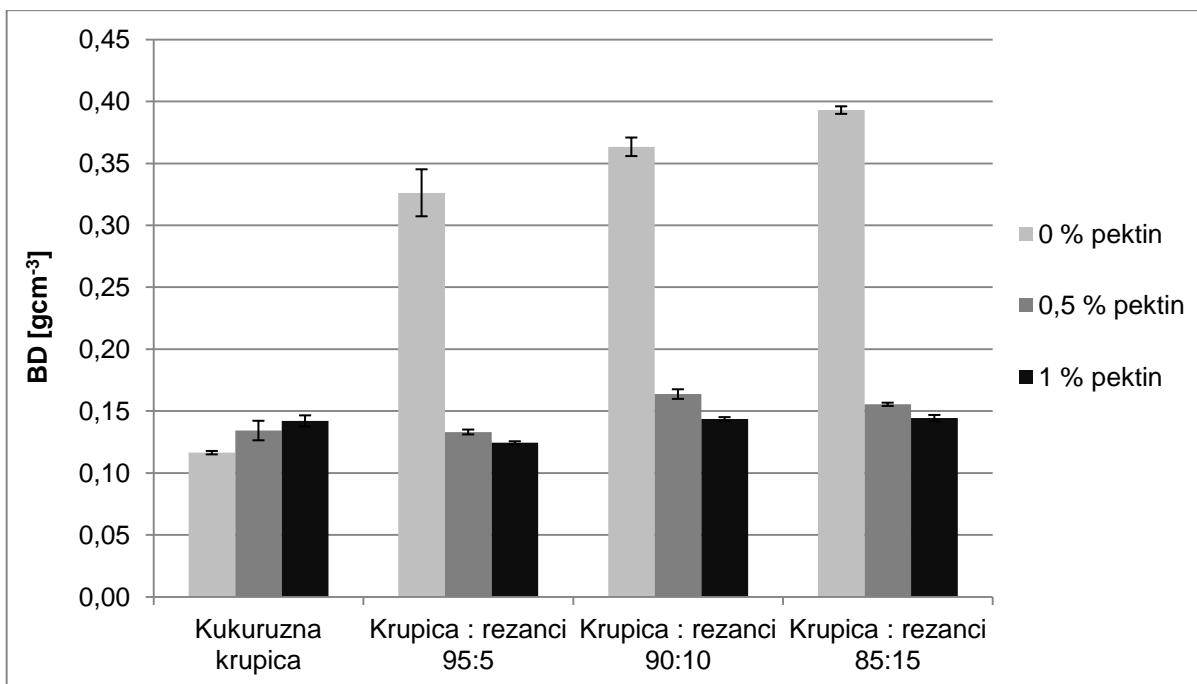


Slika 31 Utjecaj dodatka tropa jabuke na ekspanzijski omjer (EO) kukuruznih ekstrudata

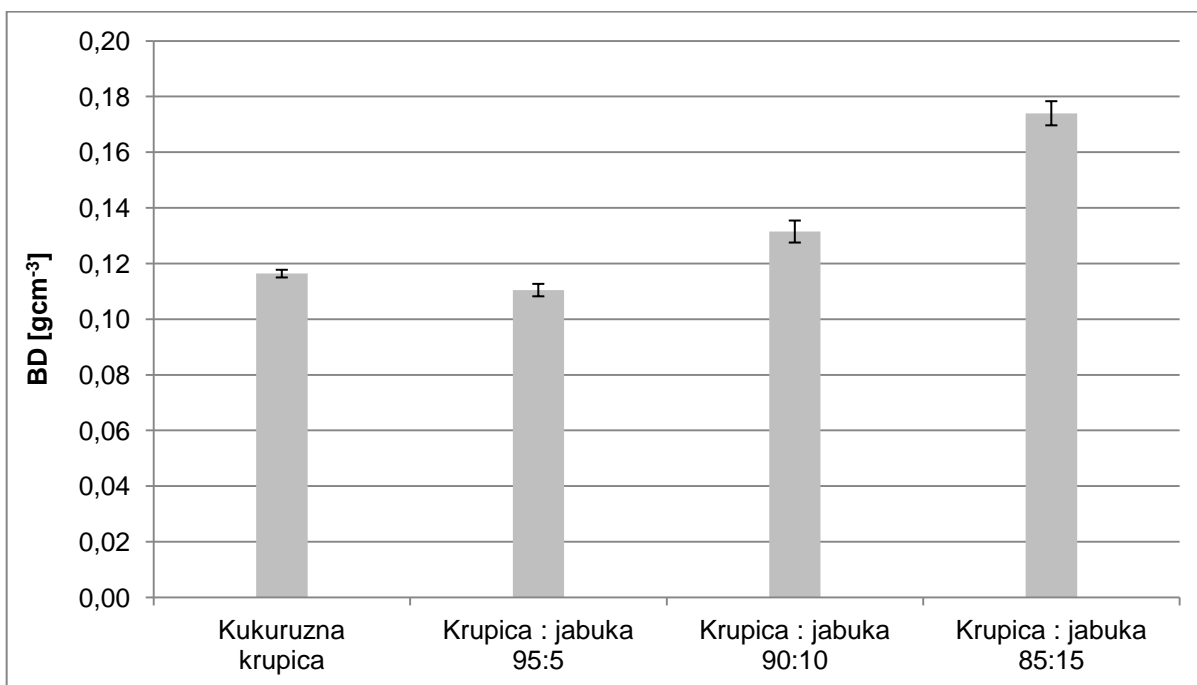
4.1.2. Nasipna masa ekstrudata (BD)



Slika 32 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina na nasipnu masu (BD) kukuruznih ekstrudata

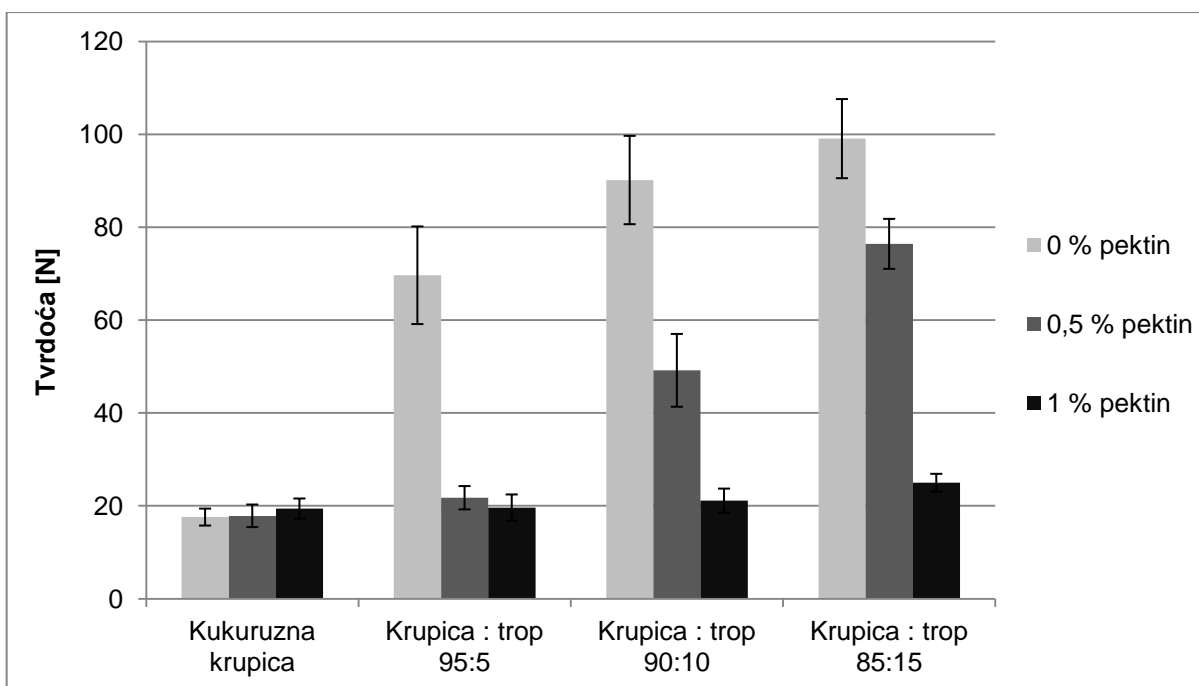


Slika 33 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina na nasipnu masu (BD) kukuruznih ekstrudata

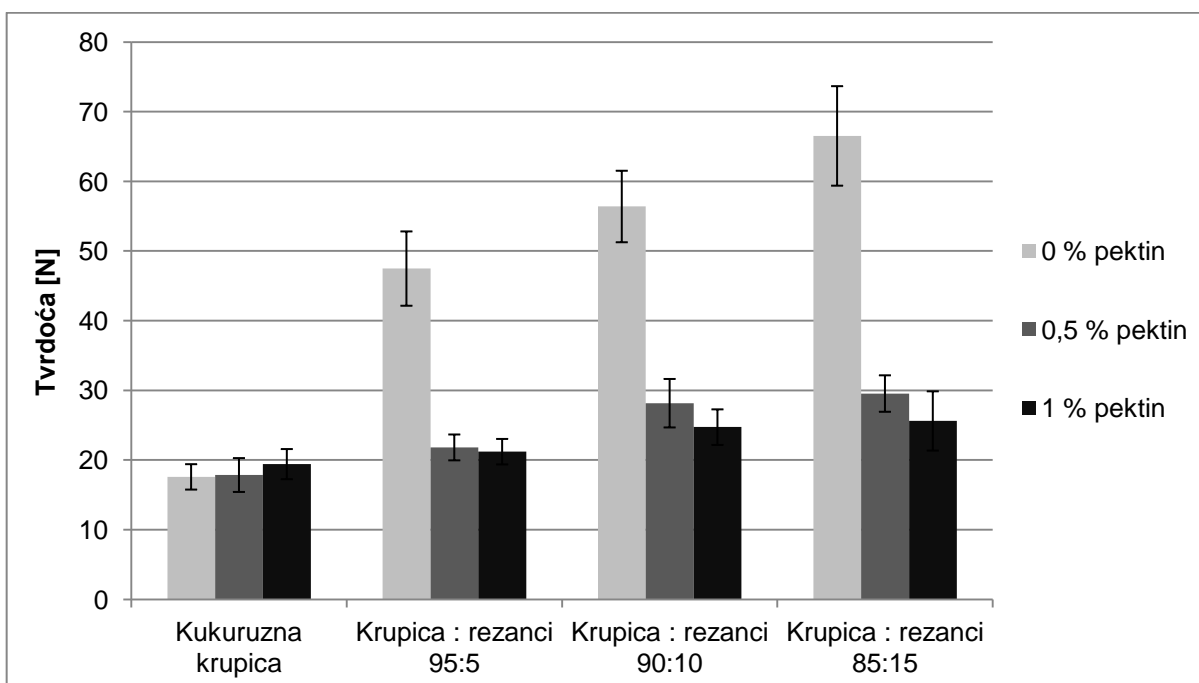


Slika 34 Utjecaj dodatka tropa jabuke na nasipnu masu (BD) kukuruznih ekstrudata

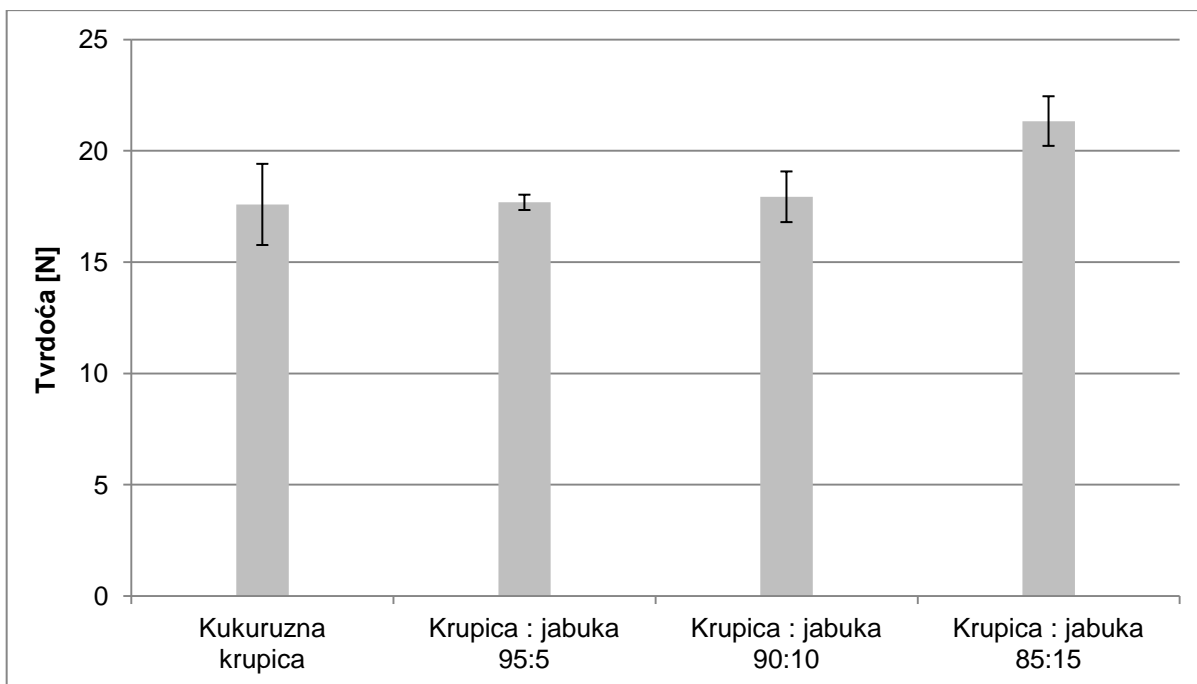
4.1.3. Tekstura (tvrdoća i lomljivost) ekstrudata



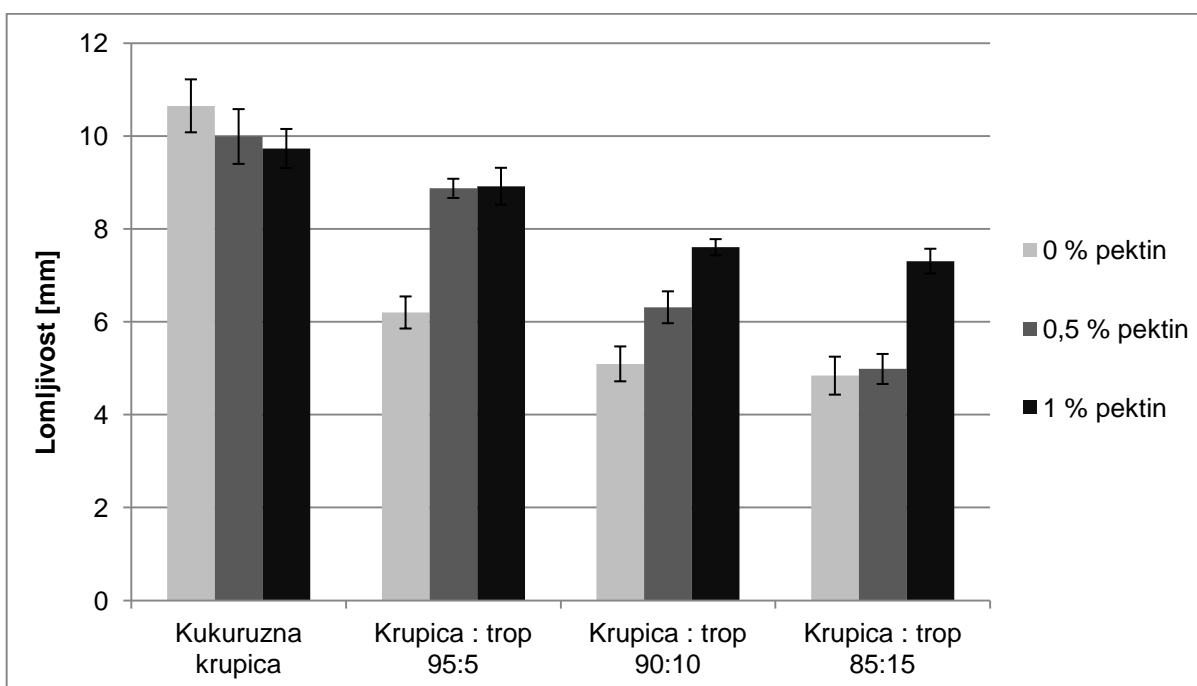
Slika 35 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina na tvrdoću kukuruznih ekstrudata



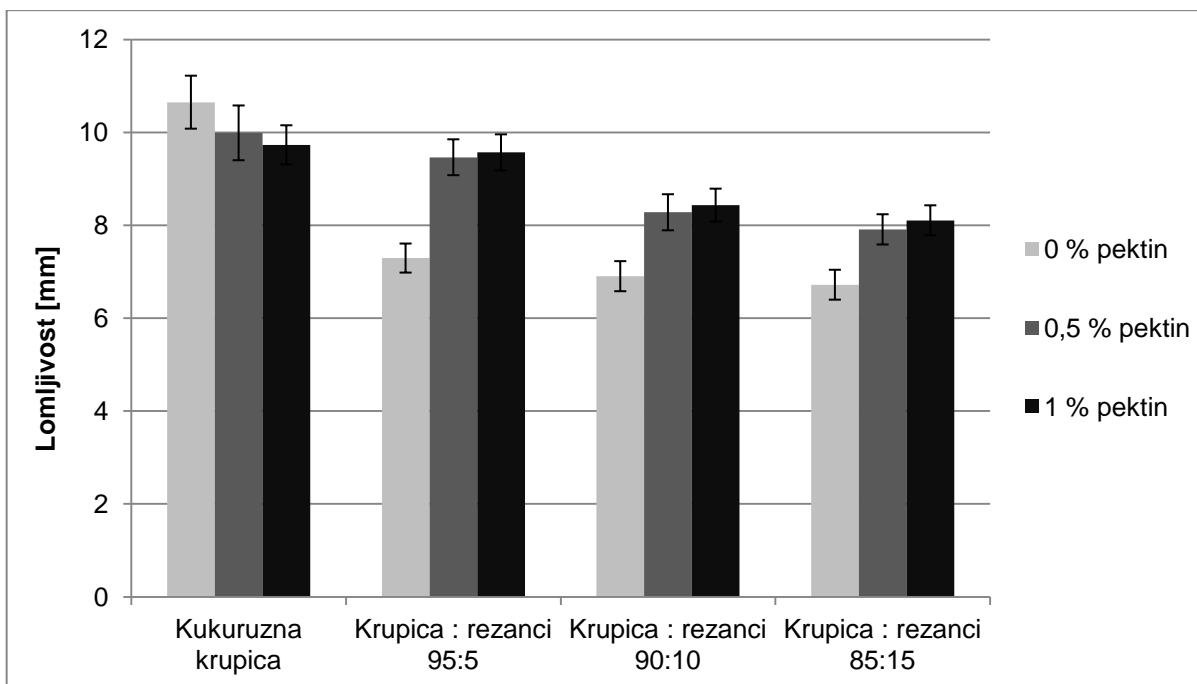
Slika 36 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina na tvrdoću kukuruznih ekstrudata



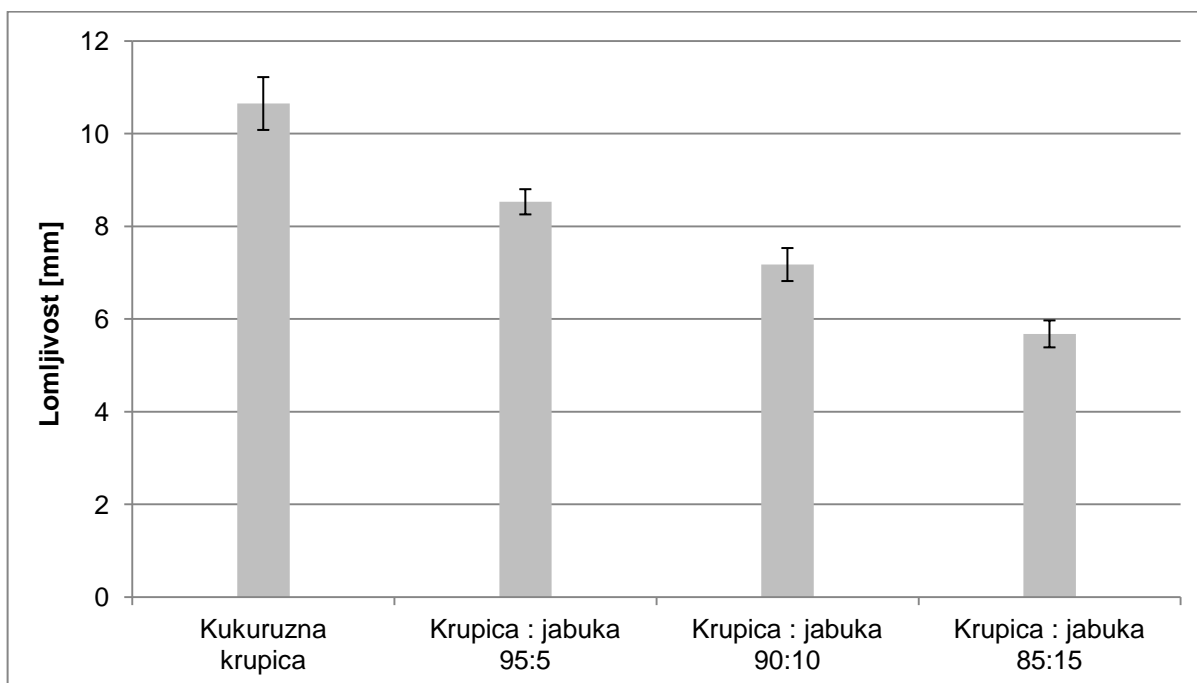
Slika 37 Utjecaj dodatka tropa jabuke na tvrdoću kukuruznih ekstrudata



Slika 38 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina na lomljivost kukuruznih ekstrudata



Slika 39 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina na lomljivost kukuruznih ekstrudata



Slika 40 Utjecaj dodatka tropa jabuke na lomljivost kukuruznih ekstrudata

4.1.4. Boja zamjesa i ekstrudata

Tablica 9 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina u kukuruznu krupicu na boju zamjesa

Uzorak	NEEKSTRUĐIRANI						ΔE
	L*	a*	b*	C	h°		
Kukuruzna krupica	78,30 ± 0,02 j	1,47 ± 0,03 e	49,26 ± 0,06 l	49,27 ± 0,06 l	88,25 ± 0,03 g		
Krupica + 0,5 % pektin	79,03 ± 0,02 k	1,32 ± 0,03 d	48,42 ± 0,06 k	48,44 ± 0,06 k	88,48 ± 0,03 h	1,12	
Krupica + 1 % pektin	79,27 ± 0,04 l	1,17 ± 0,04 c	48,02 ± 0,04 j	48,04 ± 0,04 j	88,64 ± 0,05 i	1,61	
Krupica : trop 95:5	70,58 ± 0,02 g	1,51 ± 0,02 e	40,61 ± 0,03 i	40,64 ± 0,03 i	87,87 ± 0,03 f	11,59	
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	70,69 ± 0,02 h	1,21 ± 0,02 c	37,59 ± 0,07 h	37,61 ± 0,07 h	88,16 ± 0,03 g	13,93	
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	71,46 ± 0,08 i	0,97 ± 0,03 b	36,07 ± 0,10 g	36,08 ± 0,10 g	88,45 ± 0,04 h	14,86	
Krupica : trop 90:10	68,85 ± 0,03 d	1,48 ± 0,05 e	34,01 ± 0,17 f	34,04 ± 0,17 f	87,50 ± 0,09 d	17,94	
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	69,48 ± 0,07 e	1,31 ± 0,04 d	32,93 ± 0,04 e	32,95 ± 0,04 e	87,72 ± 0,07 e	18,56	
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	70,10 ± 0,02 f	0,78 ± 0,05 a	32,30 ± 0,06 d	32,33 ± 0,04 d	88,62 ± 0,08 i	18,84	
Krupica : trop 85:15	66,10 ± 0,05 a	2,10 ± 0,04 h	30,09 ± 0,09 c	30,17 ± 0,08 c	85,96 ± 0,14 a	22,73	
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	66,36 ± 0,03 b	1,84 ± 0,06 g	29,64 ± 0,02 b	29,70 ± 0,02 b	86,45 ± 0,12 b	22,97	
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	67,05 ± 0,03 c	1,64 ± 0,03 f	28,18 ± 0,04 a	28,23 ± 0,04 a	86,68 ± 0,06 c	23,89	

Tablica 10 Utjecaj ekstruzije na boju kukuruznih ekstrudata s dodatkom pivskog tropa i pektina

Uzorak	EKSTRUDIRANI							ΔE
	L*	a*	b*	C	h°			
Kukuruzna krupica	81,14 ± 0,02 j	-2,95 ± 0,03 c	46,12 ± 0,02 l	46,22 ± 0,03 l	93,65 ± 0,03 i			6,12
Krupica + 0,5 % pektin	81,83 ± 0,02 k	-3,17 ± 0,05 b	45,66 ± 0,05 k	45,77 ± 0,05 k	93,95 ± 0,07 j			6,85
Krupica + 1 % pektin	82,43 ± 0,02 l	-3,56 ± 0,03 a	45,13 ± 0,04 j	45,27 ± 0,04 j	94,51 ± 0,04 k			7,70
Krupica : trop 95:5	75,22 ± 0,00 g	-1,02 ± 0,04 f	36,69 ± 0,08 i	36,70 ± 0,09 i	91,59 ± 0,06 f			13,18
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	75,69 ± 0,01 h	-1,30 ± 0,02 e	35,10 ± 0,04 h	35,12 ± 0,04 h	92,12 ± 0,04 g			14,66
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	76,85 ± 0,03 i	-2,09 ± 0,01 d	34,10 ± 0,02 g	34,16 ± 0,02 g	93,51 ± 0,02 h			15,64
Krupica : trop 90:10	71,54 ± 0,02 d	-0,24 ± 0,03 i	31,84 ± 0,01 f	31,84 ± 0,01 f	90,44 ± 0,05 c			18,77
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	72,27 ± 0,02 e	-0,43 ± 0,02 h	30,94 ± 0,08 e	30,94 ± 0,08 e	90,94 ± 0,08 d			19,37
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	73,27 ± 0,05 f	-0,81 ± 0,03 g	30,08 ± 0,02 d	30,09 ± 0,02 d	91,48 ± 0,06 e			19,96
Krupica : trop 85:15	68,16 ± 0,02 a	1,36 ± 0,03 l	28,05 ± 0,03 c	28,08 ± 0,03 c	87,20 ± 0,02 a			23,51
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	69,15 ± 0,03 b	1,28 ± 0,01 k	26,57 ± 0,04 b	26,60 ± 0,04 b	87,24 ± 0,02 a			24,47
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	69,59 ± 0,02 c	1,09 ± 0,02 j	26,20 ± 0,03 a	26,22 ± 0,02 a	87,62 ± 0,06 b			24,65

Tablica 11 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina u kukuruznu krupicu na boju zamjesa

Uzorak	NEEKSTRUĐIRANI						ΔE
	L*	a*	b*	C	h°		
Kukuruzna krupica	78,30 ± 0,02 j	1,47 ± 0,03 i	49,26 ± 0,06 l	49,27 ± 0,06 l	88,25 ± 0,03 a		
Krupica + 0,5 % pektin	79,03 ± 0,02 k	1,32 ± 0,03 h	48,42 ± 0,06 k	48,44 ± 0,06 k	88,48 ± 0,03 b	1,12	
Krupica + 1 % pektin	79,27 ± 0,04 l	1,17 ± 0,04 g	48,02 ± 0,04 j	48,04 ± 0,04 j	88,64 ± 0,05 c	1,61	
Krupica : rezanci 95:5	73,48 ± 0,04 g	-0,40 ± 0,01 f	41,49 ± 0,03 i	41,52 ± 0,05 i	90,55 ± 0,02 d	9,33	
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	74,31 ± 0,06 h	-0,88 ± 0,02 d	40,63 ± 0,03 h	40,64 ± 0,03 h	91,24 ± 0,03 e	9,79	
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	74,88 ± 0,01 i	-1,03 ± 0,06 b	40,03 ± 0,03 g	40,05 ± 0,03 g	91,47 ± 0,09 f	10,15	
Krupica : rezanci 90:10	71,52 ± 0,03 d	-0,60 ± 0,02 e	34,10 ± 0,04 f	34,11 ± 0,04 f	91,52 ± 0,04 f	16,73	
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	72,37 ± 0,03 e	-0,87 ± 0,03 d	31,51 ± 0,10 d	31,53 ± 0,10 d	91,94 ± 0,05 h	18,86	
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	72,85 ± 0,05 f	-1,01 ± 0,03 b	30,54 ± 0,06 c	30,56 ± 0,06 c	92,07 ± 0,05 j	19,66	
Krupica : rezanci 85:15	68,00 ± 0,03 a	-0,90 ± 0,02 d	31,74 ± 0,03 e	31,76 ± 0,03 e	91,62 ± 0,03 g	20,46	
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	68,71 ± 0,02 b	-0,96 ± 0,02 c	28,61 ± 0,09 b	28,62 ± 0,09 b	91,93 ± 0,05 h	22,89	
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	70,05 ± 0,01 c	-1,14 ± 0,03 a	26,94 ± 0,04 a	26,96 ± 0,04 a	92,01 ± 0,05 i	23,93	

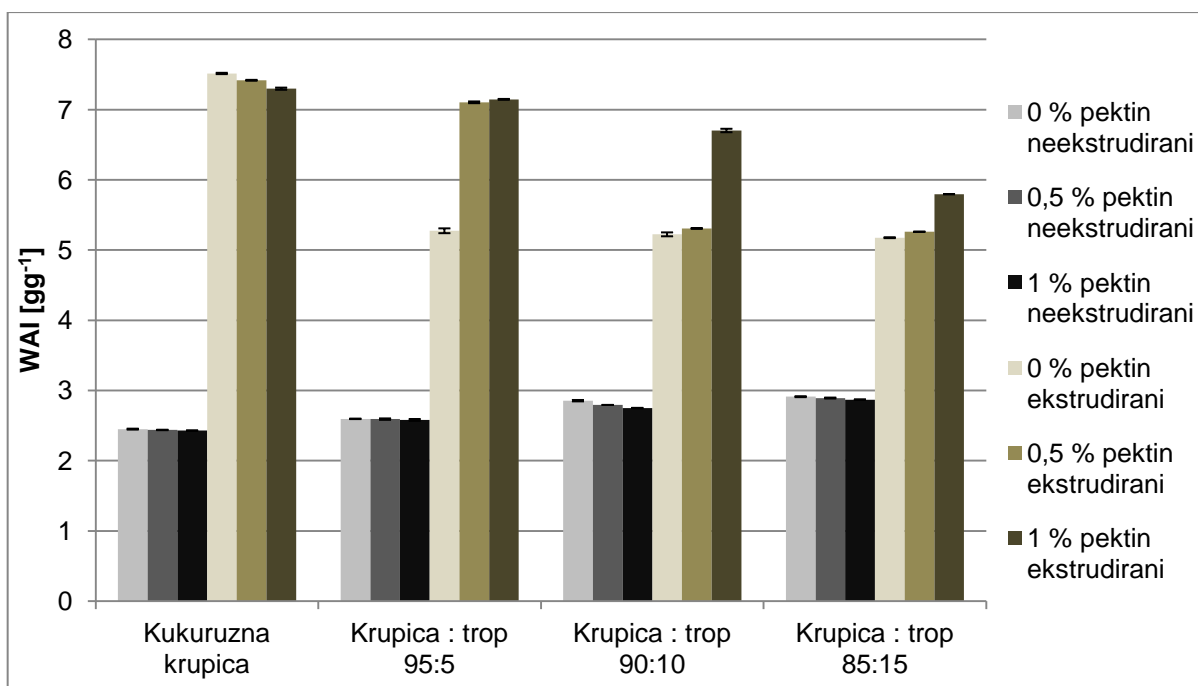
Tablica 12 Utjecaj ekstruzije na boju kukuruznih ekstrudata s dodatkom izluženih repinih rezanaca i pektina

Uzorak	EKSTRUDIRANI						ΔE
	L*	a*	b*	C	h°		
Kukuruzna krupica	81,14 ± 0,02 j	-2,95 ± 0,03 h	46,12 ± 0,02 k	46,22 ± 0,03 l	93,65 ± 0,03 a		6,12
Krupica + 0,5 % pektin	81,83 ± 0,02 k	-3,17 ± 0,05 f	45,66 ± 0,05 j	45,77 ± 0,05 k	93,95 ± 0,07 b		6,85
Krupica + 1 % pektin	82,43 ± 0,02 l	-3,56 ± 0,03 e	45,13 ± 0,04 i	45,27 ± 0,04 j	94,51 ± 0,04 c		7,70
Krupica : rezanci 95:5	77,33 ± 0,04 g	-3,63 ± 0,05 d	38,50 ± 0,05 h	38,67 ± 0,05 i	95,39 ± 0,06 d		11,94
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	78,19 ± 0,04 h	-3,82 ± 0,02 b	37,66 ± 0,01 g	37,85 ± 0,01 h	95,80 ± 0,03 f		12,75
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	78,36 ± 0,02 i	-4,01 ± 0,03 a	37,38 ± 0,07 f	37,59 ± 0,07 g	96,11 ± 0,04 i		13,08
Krupica : rezanci 90:10	74,03 ± 0,04 d	-2,65 ± 0,02 j	34,02 ± 0,03 e	34,21 ± 0,03 f	94,46 ± 0,04 c		16,35
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	74,97 ± 0,03 e	-3,54 ± 0,04 e	34,00 ± 0,03 e	34,10 ± 0,03 e	95,94 ± 0,07 g		16,40
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	75,47 ± 0,03 f	-3,73 ± 0,01 c	33,72 ± 0,02 d	33,93 ± 0,03 d	96,31 ± 0,03 j		16,62
Krupica : rezanci 85:15	72,53 ± 0,02 a	-2,87 ± 0,01 i	30,49 ± 0,02 c	30,62 ± 0,02 c	95,37 ± 0,02 d		20,11
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	73,40 ± 0,04 b	-2,96 ± 0,03 h	29,83 ± 0,01 b	29,97 ± 0,01 b	95,67 ± 0,06 e		20,52
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	73,55 ± 0,01 c	-3,04 ± 0,03 g	28,71 ± 0,02 a	28,87 ± 0,02 a	96,05 ± 0,05 h		21,57

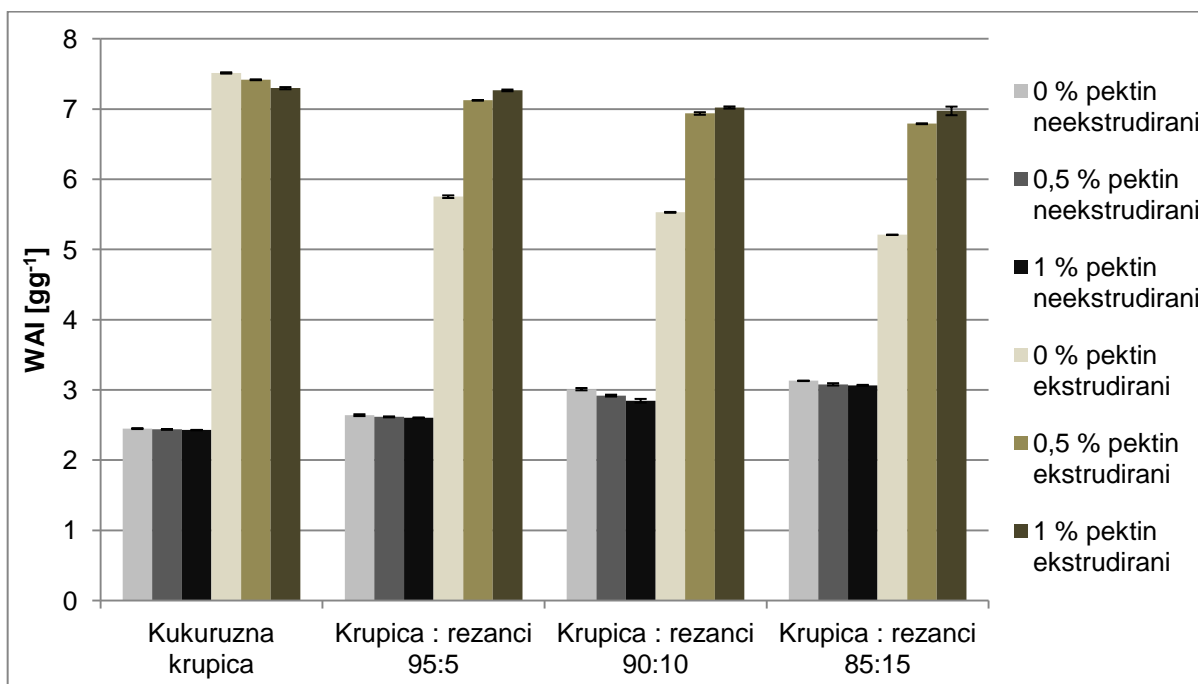
Tablica 13 Utjecaj dodatka troja jabuke i postupka ekstruzije na boju kukuruznih zamjesa i ekstrudata

Uzorak	NEEKSTRUIRANI						
	L*	a*	b*	C	h°	ΔE	
Kukuruzna krupica	78,30 ± 0,02 ^d	1,47 ± 0,03 ^a	49,26 ± 0,06 ^d	49,27 ± 0,06 ^d	88,25 ± 0,03 ^d		
Krupica : jabuka 95:5	75,98 ± 0,04 ^c	1,55 ± 0,06 ^b	43,06 ± 0,18 ^c	43,08 ± 0,18 ^c	87,94 ± 0,08 ^c	7,36	
Krupica : jabuka 90:10	71,49 ± 0,03 ^b	2,28 ± 0,04 ^c	41,12 ± 0,05 ^b	41,18 ± 0,05 ^b	86,83 ± 0,06 ^b	11,84	
Krupica : jabuka 85:15	69,20 ± 0,02 ^a	3,26 ± 0,03 ^d	37,89 ± 0,12 ^a	38,01 ± 0,09 ^a	85,08 ± 0,05 ^a	15,81	
Uzorak	EKSTRUIRANI						
	L*	a*	b*	C	h°	ΔE	
Kukuruzna krupica	81,14 ± 0,02 ^d	-2,95 ± 0,03 ^a	46,12 ± 0,02 ^d	46,22 ± 0,03 ^c	93,65 ± 0,03 ^d	6,12	
Krupica : jabuka 95:5	56,89 ± 0,01 ^c	7,56 ± 0,02 ^b	25,33 ± 0,02 ^c	26,43 ± 0,02 ^b	73,38 ± 0,04 ^c	33,87	
Krupica : jabuka 90:10	55,19 ± 0,01 ^b	8,00 ± 0,03 ^c	24,05 ± 0,03 ^b	25,36 ± 0,02 ^a	71,60 ± 0,07 ^b	36,02	
Krupica : jabuka 85:15	53,11 ± 0,03 ^a	8,56 ± 0,03 ^d	23,89 ± 0,03 ^a	25,38 ± 0,03 ^a	70,29 ± 0,07 ^a	37,70	

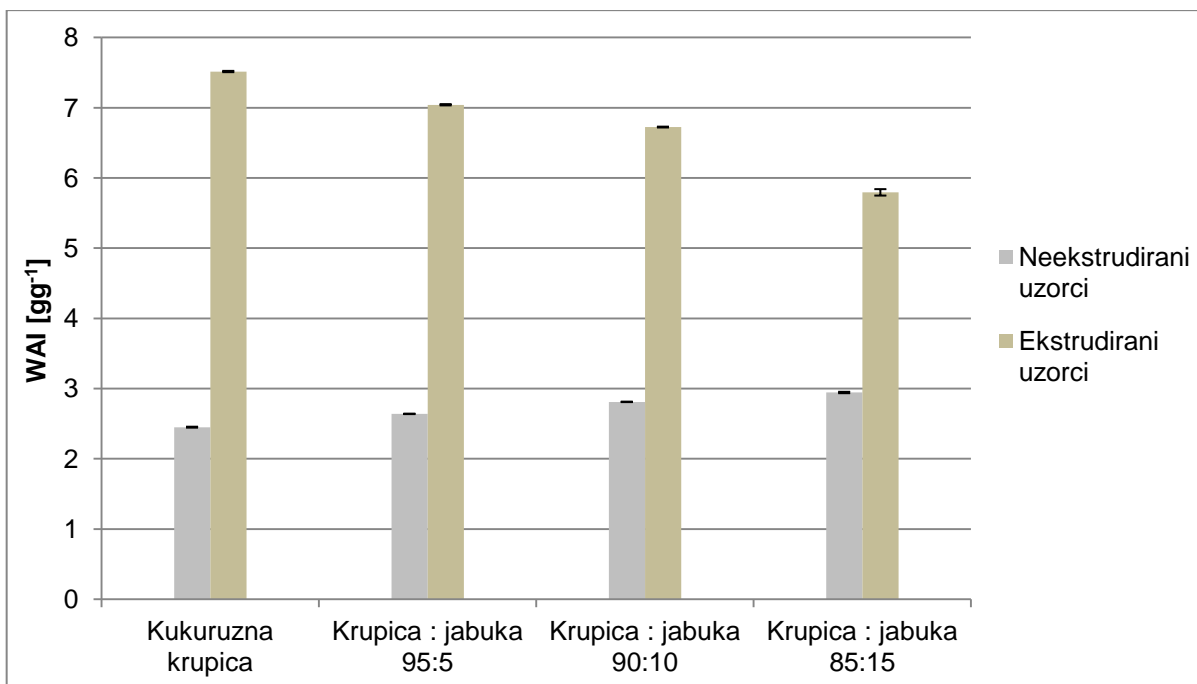
4.1.5. Indeks apsorpcije (WAI) i indeks topljivosti u vodi (WSI)



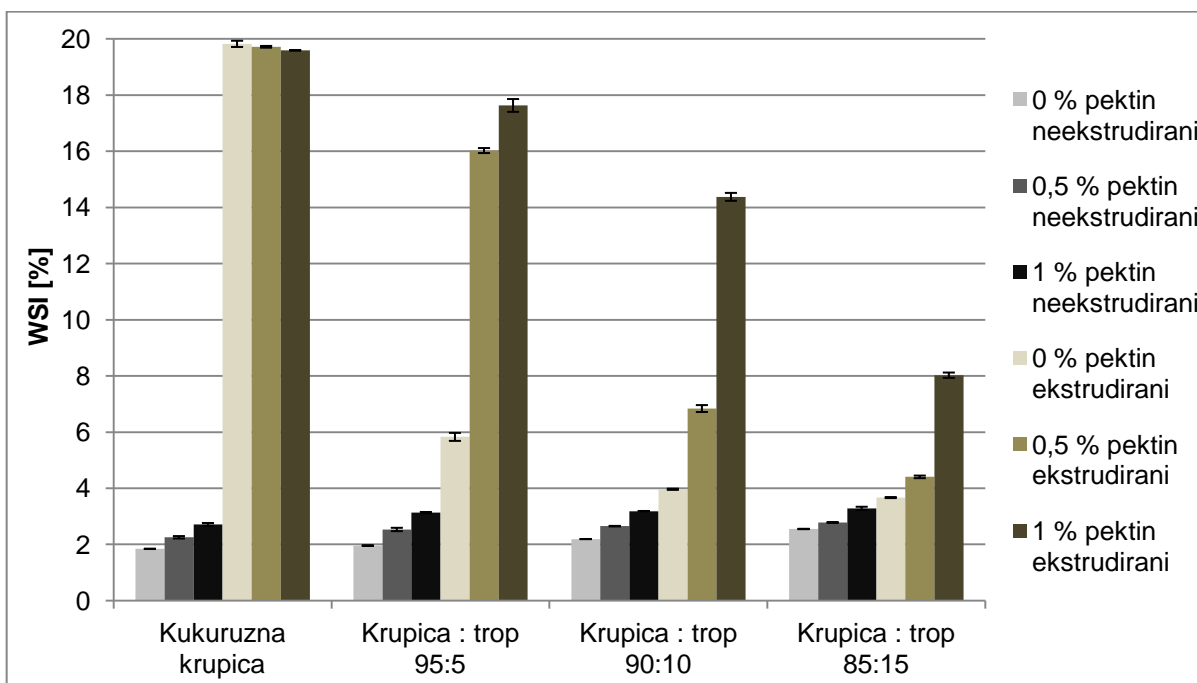
Slika 41 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina te postupka ekstruzije na indeks apsorpcije vode (WAI) kukuruznih zamjesa i ekstrudata



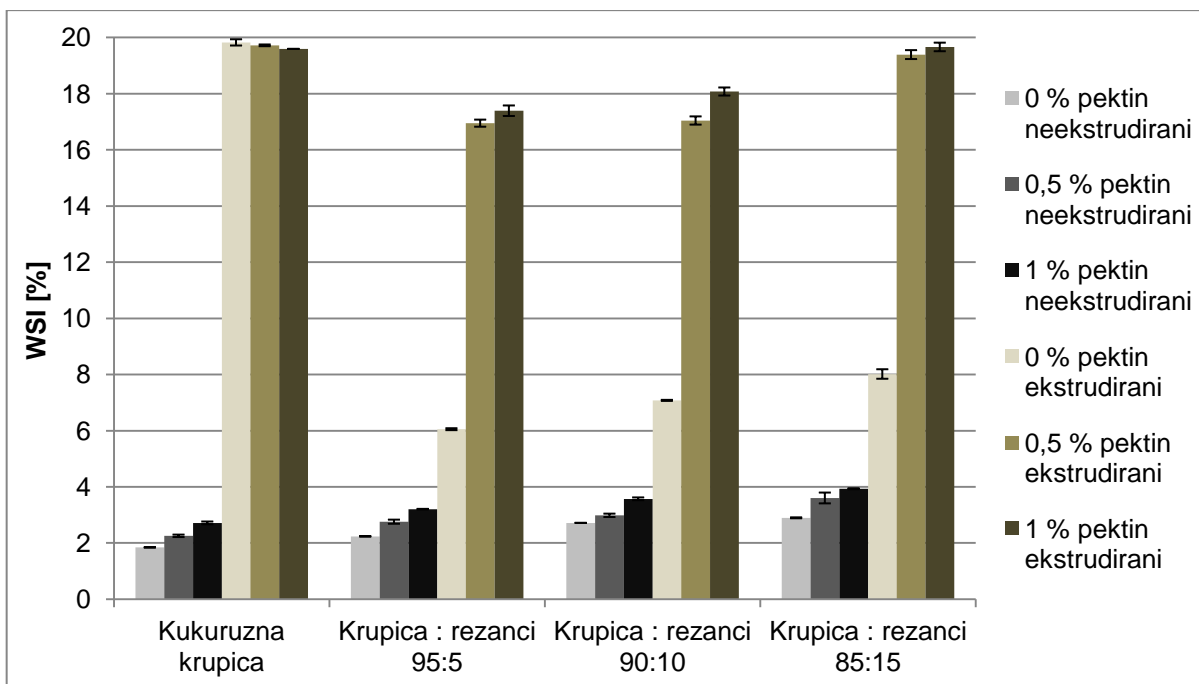
Slika 42 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina te postupka ekstruzije na indeks apsorpcije vode (WAI) kukuruznih zamjesa i ekstrudata



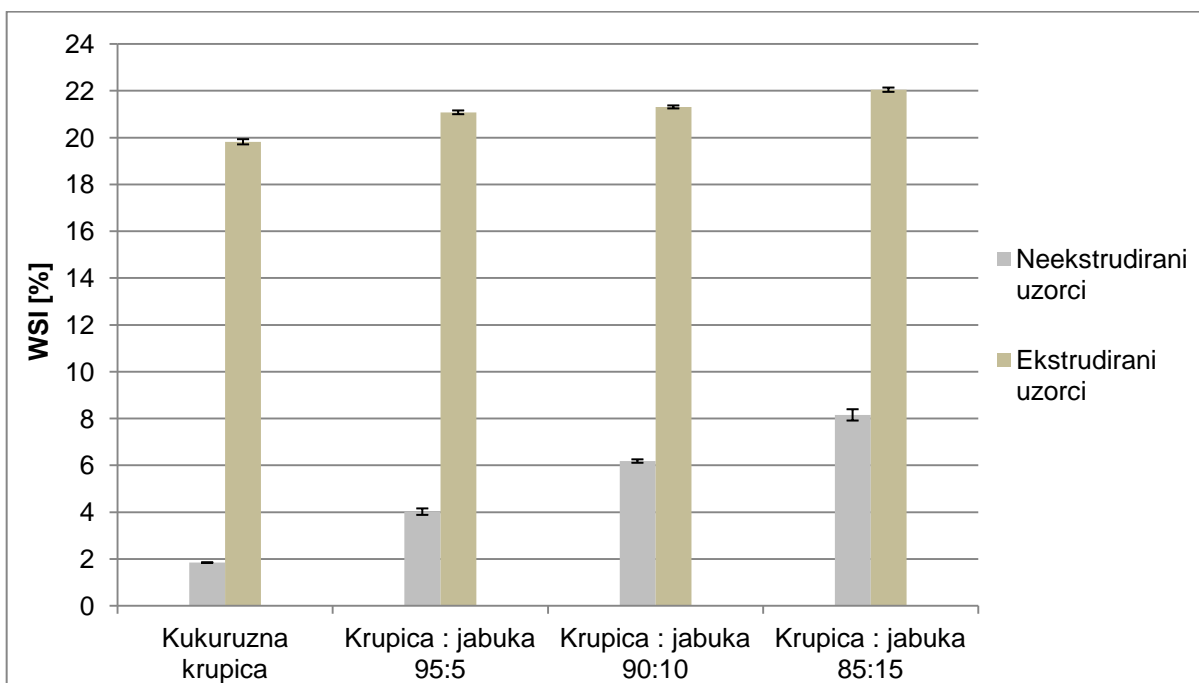
Slika 43 Utjecaj dodatka tropa jabuke te postupka ekstruzije na indeks apsorpcije vode (WAI) kukuruznih zamjesa i ekstrudata



Slika 44 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina te postupka ekstruzije na indeks topljivosti u vodi (WSI) kukuruznih zamjesa i ekstrudata



Slika 45 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina te postupka ekstruzije na indeks topljivosti u vodi (WSI) kukuruznih zamjesa i ekstrudata



Slika 46 Utjecaj dodatka tropa jabuke te postupka ekstruzije na indeks topljivosti u vodi (WSI) kukuruznih zamjesa i ekstrudata

4.1.6. Reološka svojstva zamjesa i ekstrudata

Tablica 14 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina u kukuruznu krupicu na viskoznost zamjesa

Uzorak	NEEKSTRUĐIRANI									
	viskoznost vrha [BU]	viskoznost pri 92 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	viskoznost pri 50 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	kidanje [BU]	„setback“ [BU]			
Kukuruzna krupica	566,0 ± 19,8 ^f	69,0 ± 4,2 ^e	568,5 ± 17,7 ^g	1043,5 ± 21,9 ^h	1027,0 ± 12,7 ^g	-2,5 ± 2,1 ^a	475,0 ± 4,2 ^g			
Krupica + 0,5 % pektin	521,5 ± 9,2 ^e	50,0 ± 7,1 ^d	521,0 ± 11,3 ^f	936,5 ± 6,4 ^g	935,5 ± 4,9 ^f	0,5 ± 2,1 ^{a,b}	415,5 ± 17,7 ^f			
Krupica + 1 % pektin	512,0 ± 9,9 ^e	48,0 ± 7,1 ^d	513,0 ± 8,5 ^f	935,5 ± 12,0 ^g	937,5 ± 9,2 ^f	-1,0 ± 1,4 ^{a,b}	422,5 ± 3,5 ^f			
Krupica : trop 95:5	433,5 ± 2,1 ^d	47,0 ± 0,0 ^{c,d}	439,0 ± 7,1 ^e	809,0 ± 8,5 ^f	808,5 ± 4,9 ^e	-5,5 ± 4,9 ^a	370,0 ± 15,6 ^e			
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	431,0 ± 12,7 ^d	40,5 ± 12,0 ^{b,c,d}	433,0 ± 15,6 ^e	780,5 ± 41,7 ^{e,f}	781,0 ± 35,4 ^{d,e}	-2,0 ± 2,8 ^{a,b}	347,5 ± 26,2 ^e			
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	415,0 ± 1,4 ^d	32,5 ± 2,1 ^b	409,0 ± 5,7 ^d	763,5 ± 2,1 ^e	757,5 ± 3,5 ^d	6,0 ± 4,2 ^b	354,5 ± 3,5 ^e			
Krupica : trop 90:10	346,5 ± 7,8 ^c	51,0 ± 1,4 ^d	346,0 ± 1,4 ^c	636,5 ± 16,3 ^d	631,5 ± 7,8 ^c	0,5 ± 9,2 ^{a,b}	290,5 ± 14,8 ^{c,d}			
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	335,0 ± 7,1 ^{b,c}	42,5 ± 4,9 ^{b,c,d}	338,5 ± 6,4 ^{b,c}	635,0 ± 12,7 ^d	630,5 ± 10,6 ^c	-3,5 ± 0,7 ^a	296,5 ± 19,1 ^d			
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	315,5 ± 10,6 ^b	36,5 ± 2,1 ^{b,c}	320,5 ± 10,6 ^b	582,0 ± 15,6 ^c	601,0 ± 15,6 ^c	-5,0 ± 0,0 ^a	261,5 ± 4,9 ^{a,b}			
Krupica : trop 85:15	287,5 ± 4,9 ^a	18,0 ± 1,4 ^a	294,0 ± 7,1 ^a	559,0 ± 7,1 ^{b,c}	568,5 ± 24,7 ^b	-6,5 ± 2,1 ^a	265,0 ± 0,0 ^{b,c}			
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	279,0 ± 4,2 ^a	16,0 ± 1,4 ^a	282,0 ± 8,5 ^a	540,0 ± 8,5 ^{a,b}	532,5 ± 0,7 ^a	-3,0 ± 4,2 ^a	258,0 ± 0,0 ^{a,b}			
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	277,0 ± 12,7 ^a	13,5 ± 0,7 ^a	275,5 ± 9,2 ^a	511,5 ± 2,1 ^a	516,5 ± 7,8 ^a	1,5 ± 3,5 ^{a,b}	236,0 ± 7,1 ^a			

Tablica 15 Utjecaj ekstruzije na viskoznost kukuruznih ekstrudata s dodatkom pivskog tropa i pektina

Uzorak	EKSTRUDIRANI								
	viskoznost vrha [BU]	viskoznost pri 92 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	viskoznost pri 50 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	kidanje [BU]	„setback“ [BU]		
Kukuruzna krupica	92,0 ± 7,1 ^b	16,5 ± 10,6 ^{a,b}	5,0 ± 7,1 ^{a,b}	114,5 ± 10,6 ^d	123,0 ± 11,3 ^d	87,0 ± 0,0 ^e	109,5 ± 3,5 ^{e,f}		
Krupica + 0,5 % pektin	116,5 ± 9,2 ^c	34,5 ± 12,0 ^{b,c}	13,5 ± 12,0 ^{b,c}	133,0 ± 11,3 ^e	140,5 ± 12,0 ^e	103,0 ± 2,8 ^f	119,5 ± 0,7 ^f		
Krupica + 1 % pektin	125,0 ± 7,1 ^c	43,0 ± 7,1 ^c	20,5 ± 6,4 ^c	139,0 ± 5,7 ^e	143,5 ± 7,8 ^e	104,5 ± 0,7 ^f	118,5 ± 0,7 ^f		
Krupica : trop 95:5	192,0 ± 8,5 ^e	141,0 ± 8,5 ^{e,f}	187,5 ± 6,4 ^f	324,5 ± 4,9 ⁱ	320,0 ± 4,2 ⁱ	4,5 ± 2,1 ^a	137,0 ± 1,4 ^g		
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	121,5 ± 10,6 ^c	26,0 ± 5,7 ^{b,c}	1,5 ± 2,1 ^{a,b}	95,0 ± 1,4 ^c	95,0 ± 1,4 ^c	120,0 ± 8,5 ^g	93,5 ± 3,5 ^{c,d}		
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	88,5 ± 7,8 ^{a,b}	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	58,0 ± 14,1 ^b	58,5 ± 12,0 ^b	88,5 ± 7,8 ^e	58,0 ± 14,1 ^b		
Krupica : trop 90:10	203,0 ± 5,7 ^e	155,0 ± 7,1 ^f	198,0 ± 4,2 ^f	300,5 ± 10,6 ^h	291,0 ± 7,1 ^h	5,0 ± 1,4 ^a	102,5 ± 6,4 ^{d,e}		
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	164,0 ± 1,4 ^d	146,5 ± 4,9 ^f	144,0 ± 2,8 ^e	228,0 ± 1,4 ^g	223,0 ± 1,4 ^g	20,0 ± 1,4 ^b	84,0 ± 1,4 ^c		
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	72,0 ± 4,2 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	21,5 ± 7,8 ^a	19,0 ± 7,1 ^a	72,0 ± 4,2 ^d	21,5 ± 7,8 ^a		
Krupica : trop 85:15	161,5 ± 2,1 ^d	135,5 ± 10,6 ^{e,f}	149,0 ± 4,2 ^e	211,5 ± 2,1 ^{f,g}	205,5 ± 2,1 ^f	12,5 ± 6,4 ^{a,b}	62,5 ± 2,1 ^b		
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	151,5 ± 13,4 ^d	126,0 ± 18,4 ^e	138,0 ± 5,7 ^e	203,5 ± 3,5 ^f	197,5 ± 4,9 ^f	13,5 ± 7,8 ^{a,b}	65,5 ± 2,1 ^b		
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	84,5 ± 6,4 ^{a,b}	69,0 ± 7,1 ^d	42,0 ± 8,5 ^d	102,5 ± 4,9 ^{c,d}	98,5 ± 7,8 ^c	42,5 ± 2,1 ^c	60,5 ± 3,5 ^b		

Tablica 16 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina u kukuruznu krupicu na viskoznost zamjesa

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI									
	viskoznost vrha [BU]	viskoznost pri 92 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	viskoznost pri 50 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	kidanje [BU]	„setback“ [BU]			
Kukuruzna krupica	566,0 ± 19,8 ^e	69,0 ± 4,2 ^c	568,5 ± 17,7 ^f	1043,5 ± 21,9 ^d	1027,0 ± 12,7 ^f	-2,5 ± 2,1 ^a	475,0 ± 4,2 ^b			
Krupica + 0,5 % pektin	521,5 ± 9,2 ^{c,d}	50,0 ± 7,1 ^a	521,0 ± 11,3 ^{d,e}	936,5 ± 6,4 ^c	935,5 ± 4,9 ^{d,e}	0,5 ± 2,1 ^{a,b}	415,5 ± 17,7 ^a			
Krupica + 1 % pektin	512,0 ± 9,9 ^{b,c}	48,0 ± 7,1 ^a	513,0 ± 8,5 ^{c,d}	935,5 ± 12,0 ^c	937,5 ± 9,2 ^{d,e}	-1,0 ± 1,4 ^{a,b}	422,5 ± 3,5 ^{a,b}			
Krupica : rezanci 95:5	552,0 ± 8,5 ^{d,e}	68,0 ± 5,7 ^c	552,5 ± 0,7 ^f	953,5 ± 14,8 ^c	950,0 ± 14,1 ^e	-0,5 ± 9,2 ^{a,b}	401,0 ± 15,6 ^a			
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	521,0 ± 39,6 ^{c,d}	64,0 ± 4,2 ^c	521,5 ± 40,3 ^{d,e}	941,5 ± 24,7 ^c	937,0 ± 5,7 ^{d,e}	-0,5 ± 0,7 ^{a,b}	420,0 ± 65,1 ^{a,b}			
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	507,5 ± 10,6 ^{b,c}	62,5 ± 0,7 ^{b,c}	512,0 ± 0,0 ^{c,d}	929,5 ± 13,4 ^{b,c}	925,0 ± 4,2 ^{d,e}	-4,5 ± 10,6 ^a	417,5 ± 13,4 ^{a,b}			
Krupica : rezanci 90:10	548,0 ± 8,5 ^{d,e}	64,5 ± 0,7 ^c	546,5 ± 3,5 ^{e,f}	948,0 ± 1,4 ^c	943,5 ± 2,1 ^{d,e}	1,5 ± 12,0 ^{a,b}	401,5 ± 4,9 ^a			
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	508,5 ± 9,2 ^{b,c}	63,5 ± 0,7 ^{b,c}	496,0 ± 5,7 ^{b,c,d}	916,0 ± 5,7 ^{b,c}	911,5 ± 7,8 ^{c,d}	12,5 ± 14,8 ^{a,b}	420,0 ± 0,0 ^{a,b}			
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	499,0 ± 11,3 ^{a,b,c}	61,5 ± 0,7 ^{b,c}	488,5 ± 4,9 ^{a,b,c}	913,5 ± 27,6 ^{b,c}	927,0 ± 11,3 ^{d,e}	10,5 ± 6,4 ^{a,b}	425,0 ± 32,5 ^{a,b}			
Krupica : rezanci 85:15	497,5 ± 7,8 ^{a,b,c}	63,0 ± 5,7 ^{b,c}	482,0 ± 0,0 ^{a,b}	929,5 ± 16,3 ^{b,c}	872,5 ± 30,4 ^{a,b}	15,5 ± 7,8 ^b	447,5 ± 16,3 ^{a,b}			
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	487,0 ± 4,2 ^{a,b}	60,0 ± 1,4 ^{b,c}	475,0 ± 7,1 ^{a,b}	887,5 ± 33,2 ^{a,b}	885,0 ± 29,7 ^{b,c}	12,0 ± 2,8 ^{a,b}	412,5 ± 40,3 ^a			
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	472,0 ± 9,9 ^a	54,0 ± 5,7 ^{a,b}	462,5 ± 2,1 ^a	870,5 ± 26,2 ^a	845,5 ± 23,3 ^a	9,5 ± 7,8 ^{a,b}	408,0 ± 24,0 ^a			

Tablica 17 Utjecaj ekstruzije na viskoznost kukuruznih ekstrudata s dodatkom izluženih repinih rezanaca i pektina

Uzorak	EKSTRUDIRANI									
	viskoznost vrha [BU]	viskoznost pri 92 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	viskoznost pri 50 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	kidanje [BU]	„setback“ [BU]			
Kukuruzna krupica	92,0 ± 7,1 ^{a,b}	16,5 ± 10,6 ^{a,b}	5,0 ± 7,1 ^a	114,5 ± 10,6 ^a	123,0 ± 11,3 ^a	87,0 ± 0,0 ^{b,c}	109,5 ± 3,5 ^a			
Krupica + 0,5 % pektin	116,5 ± 9,2 ^{b,c}	34,5 ± 12,0 ^{a,b,c}	13,5 ± 12,0 ^a	133,0 ± 11,3 ^a	140,5 ± 12,0 ^a	103,0 ± 2,8 ^{b,c}	119,5 ± 0,7 ^a			
Krupica + 1 % pektin	125,0 ± 7,1 ^{c,d}	43,0 ± 7,1 ^{a,b,c}	20,5 ± 6,4 ^{a,b}	139,0 ± 5,7 ^a	143,5 ± 7,8 ^a	104,5 ± 0,7 ^c	118,5 ± 0,7 ^a			
Krupica : rezanci 95:5	372,0 ± 15,6 ^f	285,5 ± 23,3 ^d	341,5 ± 24,7 ^d	610,0 ± 2,8 ^f	638,0 ± 4,2 ^e	30,5 ± 9,2 ^a	268,5 ± 21,9 ^{d,e}			
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	165,5 ± 10,6 ^e	63,0 ± 5,7 ^c	54,5 ± 6,4 ^c	261,5 ± 13,4 ^e	274,5 ± 12,0 ^d	111,0 ± 17,0 ^c	207,0 ± 7,1 ^c			
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	130,0 ± 9,9 ^{c,d}	34,0 ± 17,0 ^{a,b,c}	18,5 ± 7,8 ^a	210,5 ± 13,4 ^{c,d}	234,0 ± 11,3 ^{c,d}	111,5 ± 2,1 ^c	192,0 ± 5,7 ^{b,c}			
Krupica : rezanci 90:10	391,5 ± 0,7 ^{f,g}	297,5 ± 0,7 ^d	380,5 ± 3,5 ^e	642,0 ± 5,7 ^g	663,0 ± 2,8 ^e	11,0 ± 4,2 ^a	261,5 ± 9,2 ^d			
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	149,5 ± 0,7 ^{d,e}	52,0 ± 4,2 ^{b,c}	46,5 ± 2,1 ^{b,c}	232,5 ± 14,8 ^d	246,5 ± 13,4 ^{c,d}	103,0 ± 1,4 ^{b,c}	186,0 ± 17,0 ^{b,c}			
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	85,0 ± 14,1 ^a	5,5 ± 7,8 ^a	7,0 ± 9,9 ^a	176,0 ± 18,4 ^b	202,5 ± 13,4 ^{b,c}	78,0 ± 4,2 ^b	169,0 ± 8,5 ^b			
Krupica : rezanci 85:15	414,5 ± 9,2 ^g	301,0 ± 58,0 ^d	389,0 ± 5,7 ^e	678,0 ± 2,8 ^h	682,5 ± 6,4 ^e	25,5 ± 3,5 ^a	289,0 ± 2,8 ^e			
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	131,0 ± 14,1 ^{c,d}	17,5 ± 24,7 ^{a,b,c}	19,0 ± 26,9 ^a	204,0 ± 5,7 ^c	199,5 ± 67,2 ^{b,c}	112,0 ± 12,7 ^c	185,0 ± 21,2 ^{b,c}			
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	107,0 ± 33,9 ^{a,b,c}	7,0 ± 5,7 ^{a,b}	1,5 ± 2,1 ^a	172,5 ± 16,3 ^b	169,5 ± 12,0 ^{a,b}	105,5 ± 31,8 ^c	171,0 ± 18,4 ^b			

Tablica 18 Utjecaj dodatka tropa jabuke i postupka ekstruzije na viskoznost kukuruznih zamjesa i ekstrudata

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI							
	viskoznost vrha [BU]	viskoznost pri 92 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	viskoznost pri 50 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	kidanje [BU]	„setback“ [BU]	
Kukuruzna krupica	566,0 ± 19,8 ^c	69,0 ± 4,2 ^c	568,5 ± 17,7 ^c	1043,5 ± 21,9 ^d	1027,0 ± 12,7 ^d	-2,5 ± 2,1 ^a	475,0 ± 4,2 ^d	
Krupica : jabuka 95:5	547,5 ± 10,6 ^{b,c}	55,5 ± 4,9 ^b	545,0 ± 7,1 ^c	928,0 ± 8,5 ^c	930,5 ± 9,2 ^c	2,5 ± 3,5 ^a	383,0 ± 1,4 ^c	
Krupica : jabuka 90:10	509,5 ± 7,8 ^b	46,0 ± 2,8 ^{a,b}	506,5 ± 9,2 ^b	858,0 ± 7,1 ^b	855,5 ± 4,9 ^b	3,0 ± 1,4 ^a	351,5 ± 16,3 ^b	
Krupica : jabuka 85:15	434,5 ± 14,8 ^a	42,5 ± 3,5 ^a	433,0 ± 15,6 ^a	745,0 ± 17,0 ^a	747,5 ± 17,7 ^a	1,5 ± 0,7 ^a	312,0 ± 1,4 ^a	
Uzorak	EKSTRUDIRANI							
	viskoznost vrha [BU]	viskoznost pri 92 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	viskoznost pri 50 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	kidanje [BU]	„setback“ [BU]	
Kukuruzna krupica	92,0 ± 7,1 ^c	16,5 ± 10,6 ^b	5,0 ± 7,1 ^a	114,5 ± 10,6 ^b	123,0 ± 11,3 ^b	87,0 ± 0,0 ^c	109,5 ± 3,5 ^b	
Krupica : jabuka 95:5	43,5 ± 4,9 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	43,5 ± 4,9 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	
Krupica : jabuka 90:10	67,0 ± 7,1 ^b	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	67,0 ± 7,1 ^b	0,0 ± 0,0 ^a	
Krupica : jabuka 85:15	133,0 ± 5,7 ^d	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	133,0 ± 5,7 ^d	0,0 ± 0,0 ^a	

4.2. KEMIJSKA SVOJSTVA

4.2.1. Osnovni kemijski sastav (udio suhe tvari, proteina, masti, pepela i sirovih ugljikohidrata)

Tablica 19 Osnovni kemijski sastav sirovina

Uzorak	Suha tvar [%]	Proteini [% s. tv.]	Masti [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Sirovi ugljikohidrati [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	85,25 ± 0,04 ^a	7,91 ± 0,05 ^b	1,33 ± 0,02 ^d	0,41 ± 0,02 ^a	90,35
Pivski trop	91,10 ± 0,03 ^c	31,07 ± 0,17 ^d	5,54 ± 0,04 ^c	3,53 ± 0,02 ^c	59,86
Repini rezanci	91,55 ± 0,01 ^d	8,62 ± 0,04 ^c	0,22 ± 0,01 ^b	6,86 ± 0,02 ^d	84,30
Trop jabuke	88,07 ± 0,04 ^b	2,48 ± 0,04 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	1,65 ± 0,05 ^b	95,86

Tablica 20 Osnovni kemijski sastav zamjesa kukuruzne krupice s dodatkom pivskog tropa i pektina

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI						
	Suha tvar [%]	Proteini [% s. tv.]	Masti [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Sirovi ugljikohidrati [% s. tv.]		
Kukuruzna krupica	85,25 ± 0,04 ^{c, d}	7,91 ± 0,05 ^a	1,33 ± 0,02 ^a	0,41 ± 0,02 ^a	90,35		
Krupica + 0,5 % pektin	85,25 ± 0,00 ^{c, d}	7,88 ± 0,02 ^a	1,30 ± 0,01 ^a	0,42 ± 0,01 ^a	90,40		
Krupica + 1 % pektin	85,10 ± 0,02 ^a	7,87 ± 0,02 ^a	1,29 ± 0,00 ^a	0,43 ± 0,03 ^a	90,41		
Krupica : trop 95:5	85,45 ± 0,06 ^f	9,18 ± 0,06 ^c	1,53 ± 0,02 ^c	0,62 ± 0,02 ^b	88,67		
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	85,27 ± 0,01 ^{c, d}	8,97 ± 0,01 ^b	1,53 ± 0,02 ^c	0,64 ± 0,01 ^{b, c}	88,86		
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	85,11 ± 0,02 ^{a, b}	8,94 ± 0,06 ^b	1,52 ± 0,03 ^c	0,67 ± 0,01 ^{c, d}	88,87		
Krupica : trop 90:10	85,69 ± 0,03 ^g	10,00 ± 0,07 ^e	1,69 ± 0,02 ^e	0,69 ± 0,03 ^{d, e}	87,62		
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	85,19 ± 0,06 ^{b, c}	9,82 ± 0,14 ^d	1,59 ± 0,02 ^d	0,73 ± 0,02 ^e	87,86		
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	85,78 ± 0,03 ^h	9,68 ± 0,07 ^d	1,47 ± 0,00 ^b	0,77 ± 0,01 ^f	88,08		
Krupica : trop 85:15	85,32 ± 0,02 ^{d, e}	11,45 ± 0,09 ^g	2,21 ± 0,02 ^h	0,91 ± 0,01 ^g	85,43		
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	85,20 ± 0,03 ^c	11,19 ± 0,12 ^f	2,01 ± 0,02 ^g	0,92 ± 0,01 ^g	85,88		
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	85,39 ± 0,06 ^{e, f}	11,08 ± 0,14 ^f	1,91 ± 0,02 ^f	0,93 ± 0,01 ^g	86,08		

Tablica 21 Utjecaj ekstruzije na osnovni kemijski sastav kukuruznih ekstrudata s dodatkom pivskog tropa i pektina

Uzorak	EKSTRUDIRANI						
	Suha tvar [%]	Proteini [% s. tv.]	Masti [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Sirovi ugljikohidrati [% s. tv.]		
Kukuruzna krupica	91,69 ± 0,01 ^d	7,84 ± 0,03 ^a	0,23 ± 0,02 ^a	0,45 ± 0,00 ^a	91,48		
Krupica + 0,5 % pektin	91,57 ± 0,03 ^c	7,81 ± 0,01 ^a	0,20 ± 0,01 ^a	0,46 ± 0,01 ^a	91,53		
Krupica + 1 % pektin	91,51 ± 0,02 ^c	7,77 ± 0,02 ^a	0,19 ± 0,01 ^a	0,46 ± 0,01 ^a	91,58		
Krupica : trop 95:5	91,12 ± 0,04 ^a	8,89 ± 0,02 ^c	0,92 ± 0,04 ^d	0,63 ± 0,00 ^b	89,56		
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	92,12 ± 0,03 ^f	8,76 ± 0,02 ^b	0,50 ± 0,02 ^c	0,64 ± 0,05 ^b	90,10		
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	91,86 ± 0,02 ^e	8,72 ± 0,01 ^b	0,43 ± 0,00 ^b	0,70 ± 0,00 ^c	90,15		
Krupica : trop 90:10	91,55 ± 0,04 ^c	9,70 ± 0,17 ^e	1,18 ± 0,01 ^f	0,72 ± 0,00 ^c	88,40		
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	92,29 ± 0,03 ^h	9,63 ± 0,03 ^{d,e}	1,01 ± 0,03 ^e	0,72 ± 0,01 ^c	88,64		
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	92,21 ± 0,01 ^g	9,58 ± 0,03 ^d	0,52 ± 0,03 ^c	0,77 ± 0,01 ^d	89,13		
Krupica : trop 85:15	91,35 ± 0,02 ^b	11,31 ± 0,03 ^g	1,81 ± 0,00 ^h	0,94 ± 0,00 ^e	85,94		
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	91,82 ± 0,06 ^e	10,97 ± 0,04 ^f	1,67 ± 0,01 ^g	0,95 ± 0,01 ^e	86,41		
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	92,77 ± 0,00 ⁱ	10,88 ± 0,09 ^f	1,23 ± 0,04 ^f	0,96 ± 0,02 ^e	86,93		

Tablica 22 Osnovni kemijski sastav zamjese kukuruzne krupice s dodatkom izluženih repinih rezanaca i pektina

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI						
	Suha tvar [%]	Proteini [% s. tv.]	Masti [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Sirovi ugljikohidrati [% s. tv.]		
Kukuruzna krupica	85,25 ± 0,04 ^{e, f}	7,91 ± 0,05 ^{a, b}	1,33 ± 0,02 ^f	0,41 ± 0,02 ^a	90,35		
Krupica + 0,5 % pektin	85,25 ± 0,00 ^{e, f}	7,88 ± 0,02 ^{a, b}	1,30 ± 0,01 ^{e, f}	0,42 ± 0,01 ^a	90,40		
Krupica + 1 % pektin	85,10 ± 0,02 ^{b, c}	7,87 ± 0,02 ^{a, b}	1,29 ± 0,00 ^e	0,43 ± 0,03 ^a	90,41		
Krupica : rezanci 95:5	85,44 ± 0,00 ^h	8,05 ± 0,10 ^c	1,19 ± 0,03 ^d	0,79 ± 0,01 ^b	89,97		
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	85,16 ± 0,03 ^{c, d}	7,97 ± 0,14 ^{b, c}	1,19 ± 0,01 ^d	0,80 ± 0,00 ^b	90,04		
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	85,19 ± 0,02 ^{d, e}	7,80 ± 0,10 ^a	1,18 ± 0,01 ^d	0,81 ± 0,03 ^b	90,21		
Krupica : rezanci 90:10	85,36 ± 0,03 ^g	8,21 ± 0,06 ^{d, e}	1,10 ± 0,00 ^c	1,26 ± 0,02 ^c	89,43		
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	84,96 ± 0,04 ^a	8,00 ± 0,05 ^{b, c}	1,07 ± 0,01 ^{b, c}	1,29 ± 0,01 ^{c, d}	89,64		
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	85,05 ± 0,02 ^b	7,83 ± 0,14 ^a	1,04 ± 0,01 ^b	1,30 ± 0,02 ^d	89,83		
Krupica : rezanci 85:15	85,44 ± 0,04 ^h	8,47 ± 0,06 ^f	1,09 ± 0,04 ^c	1,59 ± 0,01 ^e	88,85		
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	85,28 ± 0,01 ^f	8,25 ± 0,05 ^e	0,99 ± 0,02 ^a	1,62 ± 0,01 ^{f, g}	89,14		
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	85,20 ± 0,05 ^{d, e}	8,08 ± 0,01 ^{c, d}	0,99 ± 0,01 ^a	1,64 ± 0,01 ^g	89,29		

Tablica 23 Utjecaj ekstruzije na osnovni kemijski sastav kukuruznih ekstrudata s dodatkom izluženih repinih rezanaca i pektina

Uzorak	EKSTRUDIRANI					
	Suha tvar [%]	Proteini [% s. tv.]	Masti [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Sirovi ugljikohidrati [% s. tv.]	
Kukuruzna krupica	91,69 ± 0,01 ^f	7,84 ± 0,03 ^{b, c}	0,23 ± 0,02 ^a	0,45 ± 0,00 ^a	91,48	
Krupica + 0,5 % pektin	91,57 ± 0,03 ^d	7,81 ± 0,01 ^{a, b, c}	0,20 ± 0,01 ^a	0,46 ± 0,01 ^a	91,53	
Krupica + 1 % pektin	91,51 ± 0,02 ^c	7,77 ± 0,02 ^a	0,19 ± 0,01 ^a	0,46 ± 0,01 ^a	91,58	
Krupica : rezanci 95:5	91,38 ± 0,01 ^b	7,86 ± 0,01 ^c	0,45 ± 0,02 ^c	0,81 ± 0,04 ^b	90,88	
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	91,66 ± 0,00 ^{e, f}	7,80 ± 0,05 ^{a, b}	0,43 ± 0,01 ^{b, c}	0,84 ± 0,00 ^{b, c}	90,93	
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	91,88 ± 0,01 ^g	7,78 ± 0,03 ^a	0,42 ± 0,00 ^{b, c}	0,87 ± 0,02 ^c	90,93	
Krupica : rezanci 90:10	91,23 ± 0,00 ^a	7,98 ± 0,05 ^d	0,51 ± 0,03 ^d	1,31 ± 0,01 ^d	90,20	
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	92,78 ± 0,05 ⁱ	7,92 ± 0,02 ^d	0,39 ± 0,00 ^{b, c}	1,33 ± 0,00 ^{d, e}	90,36	
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	92,65 ± 0,00 ^h	7,79 ± 0,03 ^{a, b}	0,38 ± 0,06 ^b	1,36 ± 0,02 ^e	90,47	
Krupica : rezanci 85:15	91,64 ± 0,00 ^e	8,15 ± 0,02 ^e	0,70 ± 0,01 ^e	1,62 ± 0,01 ^f	89,53	
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	92,65 ± 0,03 ^h	7,94 ± 0,08 ^d	0,68 ± 0,04 ^e	1,72 ± 0,04 ^g	89,66	
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	92,69 ± 0,02 ^h	7,85 ± 0,04 ^{b, c}	0,57 ± 0,05 ^d	1,78 ± 0,02 ^h	89,80	

Tablica 24 Utjecaj dodatka troja jabuke i postupka ekstruzije na osnovni kemijski sastav kukuruznih zamjesa i ekstrudata

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI					
	Suha tvar [%]	Proteini [% s. tv.]	Masti [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Sirovi ugljikohidrati [% s. tv.]	
Kukuruzna krupica	85,25 ± 0,04 ^a	7,91 ± 0,05 ^d	1,33 ± 0,02 ^d	0,41 ± 0,02 ^a	90,35	
Krupica : jabuka 95:5	85,57 ± 0,03 ^c	7,57 ± 0,05 ^c	1,18 ± 0,01 ^c	0,46 ± 0,00 ^a	90,79	
Krupica : jabuka 90:10	85,35 ± 0,00 ^b	7,30 ± 0,09 ^b	1,07 ± 0,03 ^b	0,53 ± 0,03 ^b	91,10	
Krupica : jabuka 85:15	85,42 ± 0,02 ^b	7,07 ± 0,05 ^a	1,00 ± 0,01 ^a	0,62 ± 0,02 ^c	91,31	
Uzorak	EKSTRUDIRANI					
	Suha tvar [%]	Proteini [% s. tv.]	Masti [% s. tv.]	Pepeo [% s. tv.]	Sirovi ugljikohidrati [% s. tv.]	
Kukuruzna krupica	91,69 ± 0,01 ^a	7,84 ± 0,03 ^d	0,23 ± 0,02 ^a	0,45 ± 0,00 ^a	91,48	
Krupica : jabuka 95:5	92,40 ± 0,00 ^b	7,42 ± 0,04 ^c	0,34 ± 0,05 ^b	0,54 ± 0,04 ^b	91,70	
Krupica : jabuka 90:10	92,63 ± 0,01 ^c	7,24 ± 0,01 ^b	0,44 ± 0,01 ^c	0,59 ± 0,03 ^{c,d}	91,73	
Krupica : jabuka 85:15	92,76 ± 0,01 ^d	6,95 ± 0,05 ^a	0,51 ± 0,02 ^c	0,66 ± 0,01 ^d	91,88	

4.2.2. Udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih vlakana (NV)

Tablica 25 Udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih (NV) vlakana u sirovinama

Uzorak	NV [% s. tv.]	TV [% s. tv.]	UV [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	3,18 ± 0,03 ^a	0,21 ± 0,04 ^a	3,39 ± 0,01 ^a
Pivski trop	57,58 ± 0,38 ^d	2,98 ± 0,15 ^b	60,56 ± 0,53 ^c
Repini rezanci	54,04 ± 0,31 ^c	16,94 ± 0,02 ^d	70,98 ± 0,29 ^d
Trop jabuke	28,52 ± 0,18 ^b	11,95 ± 0,07 ^c	40,47 ± 0,26 ^b

Tablica 26 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina te postupka ekstruzije na udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih (NV) vlakana u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI			EKSTRUDIRANI		
	NV [% s. tv.]	TV [% s. tv.]	UV [% s. tv.]	NV [% s. tv.]	TV [% s. tv.]	UV [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	3,18 ± 0,03 ^a	0,21 ± 0,04 ^a	3,39 ± 0,01 ^a	1,73 ± 0,00 ^a	0,63 ± 0,03 ^a	2,36 ± 0,03 ^a
Krupica + 0,5 % pektin	3,26 ± 0,09 ^a	0,50 ± 0,09 ^{b, c}	3,76 ± 0,00 ^b	2,38 ± 0,08 ^b	0,84 ± 0,05 ^b	3,22 ± 0,02 ^a
Krupica + 1 % pektin	3,28 ± 0,06 ^a	1,07 ± 0,16 ^{d, e, f}	4,35 ± 0,10 ^c	2,44 ± 0,08 ^b	1,42 ± 0,04 ^{e, f}	3,86 ± 0,12 ^a
Krupica : trop 95:5	5,85 ± 0,05 ^b	0,30 ± 0,07 ^{a, b}	6,15 ± 0,02 ^d	4,79 ± 0,09 ^e	0,89 ± 0,06 ^b	5,68 ± 0,02 ^c
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	5,94 ± 0,07 ^b	0,87 ± 0,10 ^d	6,81 ± 0,17 ^e	3,98 ± 0,07 ^d	1,12 ± 0,07 ^{c, d}	5,11 ± 0,14 ^b
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	5,98 ± 0,05 ^b	1,29 ± 0,09 ^{f, g}	7,26 ± 0,04 ^f	3,33 ± 0,03 ^c	1,81 ± 0,05 ^g	5,13 ± 0,08 ^b
Krupica : trop 90:10	8,57 ± 0,12 ^c	0,45 ± 0,07 ^{b, c}	9,02 ± 0,19 ^g	6,82 ± 0,05 ^h	0,95 ± 0,05 ^{b, c}	7,78 ± 0,01 ^e
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	8,65 ± 0,20 ^c	0,95 ± 0,16 ^{d, e}	9,59 ± 0,36 ^h	6,11 ± 0,16 ^g	1,28 ± 0,11 ^{d, e}	7,39 ± 0,28 ^d
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	8,72 ± 0,07 ^c	1,44 ± 0,12 ^{g, h}	10,16 ± 0,20 ⁱ	5,72 ± 0,28 ^f	1,99 ± 0,08 ^g	7,71 ± 0,21 ^e
Krupica : trop 85:15	11,16 ± 0,14 ^d	0,58 ± 0,07 ^c	11,74 ± 0,21 ^j	9,90 ± 0,15 ^j	1,04 ± 0,04 ^{b, c}	10,93 ± 0,11 ^g
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	11,22 ± 0,10 ^d	1,15 ± 0,07 ^{e, f}	12,37 ± 0,03 ^k	9,14 ± 0,12 ⁱ	1,53 ± 0,08 ^f	10,67 ± 0,19 ^g
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	11,22 ± 0,07 ^d	1,64 ± 0,06 ^h	12,86 ± 0,01 ^l	6,97 ± 0,07 ^h	2,22 ± 0,23 ^h	9,19 ± 0,16 ^f

Tablica 27 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina te postupka ekstruzije na udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih (NV) vlakana u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI			EKSTRUDIRANI		
	NV [% s. tv.]	TV [% s. tv.]	UV [% s. tv.]	NV [% s. tv.]	TV [% s. tv.]	UV [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	3,18 ± 0,03 ^a	0,21 ± 0,04 ^a	3,39 ± 0,01 ^a	1,73 ± 0,00 ^a	0,63 ± 0,03 ^a	2,36 ± 0,03 ^a
Krupica + 0,5 % pektin	3,26 ± 0,09 ^a	0,50 ± 0,09 ^b	3,76 ± 0,00 ^b	2,38 ± 0,08 ^b	0,84 ± 0,05 ^b	3,22 ± 0,02 ^b
Krupica + 1 % pektin	3,28 ± 0,06 ^a	1,07 ± 0,16 ^c	4,35 ± 0,10 ^c	2,44 ± 0,08 ^b	1,42 ± 0,04 ^c	3,86 ± 0,12 ^c
Krupica : rezanci 95:5	5,59 ± 0,10 ^b	0,98 ± 0,03 ^c	6,57 ± 0,07 ^d	4,56 ± 0,19 ^f	1,31 ± 0,05 ^c	5,87 ± 0,13 ^e
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	5,65 ± 0,14 ^b	1,49 ± 0,11 ^d	7,13 ± 0,03 ^e	3,73 ± 0,12 ^d	1,90 ± 0,07 ^d	5,63 ± 0,05 ^{d,e}
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	5,69 ± 0,17 ^b	1,97 ± 0,11 ^{e,f}	7,66 ± 0,06 ^f	3,19 ± 0,11 ^c	2,37 ± 0,10 ^e	5,56 ± 0,21 ^d
Krupica : rezanci 90:10	8,17 ± 0,11 ^c	1,77 ± 0,10 ^e	9,94 ± 0,21 ^g	5,81 ± 0,15 ^h	2,34 ± 0,02 ^e	8,15 ± 0,13 ^g
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	8,24 ± 0,17 ^c	2,19 ± 0,16 ^f	10,43 ± 0,32 ^h	4,93 ± 0,03 ^g	2,73 ± 0,10 ^f	7,66 ± 0,13 ^f
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	8,34 ± 0,10 ^c	2,51 ± 0,03 ^g	10,85 ± 0,13 ⁱ	4,28 ± 0,09 ^e	3,24 ± 0,06 ^h	7,52 ± 0,15 ^f
Krupica : rezanci 85:15	10,66 ± 0,11 ^d	2,61 ± 0,12 ^g	13,27 ± 0,23 ^j	8,53 ± 0,09 ^k	3,09 ± 0,11 ^g	11,62 ± 0,02 ^j
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	10,69 ± 0,11 ^d	3,09 ± 0,14 ^h	13,78 ± 0,03 ^k	7,59 ± 0,05 ^j	3,67 ± 0,03 ⁱ	11,26 ± 0,08 ⁱ
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	10,70 ± 0,10 ^d	3,45 ± 0,08 ⁱ	14,15 ± 0,18 ^l	6,68 ± 0,11 ⁱ	4,33 ± 0,02 ^j	11,00 ± 0,13 ^h

Tablica 28 Utjecaj dodatka troja jabuke te postupka ekstruzije na udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih (NV) vlakana u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI			EKSTRUDIRANI		
	NV [% s. tv.]	TV [% s. tv.]	UV [% s. tv.]	NV [% s. tv.]	TV [% s. tv.]	UV [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	3,18 ± 0,03 ^a	0,21 ± 0,04 ^a	3,39 ± 0,01 ^a	1,73 ± 0,00 ^a	0,63 ± 0,03 ^a	2,36 ± 0,03 ^a
Krupica : jabuka 95:5	4,44 ± 0,07 ^b	0,75 ± 0,09 ^b	5,19 ± 0,02 ^b	3,00 ± 0,11 ^b	1,57 ± 0,05 ^b	4,57 ± 0,05 ^b
Krupica : jabuka 90:10	5,62 ± 0,07 ^c	1,29 ± 0,02 ^c	6,91 ± 0,08 ^c	4,16 ± 0,05 ^c	1,94 ± 0,05 ^c	6,10 ± 0,10 ^c
Krupica : jabuka 85:15	6,89 ± 0,05 ^d	1,92 ± 0,02 ^d	8,80 ± 0,07 ^d	5,34 ± 0,07 ^d	2,53 ± 0,03 ^d	7,87 ± 0,10 ^d

4.2.3. Udio rezistentnog (RS), nerezistentnog (NRS) i ukupnog škroba (TS)

Tablica 29 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina te postupka ekstruzije na udio rezistentnog (RS), nerezistentnog (NRS) i ukupnog (TS) škroba u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI			EKSTRUDIRANI		
	RS [% s. tv.]	NRS [% s. tv.]	TS [% s. tv.]	RS [% s. tv.]	NRS [% s. tv.]	TS [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	8,01 ± 0,01 ^a	77,28 ± 0,00 ^g	85,29 ± 0,01 ^g	0,61 ± 0,00 ^b	83,75 ± 0,39 ⁱ	84,36 ± 0,39 ⁱ
Krupica + 0,5 % pektin	8,01 ± 0,09 ^a	76,79 ± 0,14 ^g	84,80 ± 0,23 ^g	0,60 ± 0,02 ^b	82,52 ± 0,05 ^h	83,11 ± 0,07 ^h
Krupica + 1 % pektin	8,56 ± 0,01 ^b	75,13 ± 0,76 ^{e,f}	83,69 ± 0,77 ^{e,f}	0,54 ± 0,00 ^a	80,36 ± 0,18 ^g	80,90 ± 0,18 ^g
Krupica : trop 95:5	9,10 ± 0,12 ^c	75,40 ± 0,58 ^f	84,50 ± 0,46 ^{f,g}	1,12 ± 0,01 ^g	77,04 ± 0,89 ^f	78,16 ± 0,88 ^f
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	9,40 ± 0,16 ^{c,d,e}	73,33 ± 0,35 ^d	82,72 ± 0,18 ^{d,e}	0,75 ± 0,04 ^c	75,19 ± 0,25 ^{d,e}	75,93 ± 0,28 ^{d,e}
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	9,42 ± 0,16 ^{c,d,e}	71,24 ± 0,28 ^c	80,66 ± 0,44 ^c	0,59 ± 0,00 ^b	82,37 ± 0,58 ^h	82,96 ± 0,58 ^h
Krupica : trop 90:10	9,22 ± 0,12 ^{c,d}	74,39 ± 0,35 ^e	83,61 ± 0,47 ^{e,f}	1,17 ± 0,04 ^h	73,31 ± 0,46 ^{b,c}	74,48 ± 0,42 ^{b,c}
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	9,22 ± 0,12 ^{c,d}	72,76 ± 0,15 ^d	81,97 ± 0,27 ^d	1,05 ± 0,01 ^f	74,14 ± 0,35 ^{c,d}	75,19 ± 0,33 ^{c,d}
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	9,56 ± 0,26 ^{d,e,f}	68,04 ± 0,67 ^b	77,59 ± 0,93 ^b	0,98 ± 0,03 ^e	75,41 ± 0,18 ^e	76,39 ± 0,15 ^e
Krupica : trop 85:15	9,67 ± 0,30 ^{e,f}	68,81 ± 0,00 ^b	78,48 ± 0,30 ^b	1,31 ± 0,01 ⁱ	71,90 ± 0,71 ^a	73,21 ± 0,70 ^a
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	9,71 ± 0,19 ^{e,f}	64,96 ± 0,35 ^a	74,67 ± 0,16 ^a	1,12 ± 0,03 ^g	72,41 ± 0,06 ^{a,b}	73,53 ± 0,03 ^{a,b}
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	9,80 ± 0,13 ^f	64,07 ± 0,71 ^a	73,87 ± 0,83 ^a	0,91 ± 0,01 ^d	73,21 ± 0,74 ^{b,c}	74,11 ± 0,74 ^{a,b}

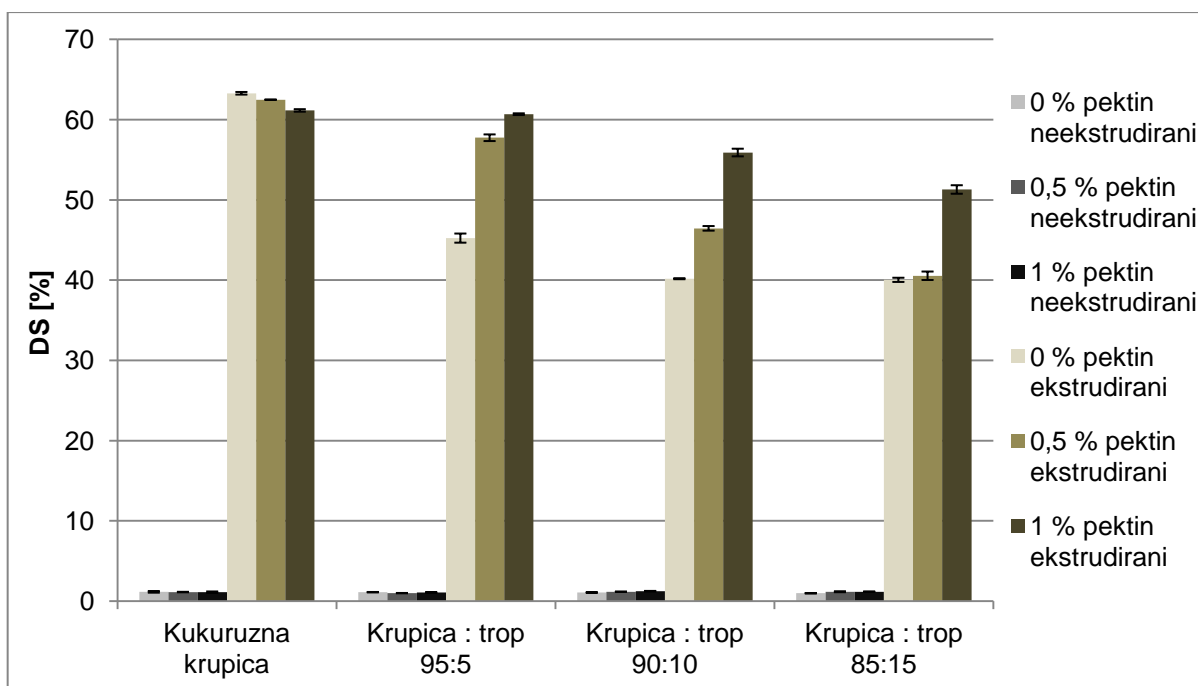
Tablica 30 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina te postupka ekstruzije na udio rezistentnog (RS), nerezistentnog (NRS) i ukupnog (TS) škroba u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI			EKSTRUDIRANI		
	RS [% s. tv.]	NRS [% s. tv.]	TS [% s. tv.]	RS [% s. tv.]	NRS [% s. tv.]	TS [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	8,01 ± 0,01 ^e	77,28 ± 0,00 ^f	85,29 ± 0,01 ^h	0,61 ± 0,00 ^{c, d}	83,75 ± 0,39 ⁱ	84,36 ± 0,39 ^j
Krupica + 0,5 % pektin	8,01 ± 0,09 ^e	76,79 ± 0,14 ^f	84,80 ± 0,23 ^h	0,60 ± 0,02 ^c	82,52 ± 0,05 ^h	83,11 ± 0,07 ⁱ
Krupica + 1 % pektin	8,56 ± 0,01 ^f	75,13 ± 0,76 ^e	83,69 ± 0,77 ^g	0,54 ± 0,00 ^b	80,36 ± 0,18 ^g	80,90 ± 0,18 ^h
Krupica : rezanci 95:5	7,91 ± 0,02 ^e	70,43 ± 0,13 ^d	78,34 ± 0,11 ^f	1,14 ± 0,01 ⁱ	78,69 ± 0,23 ^e	79,82 ± 0,23 ^f
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	8,05 ± 0,22 ^e	70,28 ± 0,09 ^d	78,32 ± 0,13 ^f	0,83 ± 0,02 ^f	79,40 ± 0,33 ^f	80,23 ± 0,35 ^{f, g}
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	8,13 ± 0,08 ^e	68,42 ± 0,23 ^c	76,55 ± 0,15 ^{d, e}	0,66 ± 0,01 ^d	80,08 ± 0,30 ^g	80,74 ± 0,31 ^{g, h}
Krupica : rezanci 90:10	7,23 ± 0,08 ^{c, d}	69,96 ± 0,11 ^d	77,18 ± 0,03 ^e	1,03 ± 0,03 ^h	72,46 ± 0,43 ^b	73,49 ± 0,46 ^b
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	7,30 ± 0,34 ^d	68,47 ± 0,46 ^c	75,77 ± 0,80 ^{c, d}	0,77 ± 0,00 ^e	74,01 ± 0,25 ^c	74,78 ± 0,25 ^c
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	7,50 ± 0,10 ^d	68,17 ± 0,20 ^c	75,67 ± 0,10 ^{c, d}	0,45 ± 0,04 ^a	78,38 ± 0,48 ^e	78,83 ± 0,45 ^e
Krupica : rezanci 85:15	6,53 ± 0,37 ^a	68,35 ± 0,56 ^c	74,88 ± 0,93 ^{b, c}	0,93 ± 0,04 ^g	70,82 ± 0,01 ^a	71,74 ± 0,04 ^a
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	6,86 ± 0,00 ^{a, b}	67,29 ± 0,24 ^b	74,15 ± 0,24 ^{a, b}	0,79 ± 0,03 ^{e, f}	73,63 ± 0,18 ^c	74,42 ± 0,15 ^c
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	6,94 ± 0,01 ^{b, c}	66,23 ± 0,47 ^a	73,17 ± 0,47 ^a	0,76 ± 0,04 ^e	75,36 ± 0,25 ^d	76,12 ± 0,22 ^d

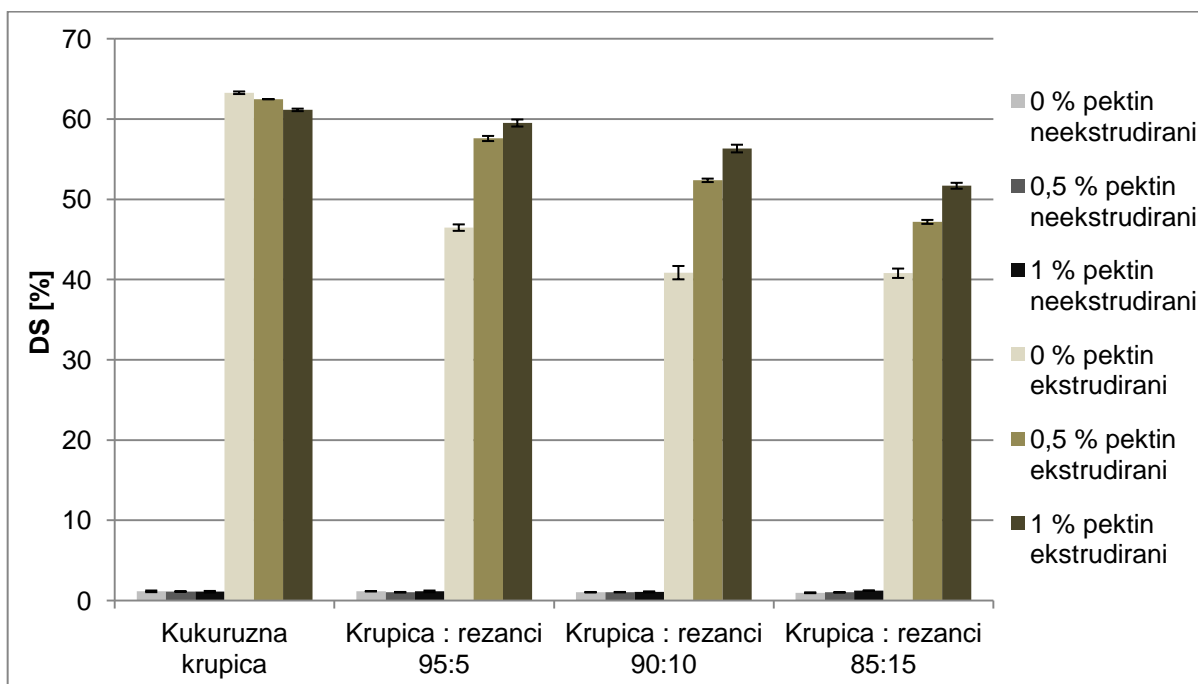
Tablica 31 Utjecaj dodatka troja jabuke te postupka ekstruzije na udio rezistentnog (RS), nerezistentnog (NRS) i ukupnog (TS) škroba u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI			EKSTRUDIRANI		
	RS [% s. tv.]	NRS [% s. tv.]	TS [% s. tv.]	RS [% s. tv.]	NRS [% s. tv.]	TS [% s. tv.]
Kukuruzna krupica	8,01 ± 0,01 ^c	77,28 ± 0,00 ^c	85,29 ± 0,01 ^d	0,61 ± 0,00 ^a	83,75 ± 0,39 ^c	84,36 ± 0,39 ^c
Krupica : jabuka 95:5	6,03 ± 0,16 ^b	76,73 ± 0,29 ^c	82,76 ± 0,45 ^c	0,64 ± 0,00 ^b	83,65 ± 0,03 ^c	84,29 ± 0,03 ^c
Krupica : jabuka 90:10	5,94 ± 0,04 ^b	71,07 ± 0,18 ^b	77,00 ± 0,14 ^b	0,72 ± 0,00 ^c	78,21 ± 0,86 ^b	78,93 ± 0,86 ^b
Krupica : jabuka 85:15	5,49 ± 0,23 ^a	59,58 ± 0,78 ^a	65,07 ± 1,00 ^a	1,05 ± 0,01 ^d	74,48 ± 0,52 ^a	75,52 ± 0,52 ^a

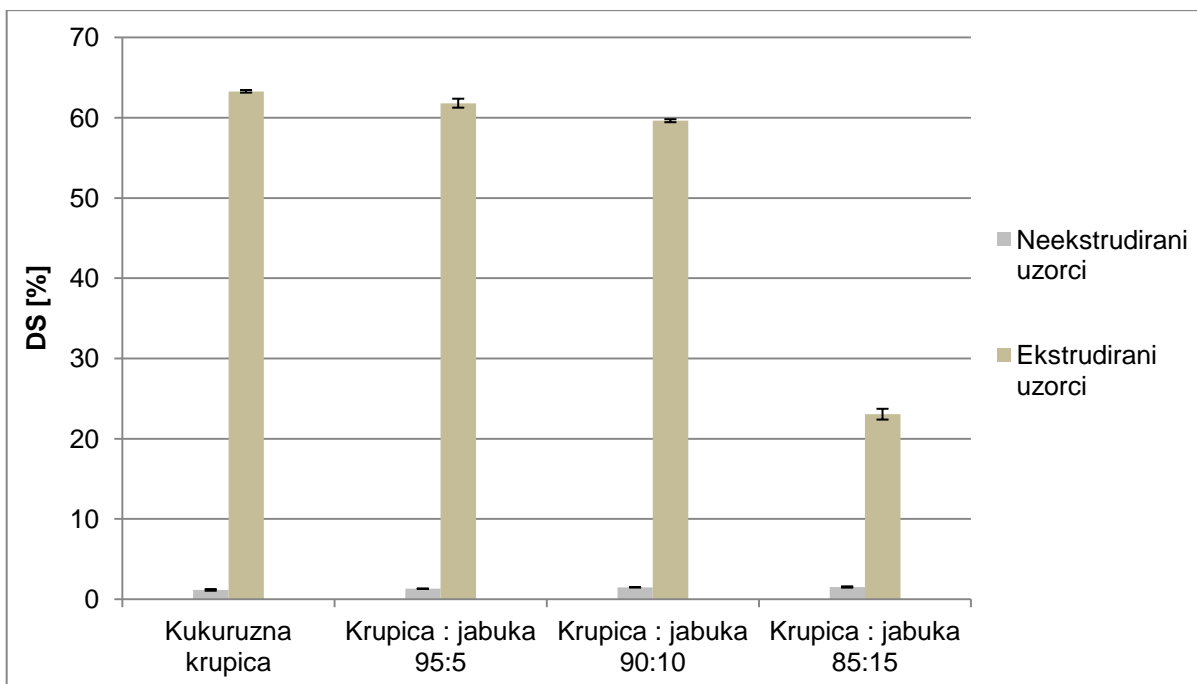
4.2.4. Stupanj oštećenosti škroba (DS)



Slika 47 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina te postupka ekstruzije na stupanj oštećenosti škroba (DS) u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima



Slika 48 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina te postupka ekstruzije na stupanj oštećenosti škroba (DS) u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima



Slika 49 Utjecaj dodatka tropa jabuke te postupka ekstruzije na stupanj oštećenosti škroba (DS) u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

4.2.5. Udio ukupnih polifenola (TPC) i antioksidativna aktivnost

Tablica 32 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina te postupka ekstruzije na udio ukupnih polifenola (TPC) i antioksidativnu aktivnost u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	TPC [mg GAL/100 g s. tv.]		Antioksidativna aktivnost [% DPPH]	
	NEEKSTRUDIRANI	EKSTRUDIRANI	NEEKSTRUDIRANI	EKSTRUDIRANI
Kukuruzna krupica	61,38 ± 1,64 ^{a, b}	48,39 ± 1,06 ^a	17,78 ± 0,03 ^e	19,51 ± 0,45 ^g
Krupica + 0,5 % pektin	61,31 ± 0,22 ^{a, b}	50,31 ± 0,59 ^{a, b}	17,78 ± 0,55 ^e	18,72 ± 0,12 ^{f, g}
Krupica + 1 % pektin	59,12 ± 0,50 ^a	52,37 ± 1,43 ^{a, b}	17,28 ± 0,16 ^{d, e}	18,26 ± 0,14 ^{e, f}
Krupica : trop 95:5	64,98 ± 0,87 ^c	61,74 ± 3,74 ^{c, d, e}	17,62 ± 0,31 ^e	17,14 ± 0,46 ^{c, d}
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	63,49 ± 0,70 ^{b, c}	58,85 ± 4,72 ^c	17,34 ± 0,28 ^{d, e}	17,55 ± 0,37 ^{d, e}
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	65,32 ± 1,35 ^c	53,32 ± 1,29 ^b	16,71 ± 0,06 ^{c, d}	18,85 ± 0,17 ^{f, g}
Krupica : trop 90:10	69,53 ± 0,48 ^d	66,97 ± 0,35 ^{f, g}	16,73 ± 0,09 ^{c, d}	16,70 ± 0,13 ^{b, c}
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	69,99 ± 0,47 ^d	63,54 ± 0,62 ^{d, e, f}	16,21 ± 0,03 ^{b, c}	16,97 ± 0,10 ^{b, c, d}
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	69,74 ± 0,79 ^d	60,10 ± 1,71 ^{c, d}	16,08 ± 0,64 ^{a, b, c}	17,36 ± 0,03 ^{c, d}
Krupica : trop 85:15	70,65 ± 0,51 ^d	68,57 ± 0,94 ^g	15,78 ± 0,61 ^{a, b}	15,84 ± 0,66 ^a
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	71,64 ± 1,00 ^d	64,58 ± 1,64 ^{e, f, g}	15,48 ± 0,13 ^a	16,29 ± 0,79 ^{a, b}
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	71,20 ± 3,77 ^d	63,38 ± 0,62 ^{d, e, f}	15,41 ± 0,03 ^a	16,97 ± 0,10 ^{b, c, d}

Tablica 33 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina te postupka ekstruzije na udio ukupnih polifenola (TPC) i antioksidativnu aktivnost u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	TPC [mg GAL/100 g s. tv.]		Antioksidativna aktivnost [% DPPH]	
	NEEKSTRUDIRANI	EKSTRUDIRANI	NEEKSTRUDIRANI	EKSTRUDIRANI
Kukuruzna krupica	61,38 ± 1,64 ^b	48,39 ± 1,06 ^a	17,78 ± 0,03 ^e	19,51 ± 0,45 ^f
Krupica + 0,5 % pektin	61,31 ± 0,22 ^b	50,31 ± 0,59 ^a	17,78 ± 0,55 ^e	18,72 ± 0,12 ^{e,f}
Krupica + 1 % pektin	59,12 ± 0,50 ^b	52,37 ± 1,43 ^a	17,28 ± 0,16 ^{d,e}	18,26 ± 0,14 ^{d,e}
Krupica : rezanci 95:5	54,13 ± 1,93 ^a	52,74 ± 1,65 ^a	16,73 ± 0,00 ^{c,d}	17,01 ± 0,92 ^c
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	54,60 ± 0,90 ^a	51,78 ± 3,27 ^a	16,75 ± 0,03 ^{c,d}	18,00 ± 0,31 ^{d,e}
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	53,76 ± 3,72 ^a	51,33 ± 5,22 ^a	16,51 ± 0,61 ^c	18,51 ± 0,12 ^{d,e}
Krupica : rezanci 90:10	53,38 ± 1,52 ^a	52,26 ± 2,26 ^a	15,44 ± 0,20 ^b	16,05 ± 0,32 ^b
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	53,85 ± 0,24 ^a	51,35 ± 2,51 ^a	15,49 ± 0,27 ^b	16,70 ± 0,66 ^{b,c}
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	53,30 ± 2,88 ^a	51,04 ± 2,88 ^a	15,07 ± 0,41 ^b	17,58 ± 0,26 ^{c,d}
Krupica : rezanci 85:15	51,55 ± 1,12 ^a	50,76 ± 0,06 ^a	13,48 ± 0,11 ^a	15,04 ± 0,13 ^a
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	51,79 ± 1,65 ^a	50,37 ± 1,78 ^a	13,05 ± 0,24 ^a	15,85 ± 0,38 ^{a,b}
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	51,00 ± 0,56 ^a	49,90 ± 2,27 ^a	13,33 ± 0,40 ^a	16,64 ± 0,61 ^{b,c}

Tablica 34 Utjecaj dodatka troja jabuke te postupka ekstruzije na udio ukupnih polifenola (TPC) i antioksidativnu aktivnost u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	TPC [mg GAL/100 g s. tv.]		Antioksidativna aktivnost [% DPPH]	
	NEEKSTRUDIRANI	EKSTRUDIRANI	NEEKSTRUDIRANI	EKSTRUDIRANI
Kukuruzna krupica	61,38 ± 1,64 ^a	48,39 ± 1,06 ^a	17,78 ± 0,03 ^a	19,51 ± 0,45 ^a
Krupica : jabuka 95:5	240,37 ± 2,27 ^b	167,18 ± 2,7 ^b	24,65 ± 0,07 ^b	36,67 ± 0,00 ^b
Krupica : jabuka 90:10	337,86 ± 2,21 ^c	285,36 ± 3,47 ^c	31,06 ± 0,60 ^c	54,80 ± 0,92 ^c
Krupica : jabuka 85:15	421,09 ± 3,58 ^d	409,13 ± 6,03 ^d	38,31 ± 0,27 ^d	78,11 ± 1,08 ^d

4.2.6. Udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a)

Tablica 35 Udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a) u sirovinama

Uzorak	AA [ngg ⁻¹]	HMF [μgg ⁻¹]
Kukuruzna krupica	n.d.	0,08 ± 0,00 ^a
Pivski trop	n.d.	0,56 ± 0,01 ^a
Repini rezanci	n.d.	0,66 ± 0,02 ^a
Trop jabuke	n.d.	16,02 ± 0,98 ^b

n.d. – nije detektiran, odnosno udio je bio <LOD (limita detekcije)

Tablica 36 Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina te postupka ekstruzije na udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfururala (HMF-a) u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUĐIRANI		EKSTRUĐIRANI	
	AA [ngg ⁻¹]	HMF [ngg ⁻¹]	AA [ngg ⁻¹]	HMF [ngg ⁻¹]
Kukuruzna krupica	n.d.	81,99 ± 2,68 ^{d,e}	2,48 ± 0,38 ^{a,b,c,d}	185,51 ± 4,58 ^d
Krupica + 0,5 % pektin	n.d.	72,06 ± 2,52 ^{b,c}	2,36 ± 0,39 ^{a,b}	181,05 ± 6,78 ^d
Krupica + 1 % pektin	n.d.	63,03 ± 3,00 ^a	2,25 ± 0,29 ^a	174,25 ± 2,21 ^d
Krupica : trop 95:5	n.d.	91,47 ± 0,95 ^f	2,44 ± 0,07 ^{a,b,c}	103,63 ± 4,58 ^a
Krupica : trop 95:5 + 0,5 % pektin	n.d.	76,86 ± 4,26 ^{c,d}	2,72 ± 0,02 ^{b,c,d,e}	172,13 ± 4,58 ^{c,d}
Krupica : trop 95:5 + 1 % pektin	n.d.	68,16 ± 3,31 ^{a,b}	2,74 ± 0,02 ^{b,c,d,e}	192,10 ± 5,36 ^d
Krupica : trop 90:10	n.d.	95,38 ± 0,16 ^f	2,74 ± 0,05 ^{b,c,d,e}	100,84 ± 1,26 ^a
Krupica : trop 90:10 + 0,5 % pektin	n.d.	89,02 ± 5,68 ^{e,f}	2,81 ± 0,05 ^{c,d,e}	149,70 ± 17,67 ^{b,c}
Krupica : trop 90:10 + 1 % pektin	n.d.	78,42 ± 4,89 ^{c,d}	2,86 ± 0,05 ^{d,e}	290,04 ± 18,93 ^e
Krupica : trop 85:15	n.d.	96,38 ± 0,32 ^f	2,80 ± 0,07 ^{c,d,e}	97,39 ± 0,47 ^a
Krupica : trop 85:15 + 0,5 % pektin	n.d.	91,59 ± 2,68 ^f	2,86 ± 0,05 ^{d,e}	139,78 ± 17,51 ^b
Krupica : trop 85:15 + 1 % pektin	n.d.	83,78 ± 4,89 ^{d,e}	3,13 ± 0,23 ^e	301,19 ± 12,62 ^e

n.d. – nije detektiran, odnosno udio je bio <LOD (limita detekcije)

Tablica 37 Utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina te postupka ekstruzije na udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a) u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

Uzorak	NEEKSTRUDIRANI		EKSTRUDIRANI	
	AA [ngg ⁻¹]	HMF [ngg ⁻¹]	AA [ngg ⁻¹]	HMF [ngg ⁻¹]
Kukuruzna krupica	n.d.	81,99 ± 2,68 ^c	2,48 ± 0,38 ^{a, b, c}	185,51 ± 4,58 ^c
Krupica + 0,5 % pektin	n.d.	72,06 ± 2,52 ^b	2,36 ± 0,39 ^{a, b, c}	181,05 ± 6,78 ^{b, c}
Krupica + 1 % pektin	n.d.	63,03 ± 3,00 ^a	2,25 ± 0,29 ^a	174,25 ± 2,21 ^{b, c}
Krupica : rezanci 95:5	n.d.	92,48 ± 1,10 ^{f, g}	2,27 ± 0,01 ^{a, b}	108,21 ± 1,26 ^a
Krupica : rezanci 95:5 + 0,5 % pektin	n.d.	88,69 ± 0,47 ^{d, e}	2,54 ± 0,02 ^{a, b, c}	149,04 ± 29,97 ^b
Krupica : rezanci 95:5 + 1 % pektin	n.d.	86,01 ± 0,47 ^d	2,59 ± 0,02 ^{a, b, c, d}	173,02 ± 11,2 ^{b, c}
Krupica : rezanci 90:10	n.d.	95,16 ± 0,79 ^{g, h}	2,52 ± 0,02 ^{a, b, c}	103,63 ± 3,00 ^a
Krupica : rezanci 90:10 + 0,5 % pektin	n.d.	90,36 ± 1,26 ^{e, f}	2,63 ± 0,03 ^{a, b, c, d}	169,56 ± 13,25 ^{b, c}
Krupica : rezanci 90:10 + 1 % pektin	n.d.	88,13 ± 1,26 ^{d, e}	2,68 ± 0,07 ^{b, c, d}	223,89 ± 30,45 ^d
Krupica : rezanci 85:15	n.d.	97,94 ± 1,58 ^h	2,62 ± 0,02 ^{a, b, c, d}	100,73 ± 3,31 ^a
Krupica : rezanci 85:15 + 0,5 % pektin	n.d.	94,71 ± 1,10 ^{g, h}	2,77 ± 0,02 ^{c, d}	302,31 ± 20,51 ^e
Krupica : rezanci 85:15 + 1 % pektin	n.d.	90,58 ± 0,32 ^{e, f}	3,00 ± 0,21 ^d	316,81 ± 9,47 ^e

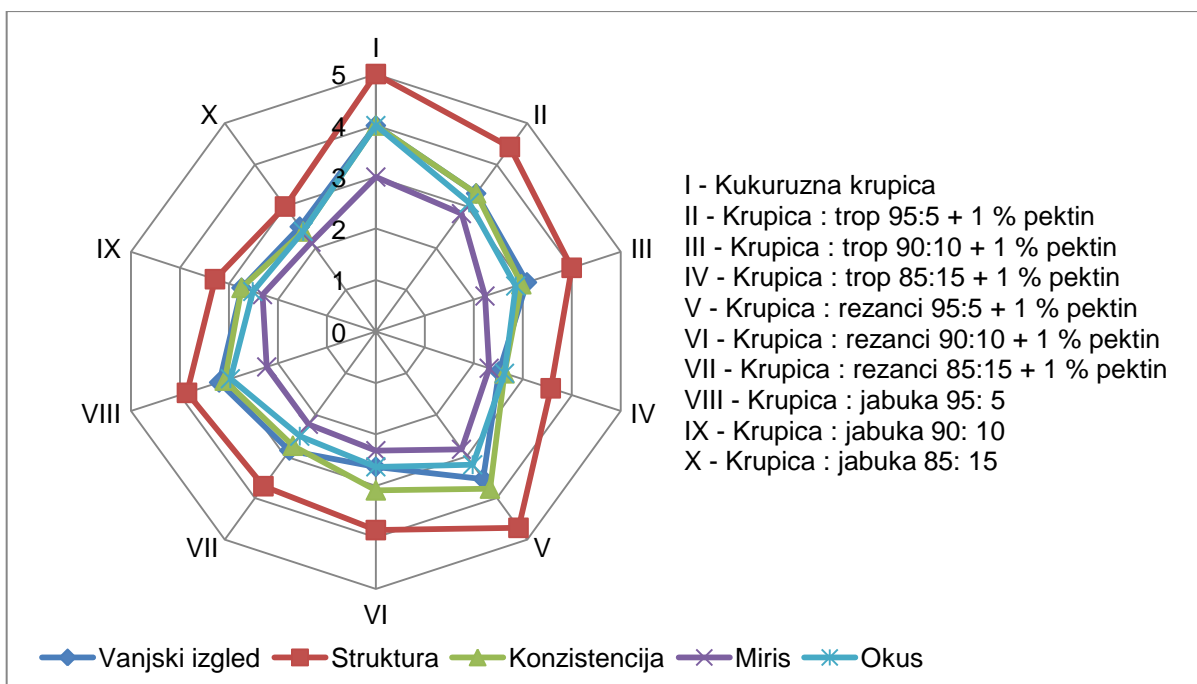
n.d. – nije detektiran, odnosno udio je bio <LOD (limita detekcije)

Tablica 38 Utjecaj dodatka tropa jabuke te postupka ekstruzije na udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a) u kukuruznim zamjesima i ekstrudatima

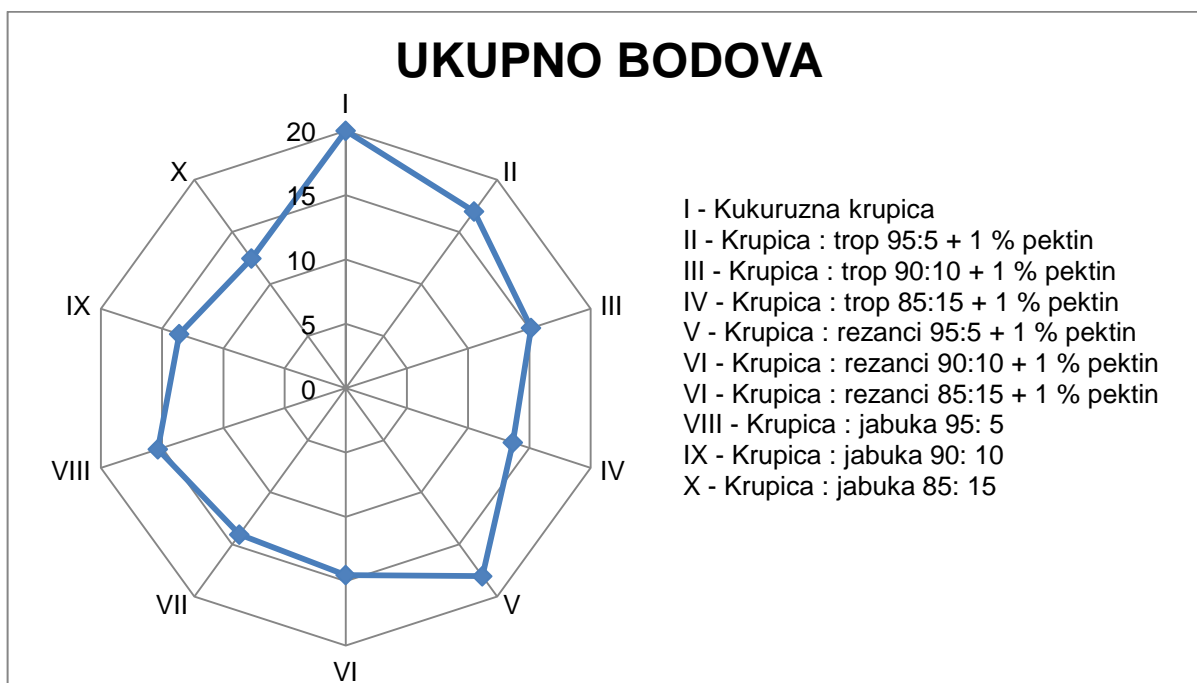
Uzorak	NEEKSTRUJIRANI		EKSTRUJIRANI	
	AA [ngg ⁻¹]	HMF [ngg ⁻¹]	AA [ngg ⁻¹]	HMF [ngg ⁻¹]
Kukuruzna krupica	n.d.	81,99 ± 2,68 ^a	2,48 ± 0,38 ^a	185,51 ± 4,58 ^a
Krupica : jabuka 95:5	n.d.	420,56 ± 20,51 ^b	3,98 ± 0,07 ^b	970,52 ± 85,19 ^a
Krupica : jabuka 90:10	n.d.	800,95 ± 37,86 ^c	4,93 ± 0,71 ^{b, c}	2621,51 ± 110,43 ^b
Krupica : jabuka 85:15	n.d.	1277,29 ± 11,04 ^d	5,37 ± 0,50 ^c	6068,52 ± 788,8 ^c

n.d. – nije detektiran, odnosno udio je bio <LOD (limita detekcije)

4.3. SENZORSKA SVOJSTVA



Slika 50 Sensorska svojstva odabranih snack proizvoda



Slika 51 Ukupna senzorska ocjena odabranih snack proizvoda

5. RASPRAVA

Osnovni cilj ove disertacije bio je utvrditi mogućnost primjene pivskog tropa, izluženih repinih rezanaca i tropa jabuke u proizvodnji kukuruznih snack proizvoda, odnosno aditiva u proizvodnji pekarskih proizvoda. Zbog jednostavnijeg praćenja opisa dobivenih rezultata ovo poglavlje podijeljeno je u podpoglavlja sukladno grafičkim i tabličnim prikazima rezultata u poglavlju **Rezultati**.

5.1. FIZIKALNA SVOJSTVA

5.1.1. Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO)

Fizikalna svojstva i ekspanzija ekstrudiranih snack proizvoda važne su karakteristike ovih proizvoda, prvenstveno zbog njihove prihvatljivosti kod potrošača (Ainsworth i sur., 2007.). Utjecaj dodatka pivskog tropa, repinih rezanaca te tropa jabuke, uz utjecaj dodatka pektina u uzorcima s pivskim tropom i rezancima, na EO kukuruznih ekstrudata prikazan je na **Slikama 29, 30 i 31**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se EO smanjio proporcionalno količini dodanih nusproizvoda, uz nešto izraženiji utjecaj kod dodatka pivskog tropa te najmanji utjecaj kod primjene tropa jabuke. Objašnjenje za ovakav trend smanjenja ekspanzije dodatkom primijenjenih nusproizvoda pripisuje se povećanom udjelu prehrambenih vlakana u ovim sirovinama (**Tablica 25**), u usporedbi s kukuruznom krupicom kao osnovnom sirovinom. Nadalje, značajniji utjecaj primjene pivskog tropa na ekspanziju rezultat je i većeg udjela proteina i masti u odnosu na kukuruznu krupicu te rezance i trop jabuke (**Tablica 19**). Može se reći da je smanjenje ekspanzije proporcionalno povećanju udjela kako vlakana, tako i proteina.

Ranija istraživanja pokazala su da vlakna mogu vezati vodu snažnije od škroba te na taj način smanjiti gubitak vode na sapnici, što direktno utječe na ekspanziju proizvoda (Bisharat i sur., 2013.; Karkle i sur., 2012.). Osim toga, Stojceska i sur. (2008.b; 2010.) u svojim istraživanjima navode da je smanjenje ekspanzije dodatkom različitih sirovina bogatih vlaknima rezultat smanjenja veličine mjehurića zraka, što je utvrđeno analizom mikrostrukture ekstrudata (analiza slike). Smanjenje ekspanzije dodatkom vlakana iz šećerne repe u kukuruznu krupicu utvrdili su Lue i sur. (1991.). Osim toga, ovi autori navode da je veličina mjehurića zraka u ekstrudatu direktno povezana s ekspanzijom proizvoda, što znači da se smanjenjem ekspanzije smanjuje veličina mjehurića zraka. Ainsworth i sur. (2007.) navode da je škrob najznačajniji sastojak za razvoj tijesta unutar ekstrudera, a u konačnici i ekspanziju na izlasku iz sapnice, pa je smanjenje udjela škroba dodatkom pivskog tropa u kukuruznu krupicu utjecalo na smanjenje ekspanzije. Slične rezultate dobili su Makowska i sur. (2013.), gdje kao rezultat smanjene ekspanzije, uslijed dodatka pivskog tropa, navode veliki udio prehrambenih vlakana, smanjen udio škroba i povećani udio lipida. Utvrđeno je da

pri visokoj temperaturi i tlaku tijekom ekstruzije dolazi do stvaranja škrob-lipid kompleksa, što također doprinosi smanjenju ekspanzije (Abu-hardan i sur., 2011.; Stojceska i sur., 2009.; De Pilli i sur., 2011.). Nadalje, proteini također djeluju na stupanj ekspanzije preko svoje sposobnosti da utječu na distribuciju vode u matriksu te preko svoje makromolekularne strukture i konformacije, što utječe na svojstva rastezanja tijekom ekstruzijskog kuhanja (Moraru i Kokini, 2003.).

Rezultati dobiveni za EO u ovom istraživanju u skladu su s navedenim istraživanjima o primjeni pivskog tropa, repinih rezanaca i tropa jabuke, kao i brojnim drugim istraživanjima, gdje se smanjenje ekspanzije ekstrudata navodi kao rezultat povećanog udjela vlakana i proteina iz različitih drugih sirovina (Anton i sur., 2009.; Pastor-Cavada i sur., 2011.; Brnčić i sur., 2008.; Robin i sur., 2012.; Bisharat i sur., 2013.).

Što se tiče utjecaja dodatka pektina na EO ekstrudata s dodatkom pivskog tropa i repinih rezanaca, vidljivo je kako se dodatkom pektina značajno povećala ekspanzija kod svih udjela dodanih nusproizvoda. Nadalje, vidljivo je kako je u slučaju repinih rezanaca sasvim zadovoljavajući rezultat povećanja EO dobiven već i pri dodatku pektina od 0,5 %, dok se u slučaju pivskog tropa značajno bolji rezultati postižu dodatkom pektina u udjelu 1 %. Objašnjenje za ovo djelomično je posljedica prisutnosti velikog udjela pektina u izluženim repinim rezancima (15 – 30 % s. tv.; Yapo i sur., 2007.), što potvrđuju i rezultati provedene analize prehrambenih vlakana (**Tablica 25** – udio TV iznosio 16,94 % s. tv.). No, razlog zašto pektin iz rezanaca nije bio dovoljan za potpuno rješenje problema ekspanzije, vjerojatno je rezultat glavnog nedostatka ove vrste pektina, a to su loša želirajuća svojstva zbog visokog stupnja metilacije i male molekularne mase (Mata i sur., 2009.). Pozitivan utjecaj pektina na poroznost ekstrudata zabilježen je u istraživanjima koje su proveli Yanniotis i sur. (2007.) te Yağcı i Göğüş (2008.). Dok s jedne strane prehrambena vlakna smanjuju ekspanziju i poroznost, s druge strane pektin smanjuje pucanje staničnih stjenki povećanjem njihove elastičnosti te na taj način dolazi do povećanja poroznosti. Iako se EO ekstrudata kod većeg udjela pektina (5 i 10 %) smanjio, povećana poroznost vjerojatno je rezultat povećanja uzdužne ekspanzije (Yanniotis i sur., 2007.). Osim toga, pektin ima emulgirajuća i stabilizirajuća svojstva te može međudjelovati s proteinima, mastima i škrobom u kompleksnom sustavu kakav je hrana (Cui i Chang, 2014.). Zahvaljujući tim interakcijama, pektin je vjerojatno smanjio negativan utjecaj vlakana i proteina na ekspanziju.

Pektin je negativno utjecao na EO samo u slučaju kontrolnog uzorka kukuruzne krupice, što bi se možda moglo pripisati smanjenju udjela ukupnog škroba s dodatkom pektina (**Tablica 29** – TS se smanjio s 85,29 % s. tv., za čistu kukuruznu krupicu, na 83,69 % s. tv., za kukuruznu krupicu s 1 % pektina.).

Budući da trop jabuke sadrži veliki udio pektina u suhoj tvari: 13 – 39 % (Royer i sur., 2006.), 11 – 22 % (Gullón i sur., 2007.; Nawirska i Kwaśniewska, 2005.), što potvrđuju i rezultati provedene analize prehrambenih vlakana (**Tablica 25** – udio TV iznosio 11,95 % s. tv.), dodatak tropa jabuke imao je najmanji utjecaj na EO kukuruznih ekstrudata. Na ovaj način potvrđena je pretpostavka da će se i bez dodatka pektina kod primjene tropa jabuke postići zadovoljavajuća ekspanzija. Ovo je u skladu s istraživanjem koje su proveli Karkle i sur. (2012.), gdje je utvrđeno da dodatkom tropa jabuke u kukuruznu krupicu dolazi do smanjenja EO, ali ukupna ekspanzija nije značajno promijenjena, što su pripisali velikom udjelu pektina u tropu jabuke, koji doprinosi uzdužnom proširenju čak kada je i smanjen udio škroba.

Prema svemu navedenom može se zaključiti da su dodatkom tropa jabuke dobiveni zadovoljavajući rezultati ekspanzije i bez dodatka pektina, dok je dodatak pektina u udjelu 1 % riješio problem smanjene ekspanzije kod ekstrudata s pivskim tropom i repinim rezancima, što omogućava upotrebu dobivenih ekstrudata u obliku gotovih snack proizvoda.

5.1.2. Nasipna masa ekstrudata (BD)

BD važan je parametar za fizikalnu procjenu kvalitete ekstrudata, koji daje podatak o tome koliku masu zauzima određeni volumen. U kategoriji ekspandiranih snack proizvoda poželjno je da BD ima što niže vrijednosti (Meng i sur., 2010.; Cortazzo Menis i sur., 2013.). Osim toga, za razliku od EO koji daje podatak samo o poprečnoj ekspanziji, BD uzima u obzir ekspanziju u svim smjerovima (poprečna i uzdužna), što je jasno vidljivo iz formule **(2)**.

Rezultati utjecaja dodatka nusproizvoda na BD kukuruznih ekstrudata, kao i utjecaj dodatka pektina kod primjene pivskog tropa i rezanaca, prikazan je grafički na **Slikama 32, 33 i 34**. Sukladno rezultatima dobivenim za EO vidljivo je da se dodatkom nusproizvoda povećava BD ekstrudata uz izuzetak dodatka tropa jabuke u udjelu od 5 %. Rezultat ovog odstupanja može se objasniti zbog velikog udjela pektina u tropu jabuke, a pektin utječe na povećanje uzdužne ekspanzije (Yanniotis i sur., 2007.), koja je obrnuto proporcionalna BD **(2)**. Međutim, iz dobivenih rezultata vidljivo je da je dodatak tropa jabuke ipak imao najmanji utjecaj na nasipnu masu u usporedbi s dodatkom druga dva nusproizvoda, što potvrđuje i istraživanje koje su proveli Karkle i sur. (2012.), gdje je utvrđeno da dodatak tropa jabuke nije imao značajniji utjecaj na nasipnu masu.

Povećanje nasipne mase „*ready-to-eat*“ ekspandiranih proizvoda uslijed dodatka pivskog tropa u pšenično brašno (Stojceska i sur., 2008.b; 2009.) potvrđuje rezultate ovoga istraživanja. Nadalje, Bisharat i sur. (2013.) u svom radu o utjecaju ekstruzije i dodatka dehidratirane brokule i odmašćenog tropa masline u kukuruznu krupicu utvrdili su da visoki udio proteina i vlakana u ovim sirovinama uzrokuje puknuće staničnih stjenki i sprječavanje ekspanzije, što je za posljedicu imalo povećanje nasipne mase. Slični rezultati dobiveni su i u

istraživanjima uz primjenu dodatka brašna leće (Lazou i Krokida, 2010.a, 2010.b), kao i odmašćenog brašna lješnjaka (Yağcı i Göğüş, 2008.) te divljih leguminoza (Pastor-Cavada i sur., 2011.). Istraživanje koje su proveli Wang i Ryu (2013.a) također je pokazalo da se ekstrudiranjem smanjuje nasipna masa kukuruzne krupice s povećanjem udjela kukuruznih mekinja.

Kao što je dodatak pektina imao pozitivan utjecaj na ekspanziju ekstrudata s dodatkom pivskog tropa i rezanaca, takav trend zadržao se i kod utjecaja na BD, pa je tako zadovoljavajući učinak kod primjene rezanaca postignut već kod 0,5 % dodanog pektina, dok je kod pivskog tropa to ostvareno tek s dodatkom 1 % pektina. Objašnjenje za ovakav rezultat pozitivnog djelovanja pektina na fizikalna svojstva dobivenih ekstrudata već je opisan kod njegovog utjecaja na EO, a što se tiče nasipne mase utjecaj pektina na njeno smanjenje uglavnom se pripisuje povećanju uzdužne ekspanzije tj. duljine (L) u formuli (2).

Zanimljivo za uočiti je i to kako se dobivene vrijednosti za BD u uzorcima s 1 % pektina kod dodatka pivskog tropa i rezanaca u svim udjelima ne razlikuju značajno od vrijednosti BD dobivene za kontrolni uzorak kukuruzne krupice, što znači da se na ovaj način sasvim dobro riješio problem sprječavanja povećanja ovog važnog fizikalnog parametra.

5.1.3. Tekstura (tvrdoća i lomljivost) ekstrudata

Tekstura, definirana kao senzorska manifestacija strukture prehrambenih proizvoda te načina na koji se ta struktura mijenja uslijed djelovanja sile, predstavlja spoj svih mehaničkih, geometrijskih i površinskih svojstava proizvoda (Paula i Conti-Silva, 2014.). Tekstura ekstrudata određena je pomoću analizatora teksture TA.XT2 Plus, Stable Micro System, Velika Britanija, pri čemu su dobiveni podaci za tvrdoću i lomljivost. Dobiveni rezultati za tvrdoću prikazani su na **Slikama 35, 36 i 37**, a za lomljivost na **Slikama 38, 39 i 40**. Dok se tvrdoća s jedne strane odnosi na „silu potrebnu za kompresiju hrane kutnjacima“, lomljivost s druge strane predstavlja „sposobnost usitnjavanja hrane sjekutićima“ (Paula i Conti Silva, 2014.). Brojna istraživanja potvrđuju da je tekstura ekstrudiranih proizvoda u direktnoj vezi s ekspanzijom i nasipnom masom (Anton i sur., 2009.; Stojceska i sur., 2009.; Zhu i sur., 2010.), što su potvrdili i rezultati ovoga istraživanja. Naime, bolje ekspanzirani ekstrudati imali su manju tvrdoću i veću lomljivost, bez obzira na upotrijebljeni nusproizvod. Značajniji utjecaj na tvrdoću ekstrudata nije zabilježen u uzorcima s tropom jabuke (**Slika 37**), dok se tvrdoća ekstrudata s pivskim tropom i rezancima značajno povećala, uz izraženiji utjecaj kod upotrebe pivskog tropa (**Slika 35 i 36**). Dodatkom pektina u ove uzorke riješen je problem tvrdoće, kao što je to bio slučaj za EO i BD, što se može vidjeti u dobivenim vrijednostima za tvrdoću kod uzoraka s 1 % pektina, koji ne odstupaju značajnije od vrijednosti dobivenih za kontrolni uzorak kukuruzne krupice.

Smatra se kako nekoliko čimbenika može utjecati na tvrdoću ekstrudata, među kojima su najvažniji čimbenici vlažnost zamjesa, temperatura ekstruzije, karakteristike i brzina puža te sastav sirovina (Ding i sur., 2005.; 2006.; Veronica i sur., 2006.; Saelaw i sur., 2012.; Stojceska i sur., 2008.a, 2008.b; De Mesa i sur., 2009.; Meng i sur., 2010.). Povećanjem količine vlakana podrijetlom iz povrća najčešće se povećava tvrdoća ekstrudata, budući da vlakna djeluju na debljinu stijenki mjehurića zraka, dok dodatak pektina utječe na smanjenje tvrdoće (Yanniotis i sur., 2007.; Lazou i Krokida, 2010.b; Nascimento i sur., 2012.).

Zhu i sur. (2010.) svojim su ispitivanjem mehaničkih i mikrostrukturnih svojstava ekspanziranih ekstrudata, dobivenih iz smjesa visokoamiloznog kukuruznog škroba i koncentrata proteina soje, uočili da dolazi do povećanja tvrdoće uslijed smanjene ekspanzije i aglomeracije proteina do koje dolazi zbog visoke temperature i smicanja. Nadalje, Brnčić i sur. (2009.) u svojem su radu ispitivali svojstva teksture na ekspanziranim kukuruznim proizvodima sa i bez dodatka pšenice te su utvrdili da dodatkom pšenice dolazi do povećanja tvrdoće i smanjenja lomljivosti ekstrudata.

Lomljivost ekstrudata smanjila se s povećanjem tvrdoće ekstrudata, što je u skladu s rezultatima ranijih istraživanja na čistoj kukuruznoj krupici te krupici s dodatkom kestenovog i heljadinog brašna (Jozinović i sur., 2012.a, 2012.b). Isti zaključak donosi i Obradović (2014.) kod primjene osušene mrkve, rajčice i bundeve. Za razliku od tvrdoće, dodatak tropa jabuke imao je nešto značajniji utjecaj na lomljivost u usporedbi s kontrolnim uzorkom kukuruzne krupice (**Slika 40**), što je zabilježeno i kod uzoraka s pivskim tropom i rezancima uz dodatak 1 % pektina.

5.1.4. Boja zamjesa i ekstrudata

Boja proizvoda važan je parametar kvalitete, koji direktno utječe na njegovu prihvatljivost kod potrošača. Osim toga, promjena boje može se koristiti i za kvantifikaciju nastalih promjena tijekom ekstruzijskog kuhanja, pa je stoga važno fizikalno svojstvo ekstrudiranih proizvoda (Altan i sur., 2008.a; Nascimento i sur., 2012.).

Boja zamjesa i ekstrudata određena je kromametrom u CIELab i LCh sustavima, pri čemu su dobivene vrijednosti za sljedeće parametre:

- L* - svjetlina (engl. *Luminosity*),
- a* - ukoliko su dobivene vrijednosti pozitivne u domeni su crvene boje; a ukoliko su dobivene vrijednosti negativne, u domeni su zelene boje,
- b* - ukoliko su dobivene vrijednosti pozitivne u domeni su žute boje, a ukoliko su vrijednosti negativne, u domeni su plave boje,

- C - zasićenost boje (engl. *Chroma*),
- h° - ton boje (engl. *hue angle*, kreće se u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava) te natrag do 0° ,
- ΔE – ukupna promjena boje; dobivena računski iz formule (3) (Jozinović, 2012.a; Shih i sur., 2009.).

Boja kukuruznih zamjesa i ekstrudata s dodatkom pivskog tropa i pektina

Utjecaj dodatka pivskog tropa i pektina u kukuruznu krupicu na promjenu boje u zamjesima prikazan je u **Tablici 9**, a utjecaj ekstruzije na promjenu boje navedenih zamjesa u **Tablici 10**. Iz rezultata je vidljivo da je dodatkom pivskog tropa u kukuruznu krupicu došlo do potamnjenja zamjesa, što pokazuje smanjenje vrijednosti parametra L^* . Nadalje, dodatkom pektina ove vrijednosti blago su se povećale proporcionalno dodanoj količini pektina, kako u čistoj kukuruznoj krupici, tako i kod zamjesa s tropom u svim udjelima. Dodatak pivskog tropa u udjelima 5 i 10 % nije imao statistički značajan utjecaj ($p < 0,05$) na promjenu parametra a^* , dok se dodatkom tropa u udjelu od 15 % ova vrijednost povećala značajnije. Dodatkom pektina u svim slučajevima došlo je do smanjenja vrijednosti parametra a^* , ali su one ostale pozitivne, što ukazuje da su svi zamjesi u domeni blago crvene boje. Vrijednosti parametra b^* bile su pozitivne kod svih uzoraka, što pokazuje da su bile u domeni žute boje. Najviše vrijednosti imao je uzorak kukuruzne krupice ($49,26 \pm 0,06$), dok je dodatkom pivskog tropa i pektina došlo do smanjenja vrijednosti ovog parametra, tako da je najnižu vrijednost imao zamjes s 15 % pivskog tropa i 1 % pektina ($28,18 \pm 0,04$). Zasićenost boje (C) pokazuje isti trend smanjenja kao i parametar b^* , uslijed dodatka pivskog tropa i pektina u zamjes. Ton boje (h°) pokazuje isti trend kao i promjena parametra L^* , odnosno dodatkom pivskog tropa u krupicu došlo je do smanjenja vrijednosti, dok je dodatak pektina u svim slučajevima uzrokovao povećanje. Dobivene vrijednosti za parameter h° kreću se u rasponu od $85,96 \pm 0,14$ za zamjes s 15 % pivskog tropa do $88,64 \pm 0,05$ za zamjes kontrolnog uzorka kukuruzne krupice s 1 % pektina, što potvrđuje rezultate dobivene za parametar a^* i b^* da se uzorci nalaze u domeni crvene, odnosno žute boje. Ukupna promjena boje (ΔE), koja predstavlja usporedbu boje zamjesa u odnosu na kontrolni uzorak kukuruzne krupice, proporcionalno se povećavala s količinom dodanog tropa i pektina, tako da je najviša vrijednost zabilježena za zamjes s 15 % pivskog tropa s 1 % pektina (23,89).

Nakon provedenog postupka ekstruzije došlo je do značajnih promjena u boji (**Tablica 10**), pri čemu su se vrijednosti parametara L^* i h° povećale u usporedbi s neekstrudiranim uzorcima, a vrijednosti parametara a^* , b^* i C smanjile. Trend povećanja parametra L^* nakon provedenog postupka ekstruzije zabilježen je i u drugim istraživanjima (Altan i sur., 2008.a, Obradović, 2014.), što se pripisuje inkorporiranju zraka u strukturu ekstrudata. Rezultati za

parametar L^* , vezano uz dodatak pivskog tropa, u skladu su s rezultatima dobivenim u istraživanju koje su proveli Stojceska i sur. (2008.b) te Ainsworth i sur. (2007.), gdje navode da se povećanjem udjela pivskog tropa parametar L^* smanjio. Parametar a^* nakon provedenog postupka ekstruzije pokazuje pozitivnu vrijednost samo kod uzoraka s 15 % tropa (sa i bez pektina), dok je kod svih ostalih uzoraka ta vrijednost negativna, odnosno u domeni je blago zelene boje. Altan i sur. (2008.a) te Deghan-Shoar i sur. (2010.) u svojim su istraživanjima također zabilježili smanjenje vrijednosti parametra a^* , što pripisuju većoj degradaciji pigmenata. Isti zaključak donose i Ondo i sur. (2013.) u svom istraživanju o dodatku alkaliziranog kakao praha u kukuruznu krupicu. Smanjenje vrijednosti parametra b^* nakon provedenog postupka ekstruzije pripisuje se prvenstveno degradaciji žutih pigmenata i reakcijama neenzimskog posmeđivanja (Ilo i Berghofer, 1999.; Liu i sur., 2000.). Da dodatak pivskog tropa utječe na smanjenje vrijednosti parametra b^* u ekstrudatima ponovno su potvrdili Stojceska i sur. (2008.b). Ukupna promjena boje ekstrudata kretala se od 6,12 za kukuruznu krupicu, pa do 24,65 za uzorak s 15 % tropa i 1 % pektina. Budući da su dobivene vrijednosti veće od 6 ove vrijednosti predstavljaju značajnu vidljivu razliku (Bucić-Kojić, 2008.; Jukić, 2007.). Ukupna promjena boje u ekstrudatima s većom količinom pektina bila je izraženija, što ukazuje na to da su bolje ekspandirani proizvodi imali veću promjenu boje. To je u skladu sa zaključkom koji je utvrđen u ranijem istraživanju (Jozinović i sur., 2012.a).

Boja kukuruznih zamjesa i ekstrudata s dodatkom izluženih repinih rezanaca i pektina

Tablica 11 prikazuje utjecaj dodatka izluženih repinih rezanaca i pektina na promjenu boje u zamjesima, dok je u **Tablici 12** prikazan utjecaj procesa ekstruzije na boju ovih zamjesa. Dodatkom rezanaca u krupicu došlo je do smanjenja vrijednosti parametra L^* , ali je to smanjenje nešto manje izraženo u usporedbi s dodatkom pivskog tropa. Pektin je i ovdje imao isti učinak kod svih zamjesa, tj. njegovim dodatkom došlo je do posvjetljivanja zamjesa. Što se tiče parametra a^* dodatkom repinih rezanaca u svim udjelima vrijednosti su prešle iz pozitivnih, dobivenih kod kukuruzne krupice, u negativne, što znači da je boja zamjesa s rezancima u domeni blago zelene boje. Trend smanjenja parametara b^* i C dodatkom rezanaca i pektina u kukuruznu krupicu zabilježen je i ovdje, kao i kod zamjesa s pivskim tropom. Glavna razlika u boji kod zamjesa s repinim rezancima u odnosu na zamjese s pivskim tropom je u trendu promjene tona boje. Naime, utvrđen je trend povećanja vrijednosti parametra h° i s dodatkom rezanaca, kao i s dodatkom pektina u zamjes, tako da je najviša vrijednost tona boje zabilježena kod zamjesa s 15 % rezanaca i 1 % pektina ($92,01 \pm 0,05$). ΔE također se povećavao s dodatkom rezanaca i pektina, pa je najveća vrijednost zabilježena kod istog zamjesa (23,93).

Utjecaj ekstruzije na promjenu parametara L^* , a^* i h° slijedi isti trend kao i kod uzoraka s pivskim tropom, gdje su se vrijednosti parametra L^* i h° povećale, a parametra a^* smanjile nakon provedenog procesa ekstruzije. Izuzetak predstavlja promjena parametara b^* i C kod uzoraka s 10 i 15 % rezanaca (sa i bez pektina), gdje je također zabilježeno malo povećanje vrijednosti ova dva parametra, ali ono nije bilo tako značajno. Sukladno tome, trend povećanja ukupne promjene boje kod ovih uzoraka nešto je manje izražen u odnosu na ekstrudirane uzorke s dodatkom pivskog tropa. Tako je ovdje najviša vrijednost ΔE kod uzorka s 15 % rezanaca i 1 % pektina iznosila 21,57, za razliku od ranije navedene vrijednosti utvrđene kod ekstrudata s 15 % pivskog tropa i 1 % pektina (24,65). Budući da su i ovdje sve vrijednosti ovog parametra bile >6 to također predstavlja značajnu vidljivu promjenu boje.

Boja kukuruznih zamjesa i ekstrudata s dodatkom tropa jabuke

Utjecaj dodatka tropa jabuke i postupka ekstruzije na promjenu boje u zamjesima i ekstrudatima prikazan je u **Tablici 13**. Dodatkom tropa jabuke došlo je do smanjenja parametra L^* , odnosno potamnjenja zamjesa, što slijedi isti trend kao i kod dodatka pivskog tropa i rezanaca. Međutim, razlika u promjeni parametra L^* kod tropa jabuke zabilježena je i nakon provedenog procesa ekstruzije, gdje je zabilježeno značajno smanjenje vrijednosti ovog parametra u odnosu na neekstrudirane zamjese. Nadalje, dodatak tropa jabuke u kukuruznu krupicu utjecao je na povećanje vrijednosti parametra a^* , a i sam proces ekstruzije doprinosi daljnjem povećanju, što je bitno utjecalo na povećanje intenziteta crvene boje u ovim uzorcima. Trend smanjenja intenziteta žute boje (b^*), kao i parametra C , zabilježen je kako dodatkom tropa jabuke, tako i provedenim procesom ekstruzije. Osim toga, dodatkom tropa jabuke došlo je do smanjenja tona boje (h°), čije vrijednosti su kod zamjesa u svim udjelima značajno smanjene i nakon provedenog procesa ekstruzije. Sve ove promjene značajno su utjecale i na ukupnu promjenu boje kod ovih uzoraka, pa su tako zabilježene i značajno veće vrijednosti parametra ΔE u odnosu na uzorke s druga dva nusproizvoda. Najveća promjena boje zabilježena je kod ekstrudiranog uzorka s 15 % tropa jabuke (37,70).

Utjecaj parametara ekstruzije i primjena različitih sirovina na promjenu boje ekstrudiranih proizvoda predmet je brojnih istraživanja (Ilo i Berghofer, 1999.; Wang i Ryu, 2013.b; Ondo i sur., 2013.; Singkhornart i sur., 2014.; Sacchetti i sur., 2004.), gdje se kao glavni uzrok promjene boje navode Maillardove reakcije, karamelizacija te hidroliza i degradacija termoosjetljivih pigmenta. Sacchetti i sur. (2004.) u svom su radu zaključili da zbog većeg udjela šećera u kestenovom brašnu te zbog povišene temperature tijekom procesa ekstruzije dolazi do reakcija posmeđivanja, što rezultira tamnijom bojom ekstrudata.

Kako je u sklopu ove disretacije napravljena i analiza udjela akrilamida i HMF-a, koji su međuproducti reakcija neenzimskog posmeđivanja, objašnjenje za manje intenzivnu promjenu boje kod ekstrudata s repinim rezancima i pivskim tropom mogao bi biti manji udio ovih štetnih produkata utvrđen u ovim ekstrudatima u odnosu na ekstrudate s tropom jabuke (**Tablice 36, 37 i 38**).

5.1.5. Indeks apsorcije (WAI) i indeks topljivosti u vodi (WSI)

WAI i WSI predstavljaju važne parametre koji se mogu koristiti za funkcionalnu procjenu snack proizvoda. WAI predstavlja sposobnost škroba za upijanje vode te se može smatrati indirektnim pokazateljem nesmetane i potpune želatinizacije granula škroba (Zhu i sur., 2010.), dok je WSI mjera potpune narušenosti strukture granula škroba i prisutnosti veće količine molekula manje molekularne mase (Gutkoski i El-Dash, 1999.).

Utjecaj dodatka nusproizvoda i procesa ekstruzije na WAI prikazan je na **Slikama 41, 42 i 43**, dok **Slike 44, 45 i 46** prikazuju utjecaj na WSI. Iz dobivenih rezultata jasno je vidljivo da je proces ekstruzije imao značajan utjecaj na povećanje WAI i WSI bez obzira na vrstu ekstrudiranog uzorka. Međutim, to povećanje ipak je značajnije izraženo kod bolje ekspanziranih proizvoda, odnosno kod uzoraka s nižim udjelima dodanog nusproizvoda, kao i kod uzoraka s dodatkom pektina u odnosu na uzorke bez pektina u slučaju upotrebe pivskog tropa i rezanaca. Najmanje izraženo povećanje WAI, a posebno WSI zabilježeno je kod dodatka pivskog tropa u udjelu 15 % (**Slika 44**), što je u skladu s istraživanjem koje su proveli Makowska i sur. (2013.). Smanjenje WAI u ekstrudatima s većim udjelom tropa jabuke (**Slika 43**), kao i povećanje WSI (**Slika 46**) potvrđuje istraživanje o povećanju prehrambenih vlakana u bezglutenskim ekstrudatima koje su proveli Stojceska i sur (2010.), gdje navode kako se WAI smanjio, a WSI povećao dodatkom tropa jabuke u odnosu na kontrolni uzorak. Značajno više vrijednosti WSI kod ekstrudata s repinim rezancima i tropom jabuke, u odnosu na ekstrudate s pivskim tropom, vjerojatno su rezultat većeg udjela topljivih vlakana u ova dva nusproizvoda u odnosu na pivski trop (TV – 16,94 % s. tv. u repinim rezancima; 11,95 % s. tv. u tropu jabuke; 2,98 % s. tv. u pivskom tropu) (**Tablica 25**).

Nadalje, vidljivo je kako se dodatkom svih nusproizvoda neznatno povećava WAI i WSI u zamjesima, što može biti rezultat veće količine kako topljivih, tako i netopljivih vlakana u ovim sirovinama u odnosu na kukuruznu krupicu (**Tablica 25**). Pokazatelj toga jest i povećanje WSI dodatkom pektina u zamjese s pivskim tropom i rezancima, budući da pektin spada u skupinu topljivih prehrambenih vlakana. Nadalje, Milán-Carrillo i sur. (2000.) te Singh i sur. (2007.) smatraju da su glavni čimbenici koji mogu utjecati na povećanje WAI kod ekstrudiranih proizvoda: denaturacija proteina, želatinizacija škroba te bubrenje netopljivih

vlakana. Povećanje WAI dodatkom vlakana u kukuruznu krupicu zabilježili su Wang i Ryu (2013.b), što pripisuju hidrofilnim svojstvima vlakana.

Altan i sur. (2009.) i Wang i sur. (2012.) navode da sile smicanja fizički dezintegriraju granule škroba, što omogućuje brži ulazak molekula vode u unutrašnjost granula čime se ubrzava i pospješuje želatinizacija, ali i depolimerizacija molekula škroba. Stoga, ovi autori navode kako bi se količina želatiniziranih škrobnih granula mogla indirektno izraziti putem indeksa apsorpcije vode (WAI) i indeksa topljivosti u vodi (WSI). Naime, Politz i sur. (1994.) i Camire (2000.) navode kako ekstruzija osim na želatinizaciju utječe i na razgradnju molekula škroba do molekula manje molekularne mase (dekstrinizacija), koje se bolje otapaju u vodi nego što ju apsorbiraju. Sukladan zaključak donose De Musa i sur. (2009.), koji rezultat visokih vrijednosti WSI pripisuju značajnoj depolimerizaciji molekula škroba tijekom procesa ekstruzije. Povećanje WAI uglavnom je rezultat povećanog stupnja želatinizacije, što su utvrdili Zhu i sur. (2010.), gdje je zaključeno da se povećanjem brzine puža povećava stupanj želatinizacije, a time i WAI.

Povećanje WAI i WSI nakon provedenog procesa ekstruzije utvrđeno je kako u prethodnim istraživanjima (Jozinović i sur. 2012a., 2012b.), tako i istraživanjima mnogih drugih autora (Ding i sur., 2005.; Larrea i sur., 2005.; Sobota i sur., 2010.; Wang i Ryu, 2013.b), što je u skladu s rezultatima ove disertacije.

Osim navedenoga, rezultati povećanja WAI i WSI nakon provedenog procesa ekstruzije mogli bi se povezati i s većim stupnjem oštećenosti škroba u ovim uzorcima u odnosu na zamjese (**Slike 47, 48 i 49**).

5.1.6. Reološka svojstva zamjese i ekstrudata

Reološka svojstva, odnosno utjecaj dodatka nusproizvoda i postupka ekstruzije na viskoznost zamjese i ekstrudata, određena su na Brabenderovom Mikro visko-amilografu. Najznačajnije vrijednosti dobivene ovom analizom svakako su: *viskoznost vrha* (koja označava maksimalnu viskoznost nastalu želatinizacijom škroba), *viskoznost nakon 5 min miješanja na 92 °C (topla viskoznost)* (engl. *hot viscosity*) te *viskoznost pri 50 °C (hladna viskoznost)* (engl. *cold viscosity*). Osim toga, važni parametri su i *kidanje*, koje označava stabilnost tijekom miješanja pri visokim temperaturama (*kidanje* = *viskoznost vrha* – *viskoznost na 92 °C / 5 min*), te „*setback*“, koji označava sklonost škrobne paste retrogradaciji („*setback*“ = *viskoznost pri 50 °C* - *viskoznost na 92 °C / 5 min*).

Rezultati dobiveni za utjecaj dodatka pivskog tropa na reološka svojstva zamjese prikazani su u **Tablici 14**, dok je utjecaj ekstruzije na promjenu viskoznosti navedenih zamjese prikazan u **Tablici 15**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se dodatkom pivskog tropa u

kukuruznu krupicu sve vrijednosti viskoznosti proporcionalno smanjuju s povećanjem udjela pivskog tropa u zamjesu. Isti učinak imao je i dodatak pektina u zamjese, ali utjecaj dodatka pektina u većini slučajeva nije bio statistički značajan ($p < 0,05$). Najvišu vrijednost *viskoznosti vrha* imala je kukuruzna krupica bez dodatka pektina ($566,0 \pm 19,8$ BU), a najnižu zamjes s 15 % tropa i 1 % pektina ($277,0 \pm 12,7$ BU). Postupak ekstruzije uzrokovao je značajno smanjenje kako *viskoznosti vrha*, tako i *tope* i *hladne viskoznosti* kod svih uzoraka. Jasno je vidljivo da je to smanjenje bilo izraženije kod bolje ekspanziranih uzoraka, što se može pripisati većem stupnju želatinizacije i depolimerizacije granula škroba uslijed povećanog stupnja ekspanzije. To potvrđuju Wang i sur. (2012.), koji navode da na stupanj želatinizacije osim sile smicanja utječe i primijenjena temperatura i udio vlage. Više temperature i manja vlažnost tijekom ekstruzije uzrokuju povećanje stupnja želatinizacije i depolimerizacije škroba, što u konačnici utječe na povećanje stupnja ekspanzije.

Osim navedenog smanjenja viskoznosti nakon provedenog procesa ekstruzije, značajno je napomenuti kako su neekstrudirani uzorci imali značajno niže vrijednosti *kidanja* u odnosu na ekstrudirane uzorke, što ukazuje na dobru stabilnost zamjesa tijekom miješanja na visokim temperaturama. Međutim, za razliku od toga, ekstrudirani uzorci bili su manje skloni retrogradaciji, što se može uočiti iz znatno nižih vrijednosti za „*setback*“ kod ovih uzoraka. I ova pojava može se povezati s oštećenjem škroba i depolimerizacijom, naime, manji polimeri ujedno su i hidrofилniji i imaju manju tendenciju međusobnog povezivanja tijekom hlađenja.

Pektin je imao stabilizirajući utjecaj tijekom hlađenja, što je vidljivo iz sniženja vrijednosti „*setbacka*“, a može se pripisati njegovim svojstvima stabilizacije emulzije i pjene, naročito u ekstrudiranim uzorcima.

U **Tablici 16** prikazan je utjecaj dodatka repinih rezanaca na viskoznost zamjesa, a u **Tablici 17** utjecaj ekstruzije na njihova reološka svojstva. Kao i kod dodatka pivskog tropa, tako je i ovdje zabilježeno smanjenje *viskoznosti vrha* te *tope* i *hladne viskoznosti* s povećanjem udjela rezanaca i pektina u zamjesu. Međutim, dodatak rezanaca nije imao tako značajan utjecaj na to smanjenje, pa u većini slučajeva i razlika u viskoznosti nije bila statistički značajna ($p < 0,05$). Rezultat svega toga su i više vrijednosti „*setbacka*“ kod ovih zamjesa u usporedbi sa zamjesima s pivskim tropom. Kao usporedba može se navesti vrijednost „*setbacka*“ kod zamjesa s 15 % rezanaca ($447,5 \pm 16,3$ BU), u usporedbi s vrijednošću kod zamjesa s 15 % pivskog tropa ($265,0 \pm 0,0$ BU). Ovo se može pripisati većoj hidrofилnosti pektina, koji je prirodno prisutan u repinim rezancima, u odnosu na škrob što dodatno pospješuje razdvajanje faza škrob – voda.

Što se tiče utjecaja procesa ekstruzije na parametre viskoznosti, trend smanjenja kod svih uzoraka zabilježen je i ovdje, pri čemu je to smanjenje ponovno bilo izraženije kod bolje

ekspandiranih uzoraka. Nadalje, vrijednosti *kidanja* i ovdje su bile više kod ekstrudiranih uzoraka, što ukazuje da su i ovdje ekstrudirani uzorci manje stabilni kod miješanja na visokoj temperaturi, ali su „*setback*“ vrijednosti bile niže, pa su ekstrudirani uzorci manje skloni retrogradaciji.

Tablica 18 prikazuje utjecaj dodatka tropa jabuke i postupka ekstruzije na viskoznost zamjesa i ekstrudata. Dodatkom tropa jabuke, kao i dodatkom druga dva nusproizvoda, ponovno je zabilježen pad svih viskoznosti s povećanjem udjela tropa jabuke u zamjesu. Nadalje, vidljivo je kako je postupak ekstruzije u ovom slučaju imao najznačajniji utjecaj na smanjenje viskoznosti u odnosu na zamjese s rezancima i pivskim tropom. Tako su ovdje zabilježene najniže vrijednosti *viskoznosti vrha* ($43,5 \pm 4,9$ BU) – za ekstrudirani uzorak s 5 % tropa jabuke) te najniže vrijednosti *tople* i *hladne viskoznosti* ($0,0 \pm 0,0$ BU – kod ekstrudata u svim udjelima tropa jabuke). Vrijednosti *kidanja* i ovdje su bile značajno niže kod zamjesa, dok su kod ekstrudiranih uzoraka „*setback*“ vrijednosti bile značajno niže u usporedbi sa zamjesima. Kako su vrijednosti *tople* i *hladne viskoznosti* kod ekstrudata ovdje bile najniže, tako su i ovi uzorci najmanje skloni retrogradaciji u usporedbi s uzorcima s pivskim tropom i rezancima. Naime, „*setback*“ vrijednosti iznosile su $0,0 \pm 0,0$ BU kod ekstrudiranih zamjesa u svim udjelima tropa jabuke.

Smanjenje vrijednosti kako *viskoznosti vrha*, tako i *tople* i *hladne viskoznosti* dodatkom navedenih nusproizvoda u kukuruznu krupicu moglo bi se povezati s manjim udjelima ukupnog škroba (TS) utvrđenog u zamjesima u odnosu na kontrolni uzorak kukuruzne krupice (**Tablice 29, 30 i 31**). Nadalje, smanjenje parametara viskoznosti nakon provedenog procesa ekstruzije rezultat je značajno većeg stupnja oštećenosti škroba u ekstrudiranim uzorcima u usporedbi sa zamjesima (**Slike 47, 48 i 49**).

Hagenimana i sur. (2006.) te Gupta i sur. (2008.) također navode da je smanjenje viskoznosti rezultat većeg stupnja degradacije i želatinizacije granula škroba tijekom procesa ekstruzije, što je u skladu s dobivenim rezultatima u ovoj disertaciji. Carvalho i sur. (2010.) i Ondo i sur. (2013.) u svojim su istraživanjima zaključili da viskoznost paste prvenstveno ovisi o stupnju želatinizacije molekula škroba, njihovom stupnju degradacije, kao i sklonosti retrogradaciji uslijed hlađenja.

Smanjenje viskoznosti nakon provedog procesa ekstruzije utvrđeno je i u prethodno provednim istraživanjima (Jozinović i sur. 2012a., 2012b.), što je u skladu i s rezultatima drugih objavljenih radova (Carvalho i sur., 2010.; Duarte i sur., 2009.; Nascimento i sur., 2012.; Ondo i sur., 2013.).

5.2. KEMIJSKA SVOJSTVA

5.2.1. Osnovni kemijski sastav (udio suhe tvari, proteina, masti, pepela i sirovih ugljikohidrata)

U **Tablici 19** prikazan je osnovni kemijski sastav korištenih sirovina u ovom istraživanju. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da pivski trop ima daleko najveći udio proteina i masti u suhoj tvari, što je bilo za oko četiri puta više u odnosu na kukuruznu krupicu, koja je u svom sastavu imala $7,91 \pm 0,05$ % s. tv. proteina i $1,33 \pm 0,02$ % s. tv. masti. Nadalje, zabilježen je i statistički značajno ($p < 0,05$) veći udio pepela kod sva tri nusproizvoda u odnosu na kukuruznu krupicu, pa je tako najveći udio pepela imao uzorak repinih rezanaca ($6,86 \pm 0,02$ % s. tv.). Repini rezanci imali su i nešto veći udio proteina ($8,62 \pm 0,04$ % s. tv.) u odnosu na kukuruznu krupicu, dok je udio masti bio manji. Trop jabuke imao je najmanji udio proteina ($2,48 \pm 0,04$ % s. tv.) i masti ($0,00 \pm 0,00$ % s. tv.), pa je prema tome udio sirove ugljikohidratne frakcije bio najviši u uzorku tropa jabuke ($95,86$ % s. tv.).

Prema dobivenim rezultatima za osnovni kemijski sastav sirovina, utjecaj dodatka nusproizvoda u kukuruznu krupicu pokazao je očekivane rezultate. Prikazani utjecaj dodatka pivskog tropa, repinih rezanaca i tropa jabuke može se vidjeti u **Tablicama 20, 22 i 24**. Naime, povećanjem udjela pivskog tropa i repinih rezanaca u zamjesu povećao se udio proteina, uz očekivano značajnije povećanje dodatkom pivskog tropa. Tako je u zamjesu s 15 % pivskog tropa zabilježen udio proteina $11,45 \pm 0,09$ % s. tv., dok je u zamjesu s 15 % rezanaca taj udio iznosio $8,47 \pm 0,06$ % s. tv. Dodatak pektina u oba slučaja imao je utjecaj na blago smanjenje udjela proteina, ali ono u većini slučajeva nije bilo statistički značajno ($p < 0,05$). S druge strane, dodatkom tropa jabuke u zamjesu proporcionalno se smanjio udio proteina, pa je tako u zamjesu s 15 % tropa jabuke zabilježen i najmanji udio proteina ($7,07 \pm 0,05$ % s. tv.). Udio masti smanjio se dodatkom tropa jabuke i repinih rezanaca u zamjesu, dok je povećanje udjela masti zabilježeno u zamjesima s dodatkom pivskog tropa. Udio masti s dodatkom pektina u zamjesu s pivskim tropom i rezancima smanjio se, pri čemu opet to smanjenje u većini slučajeva nije bilo statistički značajno ($p < 0,05$). Prema navedenom trendu najmanji udio masti zabilježen u uzorku s 15 % rezanaca i 1 % pektina ($0,99 \pm 0,01$ % s. tv.), a najviši u uzorku s 15 % pivskog tropa ($2,21 \pm 0,02$ % s. tv.). Udio pepela povećao se dodatkom svih nusproizvoda proporcionalno udjelu dodatka, pri čemu je najviša vrijednost zabilježena kod zamjesa s 15 % rezanaca i 1 % pektina ($1,64 \pm 0,01$ % s. tv.). Kod zamjesa s pivskim tropom i rezancima utjecaj dodatka pektina na povećanje udjela pepela nije bio statistički značajan ($p < 0,05$). Udio sirove ugljikohidratne frakcije smanjio se s dodatkom pivskog tropa i rezanaca u krupicu, dok je kod zamjesa s tropom jabuke zabilježen suprotan

trend, pa je tako zamjes s 15 % tropa jabuke imao i najveći udio sirovih ugljikohidrata (91,31 % s. tv.).

Utjecaj ekstruzije na promjene u udjelima osnovnih kemijskih sastojaka u zamjesima prikazan je u **Tablicama 21, 23 i 24**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako je postupkom ekstruzije došlo da pada vrijednosti udjela proteina i masti kod svih uzoraka. Nadalje, udio pepela povećao se nakon provedenog procesa ekstruzije, ali to povećanje nije bilo tako značajno. Ovaj trend smanjenja udjela proteina i masti te ne tako značajnog povećanja udjela pepela, nakon provedenog postupka ekstruzije, u skladu je s opisanim promjenama na osnovnim kemijskim sastojcima u teorijskom dijelu ove disertacije (**Poglavlje 2.4.**). Ukratko, udio proteina uglavnom se smanjuje kao rezultat denaturacije proteina uslijed primijenjenih visokih temperatura, tlaka i smicanja tijekom postupka ekstruzije (Sobota i sur., 2010.; Jing i Chi, 2013.; Gui i Ryu, 2014.). Međutim, važno je napomenuti da je u brojnim istraživanjima utvrđeno povećanje probavljivosti proteina nakon provedenog postupka ekstruzije (Rayas-Duarte i sur., 1998.; Camire, 2000.; Pérez-Navarrete i sur., 2006.; Day i Swanson, 2013.). Što se tiče masti, njihov udio uglavnom se smanjuje, kao rezultat gubitka na sapnici nakon izlaska iz ekstrudera te kao rezultat stvaranja kompleksa masti sa škrobom i proteinima.

Sukladno utjecaju ekstruzije na smanjenje udjela proteina i masti, udio sirove ugljikohidratne frakcije povećao se kod svih uzoraka nakon provedenog procesa ekstruzije, pa je tako najveći udio zabilježen kod ekstrudiranog uzorka s 15 % tropa jabuke (91,88 % s. tv.).

Rezultati dobiveni u ovom istraživanju, vezano uz dodatak pivskog tropa na osnovni kemijski sastav, u skladu su s rezultatima dobivenim u istraživanjima Ainsworth i sur. (2007.) te Stojceska i sur. (2008.b). Naime, u oba istraživanja je utvrđeno da se dodatkom pivskog tropa povećao udio proteina, masti i pepela u ekstrudatima, što potvrđuje rezultate ove disertacije. Do sada nema objavljenih istraživanja o utjecaju dodatka tropa jabuke i repinih rezanaca na osnovni kemijski sastav ekstrudata, tako da ova disertacija i u tom pogledu predstavlja značajan znanstveni doprinos.

5.2.2. Udio ukupnih (UV), topljivih (TV) i netopljivih vlakana (NV)

Sama svojstva, podjela i funkcionalni značaj prehrambenih vlakana detaljnije je opisan u teorijskom dijelu ove disertacije (**Poglavlje 2.4.2.**). Budući da su korišteni nusproizvodi za obogaćivanje kukuruznih snack proizvoda dijelom odabrani zbog utvrđenog visokog udjela vlakana u literaturnim podacima (Ktenioudaki i sur., 2013.b; Zheng i sur., 2013.; Sudha i sur., 2007.), najprije je napravljena analiza prehrambenih vlakana u svim sirovinama, čiji rezultati su prikazani u **Tablici 25**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da sva tri nusproizvoda imaju statistički značajno veći udio NV i TV, a time i UV, u odnosu na kukuruznu krupicu korištenu

kao osnovnu sirovinu u ovom istraživanju. Kukuruzna krupica imala je $3,18 \pm 0,03$ % s. tv. NV i $0,21 \pm 0,04$ % s. tv. TV, odnosno $3,39 \pm 0,01$ % s. tv. UV. Najveći udio NV imao je pivski trop ($57,58 \pm 0,38$ % s. tv.), a najniži trop jabuke ($28,52 \pm 0,18$ % s. tv.). S druge strane pivski trop je imao najmanji udio TV ($2,98 \pm 0,15$ % s. tv.), dok je njihov udio bio najveći kod repinih rezanaca ($16,94 \pm 0,02$ % s. tv.). Udio UV kretao se od $40,47 \pm 0,26$ % s. tv. za trop jabuke; preko $60,56 \pm 0,53$ % s. tv. za pivski trop; do $70,98 \pm 0,29$ % s. tv. za repine rezance.

Sam utjecaj dodatka pivskog tropa, repinih rezanaca i tropa jabuke, kao i postupka ekstruzije na udio prehrambenih vlakana prikazan je u **Tablicama 26, 27 i 28**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se povećanjem udjela dodanih nusproizvoda u zamjes udio NV i TV proporcionalno povećava, pri čemu je pivski trop imao najznačajniji utjecaj na povećanje udjela NV ($11,16 \pm 0,14$ % s. tv., za zamjes s 15 % pivskog tropa), a repini rezanci na udio TV ($2,61 \pm 0,12$ % s. tv., za zamjes s 15 % rezanaca). S obzirom da pektin spada u skupinu TV, njegovim dodatkom u uzorke s pivskim tropom i repinim rezanacima povećao se udio TV u zamjesima i ekstrudatima proporcionalno količini dodanog pektina. Bez obzira što je dodatkom tropa jabuke manje povećan udio vlakana, dobivene vrijednosti za udio NV i TV bile su značajno veće u odnosu na kontrolni uzorak kukuruzne krupice, što potvrđuje i podatak da se udio UV udvostručio već kod dodatka 10 % tropa jabuke (**Tablica 28**).

Postupak ekstruzije imao je jednak utjecaj kod svih uzoraka, bez obzira na vrstu upotrijebljenog nusproizvoda. Naime, utvrđeno je smanjenje udjela NV te povećanje udjela TV. Ovo smanjenje, odnosno povećanje, bilo je izraženije kod više ekspanziranih uzoraka. Budući da je smanjenje udjela NV u svim slučajevima bilo izraženije od povećanja udjela TV, to je utjecalo i na smanjenje udjela UV kod svih ekstrudata.

Međutim, potrebno je napomenuti kako su i nakon ovih promjena uslijed postupka ekstruzije dobiveni ekstrudati sa zadovoljavajućom ekspanzijom imali značajno veći udio prehrambenih vlakana u odnosu na kontrolni uzorak ekstrudirane kukuruzne krupice. Naime, ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice imao je $1,73 \pm 0,00$ % s. tv. NV i $0,63 \pm 0,03$ % s. tv. TV, odnosno $2,36 \pm 0,03$ % s. tv. UV. Kada se to uspoređi s ekstrudatima uz dodatak pivskog tropa i rezanaca s 1 % pektina (koji su imali zadovoljavajuća fizikalna svojstva), udio UV bio je već kod udjela 5 % dvostruko veći u odnosu na kukuruznu krupicu. Sličan trend je zadržan i kod dodatka tropa jabuke, pa je udio UV već kod 5 % tropa jabuke iznosio $4,57 \pm 0,05$ % s. tv., što je ponovno gotovo dvostruko više u odnosu na kontrolni uzorak kukuruzne krupice.

Utjecaj postupka ekstruzije na prehrambena vlakna također je opisano u **Poglavlju 2.4.2.**, ali je svakako važno istaknuti da je u dosadašnjim istraživanjima utvrđeno kako se postupkom ekstruzije uglavnom smanjuje udio NV, uz obično popraćeno povećanje udjela TV, što bi značilo da tijekom procesa ekstruzije dolazi do transformacije dijela netopljivih u topljiva

vlakna (Wang i Ryu, 2013.b; Vasanthan i sur., 2002.; Wolf, 2010.). Do ovakvih rezultata došli su Sobota i sur. (2010.), Pérez-Navarrete i sur. (2006.) te Jing i Chi (2013.), koji posebno ističu povećanje udjela TV nakon provedenog postupka ekstruzije. Prema tome rezultati ove doktorske disertacije u skladu su sa svim navedenim istraživanjima.

Nadalje, što se tiče upotrebe ovih nusproizvoda na povećanje udjela vlakana, rezultati ove disertacije također su u skladu s prethodno napravljenim istraživanjima. Naime, Stojceska i Ainsworth (2008.) u svom su istraživanju zaključili da se dodatkom pivskog tropa povećava udio vlakana u proizvodnji kruha od pšeničnog brašna. Isti zaključak kod primjene pivskog tropa u proizvodnji ekstrudata navode Makowska i sur. (2013.), kao i Ainsworth i sur. (2007.) te Stojceska i sur. (2008.b). Nadalje, primjenom vlakana iz šećerne repe povećan je udio prehrambenih vlakana u proizvodnji špageta (Özboy i Köksel, 2000.), kao i kukuruznih ekstrudata (Lue i sur., 1991.), gdje je zaključeno da se ekstruzijom udio NV i UV smanjio, a udio TV povećao. Povećanje udjela prehrambenih vlakana zabilježeno je i kod primjene tropa jabuke u proizvodnji keksa (Masoodi i sur., 2002.; Sudha i sur., 2007.), kao i kukuruznih ekstrudata (Karkle i sur., 2012.), pri čemu je u tom istraživanju udio vlakana određen samo u osnovnim sirovinama, a za zamjese je napravljen izračun s obzirom na te rezultate.

Prema svemu navedenom, kao i prema dobivenim rezultatima u ovoj doktorskoj disertaciji, može se zaključiti kako se dodatkom navedenih nusproizvoda može značajno poboljšati nutritivna vrijednost kukuruznih snack proizvoda u pogledu povećanja udjela prehrambenih vlakana. Naročiti naglasak potrebno je staviti na povećanje udjela TV procesom ekstruzije, jer ona imaju poseban značaj za zdravlje crijeva, pa se doprinos ovog istraživanja ogleda i u mogućnosti primjene u proizvodnji modificiranih brašna s povećanim udjelom TV, pa čak i funkcionalnim svojstvima. Nadalje, budući da je prema Pravilniku o prehrambenim i zdravstvenim tvrdnjama (MZSS, 2010.) definirano da je neka hrana izvor vlakana ukoliko sadrži najmanje 3 g vlakana na 100 g proizvoda, odnosno visoko bogata vlaknima ukoliko sadrži najmanje 6 g vlakana na 100 g proizvoda, iz dobivenih rezultata u ovoj disertaciji može se zaključiti da se za sve ekstrudate s dodatkom 5 % nusproizvoda može koristiti tvrdnja da su izvor vlakana, dok se za sve ostale ekstrudate (s 10 i 15 % nusproizvoda) može koristiti tvrdnja da su visoko bogati vlaknima.

5.2.3. Udio rezistentnog (RS), nerezistentnog (NRS) i ukupnog škroba (TS)

Osnovne promjene na škrobu do kojih dolazi tijekom procesa ekstruzije detaljnije su opisane u teorijskom dijelu ove disertacije (**Poglavlje 2.4.1.**). Međutim, važno je napomenuti da te promjene prvenstveno uključuju želatinizaciju škroba, koja se, za razliku od standardne,

odvija pri znatno nižim udjelima vlage, kao i depolimerizaciju molekula amiloze i amilopektina (dekstrinizacija) (Camire, 2000.; Wang i sur., 2012.; Altan i sur., 2009.).

Rezultati utjecaja dodatka pivskog tropa, repinih rezanaca i tropa jabuke te postupka ekstruzije na udio RS-a i NRS-a, kao i TS-a, koji predstavlja njihov zbroj, prikazan je u **Tablicama 30, 31 i 32**. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se dodatkom tropa jabuke i repinih rezanaca u kukuruznu krupicu smanjio udio RS-a i NRS-a u zamjesima, uz nešto izraženiji utjecaj na smanjenje kod primjene tropa jabuke. Tako se udio RS-a s početnih $8,01 \pm 0,01$ % s. tv., u uzorku kukuruzne krupice, smanjio na $5,49 \pm 0,23$ % s. tv., u zamjesu s 15 % tropa jabuke. Udio NRS-a smanjio se s početnih $77,28 \pm 0,00$ % s. tv., u uzorku kukuruzne krupice, na $59,58 \pm 0,78$ % s. tv., u uzorku s 15 % tropa jabuke. To je rezultiralo smanjenjem udjela TS-a s $85,29 \pm 0,01$ % s. tv. u uzorku krupice, na $65,07 \pm 1,00$ % s. tv. u uzorku s 15 % tropa jabuke. Što se tiče dodatka pivskog tropa tu je trend smanjenja za udio NRS-a također zadržan, ali je utvrđeno povećanje udjela RS-a s povećanjem udjela dodanog pivskog tropa. Veći udio RS-a u kukuruznim ekstrudatima s pivskim tropom zabilježili su Ainsworth i sur. (2007.). Iako ovi autori nisu napravili analizu zamjesa, njihovi rezultati u skladu su s rezultatima dobivenim u ovoj disertaciji i nakon provedenog postupka ekstruzije (**Tablica 29.**). Naime, postupak ekstruzije utjecao je na značajno smanjenje RS-a kod svih uzoraka, ali je trend većeg udjela RS-a u uzorcima s pivskim tropom i dalje zadržan. Dodatak pektina u zamjesima s pivskim tropom i rezancima nije imao značajniji utjecaj na udio RS-a i NRS-a.

Što se tiče utjecaja ekstruzije na udio RS-a u zamjesima s repinim rezancima i tropom jabuke, ovdje je također zabilježen isti trend smanjenja, pri čemu je to smanjenje bilo izraženije kod bolje ekspanziranih proizvoda. S druge strane, postupkom ekstruzije povećao se udio NRS-a u svim zamjesima, bez obzira na primijenjeni nusproizvod, i to značajnije kod više ekspanziranih uzoraka. Rezultat svega ovoga je povećanje udjela TS-a kod uzoraka s dobrim svojstvima ekspanzije (uzorci s pivskim tropom i rezancima s dodatkom 1 % pektina, kao i uzorci s tropom jabuke) (**Slike 29, 30 i 31**), uz izuzetak kontrolnog uzorka kukuruzne krupice, gdje se udio TS-a s početnih $85,29 \pm 0,01$ % s. tv., za neekstrudirani uzorak kukuruzne krupice, smanjio na $84,36 \pm 0,39$ % s. tv., za ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice. Ova vrijednost za udio TS-a u dobivenim ekstrudatima ujedno je i najviša zabilježena vrijednost, dok je najnižu vrijednost TS-a imao ekstrudirani uzorak s 15 % repinih rezanaca ($71,74 \pm 0,04$ % s. tv.). Povećan udio NRS-a u ekstrudiranim uzorcima, posebno onih bolje ekspanziranih, mogao bi se povezati i s povećanjem WSI u navedenim uzorcima, što je već ranije opisano (**Slike 44, 45 i 46**).

Rezultati dobiveni u ovom istraživanju u skladu su s ranije provedenim istraživanjima (Jozinović i sur. 2012a., 2012b.), kao i radovima drugih istraživača. Tako su Altan i sur.

(2009.) u svom istraživanju zaključili da ekstruzija ima značajan utjecaj na povećanje probavljivosti škroba. Nadalje, Singh i sur. (2010.) navode da značajan utjecaj na probavljivost škroba imaju sam oblik škroba, procesni parametri te drugi sastojci u hrani. Da ekstruzija utječe na smanjenje udjela RS-a utvrdili su Pérez-Navarrete i sur. (2006.), kao i Limsangouan i sur. (2010.). Nadalje, Faraj i sur. (2004.) navode da proces ekstruzije uzrokuje smanjenje udjela RS3. Značajno oštećenje škroba i smanjenje udjela RS-a tijekom modifikacije pšeničnog brašna postupkom ekstruzije zabilježili su Martínez i sur. (2014.).

5.2.4. Stupanj oštećenosti škroba (DS)

Utjecaj procesa ekstruzije i dodatka nusproizvoda na DS prikazan je na **Slikama 47, 48 i 49**. Jasno je vidljivo kako je udio oštećenog škroba u zamjesima značajno niži u usporedbi s ekstrudiranim uzorcima. Naime, dodatkom nusproizvoda u kukuruznu krupicu nije postignut značajniji utjecaj na DS, ali se postupkom ekstruzije on povećao u svim uzorcima. To povećanje bilo je značajnije kod bolje ekspanziranih uzoraka, što znači da je DS u ekstrudiranim uzorcima s dodatkom nusproizvoda bio niži u odnosu na ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice. Najnižu vrijednost DS-a kod ekstrudiranih uzoraka pokazuje uzorak s 15 % tropa jabuke.

Sam utjecaj ekstruzije na promjene u škrobu opisan je ranije, a dobiveni rezultati za navedeni trend povećanja DS-a u ekstrudiranim uzorcima povezan je s većim WSI i boljom ekspanzijom ovih uzoraka. Povećanje DS-a nakon provedenog procesa ekstruzije utvrđeno je i u ranije objavljenom radu o utjecaju parametara ekstruzije na svojstva kukuruznih ekstrudata (Jozinović i sur., 2012.b), gdje je utvrđeno da se pri nižoj vlažnosti, odnosno višoj ekspanziji postiže značajniji stupanj oštećenja škroba. Osim toga, Wang i sur. (2012.) navode kako veća temperatura tijekom ekstruzije i manji udio vlage također uzrokuju veći stupanj želatinizacije i depolimerizacije škroba, što u konačnici utječe na povećanje stupnja ekspanzije. Prema tome, dobiveni rezultati u ovoj disertaciji u skladu su s dosadašnjim istraživanjima.

5.2.5. Udio ukupnih polifenola (TPC) i antioksidativna aktivnost

Utjecaj dodatka pivskog tropa, repinih rezanaca i tropa jabuke te postupka ekstruzije na udio ukupnih polifenola i antioksidativnu aktivnost prikazan je u **Tablicama 32, 33 i 34**. Dok s jedne strane dodatkom repinih rezanaca u zamjes dolazi do smanjenja udjela TPC i antioksidativne aktivnosti (**Tablica 33**), s druge strane dodatkom pivskog tropa zabilježeno je povećanje TPC, ali smanjenje antioksidativne aktivnosti (**Tablica 32**). Dodatak pektina u ovim zamjesima u većini slučajeva nije imao statistički značajan utjecaj ($p < 0,05$) na TPC i antioksidativnu aktivnost. Ipak ovaj utjecaj na povećanje i smanjenje TPC i antioksidativne

aktivnosti nije tako značajno izražen, kao što je to utjecaj kod primjene tropa jabuke. Naime, jabuka kao dobar izvor polifenola, utjecala je značajnije na povećanje udjela TPC te antioksidativnu aktivnost s povećanjem udjela tropa jabuke u zamjesu (**Tablica 34**). Tako su najviše vrijednosti za udio TPC u zamjesu zabilježene kod zamjesa s 15 % tropa jabuke ($421,09 \pm 3,58$ mg GAL/100 g s. tv., kao i za antioksidativnu aktivnost ($38,31 \pm 0,27$ % DPPH). Budući da je kukuruzna krupica sadržavala $61,38 \pm 1,64$ mg GAL/100 g s. tv. TPC te vrijednost antioksidativne aktivnosti $17,78 \pm 0,03$ % DPPH, jasno je vidljivo kako se dodatkom tropa jabuke u zamjes udio TPC povećao za sedam puta, a antioksidativna aktivnost više nego udvostručila. Sukladno navedenom trendu smanjenja TPC i antioksidativne aktivnosti kod primjene repinih rezanaca, najniže vrijednosti zabilježene su kod zamjesa s 15 % rezanaca i 1 % pektina za TPC ($51,00 \pm 0,56$ mg GAL/100 g s. tv.) te zamjesa s 15 % rezanaca i 0,5 % pektina za antioksidativnu aktivnost ($13,05 \pm 0,24$ % DPPH).

Nakon provedenog postupka ekstruzije zabilježeno je smanjenje udjela TPC kod svih uzoraka, pri čemu je to smanjenje izraženije kod bolje ekspanziranih uzoraka. S druge strane, utjecaj ekstruzije na antioksidativnu aktivnost imao je suprotan učinak, pri čemu se kod gotovo svih uzoraka povećala antioksidativna aktivnost u odnosu na zamjese, uz značajnije povećanje ponovno kod bolje ekspanziranih uzoraka. Izuzetak predstavljaju samo uzorci s 5 i 10 % pivskog tropa bez dodatka pektina, gdje se antioksidativna aktivnost smanjila, ali ne tako značajno.

Iz dobivenih rezultata za udio TPC i antioksidativnu aktivnost kod ekstrudata vidljivo je kako najnižu vrijednost TPC ima ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice ($48,39 \pm 1,06$ mg GAL/100 g s. tv.), a najvišu uzorak s 15 % tropa jabuke ($409,13 \pm 6,03$ mg GAL/100 g s. tv.). Prema tome, može se zaključiti kako je udio TPC dodatkom svih nusproizvoda u ekstrudatima povećan u odnosu na ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice. Najniža vrijednost antioksidativne aktivnosti kod ekstrudiranih uzoraka zabilježena je kod uzorka s 15 % repinih rezanaca ($15,04 \pm 0,13$ % DPPH), a najviša ponovno kod uzorka s 15 % tropa jabuke ($78,11 \pm 1,08$ % DPPH). Iako su vrijednosti antioksidativne aktivnosti u ekstrudatima s dodatkom pivskog tropa i repinih rezanaca nešto niže u odnosu na ekstrudiranu kukuruznu krupicu, to smanjenje ipak nije toliko značajno, posebno kod bolje ekspanziranih uzoraka s dodatkom pektina. S druge strane, dodatkom tropa jabuke antioksidativna aktivnost gotovo se udvostručila već kod ekstrudata s 5 % tropa jabuke.

Da se tijekom postupka ekstruzije smanjuje udio polifenola utvrđeno je i u drugim istraživanjima (Anton i sur., 2009.; Sarawong i sur., 2014.; Wang i Ryu, 2013.b), što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovoj disertaciji. Sharma i sur. (2012.) navode kako smanjenje udjela polifenola nakon provedenog postupka ekstruzije može biti rezultat njihove

razgradnje kod visokih temperatura ekstruzije ili promjene u strukturi koja uzrokuje smanjenu reaktivnost fenolnih spojeva. Smanjenje udjela polifenola u ekstrudatima s heljdimim i kestenovima brašnom nakon provednog postupka ekstruzije zabilježeno je u ranije objavljenom istraživanju (Jozinović i sur., 2012.a).

Što se tiče antioksidativne aktivnosti dobra korelacija između udjela polifenola i antioksidativne aktivnosti određene DPPH metodom navodi se u istraživanjima koje su proveli Wang i Ryu (2013.b) te Anton i sur. (2009.), što potvrđuju i rezultati analize zamjesa. Međutim, tijekom postupka ekstruzije nastaju i produkti Maillardovih reakcija, za koje je utvrđeno da također pokazuju antioksidativnu aktivnost (Potter i sur., 2013.), pa stoga u ekstrudiranim proizvodima na antioksidativnu aktivnost osim polifenola utječe i udio nastalih spojeva.

Budući da je u ovoj disertaciji provedena analiza udjela akrilamida i HMF-a objašnjenje za povećanu antioksidativnu aktivnost kod ekstrudiranih uzoraka, posebno onih bolje ekspandiranih leži u činjenici da su ti uzorci imali i više vrijednosti akrilamida i HMF-a (**Tablice 36, 37 i 38**). Naime, najveće povećanje antioksidativne aktivnosti nakon provedenog postupka ekstruzije pokazao je uzorak s 15 % tropa jabuke ($38,31 \pm 0,27$ % DPPH u zamjesu; $78,11 \pm 1,08$ % DPPH u ekstrudatu). Budući da se udio TPC u ovom uzorku smanjio nakon ekstruzije, rezultat ovako značajno povećane antioksidativne aktivnosti upravo je posljedica najviših utvrđenih udjela akrilamida ($5,37 \pm 0,50$ ngg⁻¹) i HMF-a ($6068,52 \pm 788,8$ ngg⁻¹) u ovom uzorku (**Tablica 38**).

Što se tiče dosadašnjih istraživanja o primjeni ovih nusproizvoda na antioksidativnu aktivnost i udio polifenola mogu se navesti istraživanja koja su proveli Ainsworth i sur. (2007.) te Stojceska i sur. (2008.b), gdje je zaključeno kako dodatkom pivskog tropa nije došlo do značajnih promjena u udjelu TPC i antioksidativnoj aktivnosti. Osim toga, Masoodi i sur. (2002.) te Sudha i sur. (2007.) navode kako se dodatkom tropa jabuke u kekse postiže ugodna voćna aroma i povećan udio polifenola. Ostala istraživanja u pogledu primjene navedenih nusproizvoda na TPC i antioksidativnu aktivnost u ekstrudiranim proizvodima do sada nisu zabilježena, pa ovo istraživanje i u tom pogledu predstavlja značajan znanstveni doprinos.

5.2.6. Udio akrilamida (AA) i hidroksimetilfurfurala (HMF-a)

Rezultati analize udjela AA i HMF-a u korištenim sirovinama prikazani su u **Tablici 35**. Vidljivo je kako je udio AA bio ispod limita detekcije (<LOD) u svim sirovinama, dok se udio HMF-a kretao od $0,08 \pm 0,00$ μgg⁻¹, za kontrolni uzorak kukuruzne krupice, do $16,02 \pm 0,98$ μgg⁻¹, za trop jabuke. Utjecaj dodatka nusproizvoda te postupka ekstruzije na udio AA i HMF-a prikazan je u **Tablicama 36, 37 i 38**. Sukladno dobivenim vrijednostima kod sirovina, udio

AA nije zabilježen ni kod svih zamjesa, dok se udio HMF-a u zamjesima povećavao s povećanjem udjela dodanog nusproizvoda. Najznačajnije povećanje zabilježeno je kod primjene tropa jabuke, pa je tako zamjes s 15 % tropa jabuke imao i najveći udio HMF-a ($1277,29 \pm 11,04 \text{ ngg}^{-1}$).

Nakon provedenog postupka ekstruzije u svim uzorcima mogla se napraviti i kvantifikacija udjela AA. Veća količina nusproizvoda i bolja ekspanzija uzoraka utjecala je na veći udio AA, bez obzira na korišteni nusproizvod. Tako su najveći udjeli AA zabilježeni u uzorcima s 15 % pivskog tropa i rezanaca uz dodatak 1 % pektina ($3,13 \pm 0,23 \text{ ngg}^{-1}$, za pivski trop; $3,00 \pm 0,21 \text{ ngg}^{-1}$, za repine rezance) te značajno najveći u uzorku s 15 % tropa jabuke ($5,37 \pm 0,50 \text{ ngg}^{-1}$), koji je ujedno bio i više od dvostruko veći od udjela zabilježenog u ekstrudiranom uzorku kukuruzne krupice ($2,48 \pm 0,38 \text{ ngg}^{-1}$).

Ovakav trend povećanja udjela zabilježen je i za HMF nakon provedenog postupka ekstruzije. Naime, značajnije povećanje udjela HMF-a bilo je u bolje ekspanziranim uzorcima te uzorcima s većim udjelom dodanih nusproizvoda. Tako su ponovno najviše vrijednosti za HMF zabilježene kod uzoraka s 1 % pektina i 15 % pivskog tropa, odnosno rezanaca ($301,19 \pm 12,62 \text{ ngg}^{-1}$; $316,81 \pm 9,47 \text{ ngg}^{-1}$) te 15 % tropa jabuke ($6068,52 \pm 788,8 \text{ ngg}^{-1}$). Sve ove vrijednosti bile su značajno više u usporedbi s ekstrudiranim uzorkom kukuruzne krupice, gdje je udio HMF-a iznosio $185,51 \pm 4,58 \text{ ngg}^{-1}$.

Razlog značajno viših udjela AA i HMF-a u uzorcima s tropom jabuke, u odnosu na uzorke s pivskim tropom i repinim rezancima, leži u samom mehanizmu formiranja ovih spojeva tijekom procesiranja hrane, što je detaljnije opisano u teorijskom dijelu disertacije (**Poglavlje 2.4.10.**). Naime, budući da je primarni mehanizam njihovog formiranja vezan uz Maillardovu reakciju između reducirajućih šećera i aminokiselina, a kako trop jabuke sadrži i značajno veći udio ovih šećera u svom sastavu, dobiveni rezultati u skladu su s tom činjenicom. Potvrda da su trop jabuke, pa tako i zamjesi s tropom jabuke, imali značajno veći udio šećera u svom sastavu mogao bi se povezati s rezultatima dobivenim za udio sirove ugljikohidratne frakcije u ovim uzorcima (**Tablice 19 i 24**). Tako je u tropu jabuke ovaj udio iznosio 95,86 % s. tv., a u repinim rezancima i pivskom tropu 84,30 i 59,86 % s. tv. Nadalje, zabilježene značajno manje vrijednosti udjela AA u usporedbi s udjelima HMF-a mogle bi se pripisati nedostatku udjela slobodnog asparagina u svim zamjesima, pa bi se udio asparagina ovdje mogao navesti kao limitirajući čimbenik za njegov nastanak u većem udjelu. Ovo potvrđuje i istraživanje koje su proveli Masatcioglu i sur. (2014.), gdje navode kako u kontrolnom uzorku kukuruzne krupice nisu zabilježili udio AA, tj. bio je <LOD, zbog nedostatka asparagina i reducirajućih šećera u kukuruznoj krupici.

Svakako je važno napomenuti da su dobivene vrijednosti kako za AA, tako i za HMF znatno niže od vrijednosti koje propisuje Europska komisija za udio AA u različitim grupama proizvoda (**Tablica 4**) (EC, 2013.), odnosno Codex Alimentarius i Europska unija za udio HMF-a u medu i soku jabuke (Alinorm 01/25, 2001.; Directive 2001/110/EC, 2001.). Iako se ove preporuke ne odnose direktno na grupu kukuruznih snack proizvoda, jer za ove proizvode do sada nije propisan maksimalno dopušteni udio AA i HMF-a, dobiveni rezultati ukazuju na to da se postupkom ekstruzije mogu dobiti proizvodi sigurni za potrošača, s niskim udjelima navedenih potencijano štetnih spojeva za ljudski organizam.

Što se tiče dosadašnjih istraživanja za analizu HMF-a i AA ona su uglavnom bila usmjerena na različite grupe pekarskih proizvoda (kruh, keksi, dvopek, krekeri i sl.), prženih proizvoda (čips, pomfrit i sl.) te žitarica za doručak.

Od navedenih grupa proizvoda najbliži kukuruznim snack proizvodima mogle bi biti žitarice za doručak. Tako su Teixidó i sur. (2006.; 2008.) u svojim istraživanjima utvrdili da su se udjeli HMF-a u žitaricama za doručak kretali u rasponu 24,7 - 46,8 μgg^{-1} u prvom istraživanju kod upotrebe GC-MS metode, odnosno 27,2 – 47,2 μgg^{-1} u drugom istraživanju s LC-MS/MS metodom. Slični rezultati dobiveni su i u istraživanju u velikom broju različitih vrsta proizvoda, gdje se udio u žitaricama za doručak kretao u rasponu 12,6 – 46,2 mgkg^{-1} (Teixidó i sur., 2011.). Prema tome, sve vrijednosti udjela HMF-a utvrđene u žitaricama za doručak značajno su bile više od vrijednosti dobivenih u ovoj doktorskoj disertaciji.

Najniži udjeli HMF-a zabilježeni su u istraživanju koje su proveli Gökmen i Şenyuva (2006.a) u analizi 16 uzoraka dječje hrane (3 bazirana na mlijeku i 13 na bazi žitarica). Utvrđeno je da su svi uzorci bazirani na mlijeku, kao i 8 uzoraka na bazi žitarica imali $<1 \mu\text{gg}^{-1}$ HMF-a. Ostali uzorci na bazi žitarica imali su udio HMF-a do 5 μgg^{-1} , uz izuzetak jednog uzorka u kojem je zabilježen vrlo visok udio (57,18 μgg^{-1}). Prema tome, može se zaključiti da su dobivene vrijednosti u ovoj disertaciji više u skladu s rezultatima ovog istraživanja, pri čemu je i najviša vrijednost udjela HMF-a zabilježena u ekstrudiranom uzorku s 15 % tropa jabuke (6068,52 \pm 788,8 ngg^{-1}) i dalje u rasponu dobivenom u navedenom istraživanju.

Rezultati istraživanja za udio AA u različitim pekarskim i prženim proizvodima navedeni su ranije u **Poglavlju 2.4.10.**, ali bi ovdje bilo važno istaknuti kako su do sada objavljena i dva istraživanja o nastanku AA u kukuruznim ekstrudatima (Masatcioglu i sur., 2014.) te ekstrudatima na bazi krumpirovog brašna i pšenične krupice (Mulla i sur., 2011.). Tako su Mulla i sur. (2011.) zaključili da povećanje udjela krumpirovog brašna u smjesi utječe na povećanje nastanka akrilamida. Tako je najviša vrijednost za udio AA zabilježena u ekstrudiranoj smjesi krumpirovo brašno : pšenična krupica (70:30) (607 \pm 1 μgkg^{-1}), a najniža u smjesi (30:70) (221 \pm 14 μgkg^{-1}). Osim toga, zaključeno je da vlažnost i temperatura

tijekom ekstruzije imaju značajniji utjecaj na stvaranje akrilamida u odnosu na brzinu puža. Masatcioglu i sur. (2014.) u svom su istraživanju ispitali utjecaj procesa ekstruzije (klasične i CO₂ ekstruzije), dodatka šećera (fruktoze i glukoze) i kemijskih sredstava za dizanje tijesta (NaHCO₃ – natrijev hidrogenkarbonat i NH₄HCO₃ – amonijev hidrogenkarbonat) te vlažnosti zamjesa (22, 24 i 26 %) na udio AA u kukuruznim ekstrudatima. Navode kako su povećanje vlažnosti i primjena CO₂ ekstruzije značajno utjecali na smanjenje udjela AA. Osim toga, utvrđeno je da vrsta šećera nije imala značajan utjecaj na nastanak AA, dok je dodatak kemijskih sredstava za dizanje tijesta utjecao na povećanje udjela AA, uz značajniji utjecaj dodatka NH₄HCO₃. Dobiveni rezultati navedenih istraživanja za udio AA bili su značajno veći u odnosu na rezultate dobivene u ovoj disertaciji. Objašnjenje za to dali su upravo Masatcioglu i sur. (2014.) u uvodnom dijelu svoga rada, gdje navode kako bi proces ekstruzije zbog svoje kratkotrajnosti trebao rezultirati malim udjelima AA. Iz tog razloga ovi su istraživači s ciljem dobivanja većih udjela AA „inicirali“ njegovo formiranje tijekom ekstruzije dodatkom reducirajućih šećera (D-glukoze i D-riboze) i asparagina u zamjes. S druge strane, Mulla i sur. (2011.) dobili su značajno veće udjele AA u svojim ekstrudatima zbog značajnih udjela slobodnog asparagina prvenstveno u krumpiru (2010 - 4250 mgkg⁻¹) te nešto nižeg u pšenici (167 - 270 mgkg⁻¹).

Budući da je znanstveno područje u pogledu nastanka AA i HMF-a u kukuruznim ekstrudatima jako malo istraženo jedan od važnih doprinosa ove disertacije upravo je razvijena jedinstvena, do sada ne objavljena, metoda za istovremenu analizu AA i HMF-a primjenom LC-MS/MS-a. Nadalje, dobiveni rezultati također predstavljaju značajan znanstveni doprinos, budući da do sada nije objavljeno ni jedno istraživanje o udjelima AA i HMF-a u ekstrudatima s dodatkom navedenih nusproizvoda.

5.3. SENZORSKA SVOJSTVA

Za senzorsku ocjenu odabrani su proizvodi s najboljim fizikalnim svojstvima, odnosno uzorci koji su imali zadovoljavajuća svojstva prikladna za konzumiranje u obliku finalnih snack proizvoda. To je uključilo kontrolni uzorak kukuruzne krupice, uzorke s pivskim tropom i repinim rezancima u svim udjelima uz dodatak 1 % pektina te uzorke s tropom jabuke u svim udjelima. Ovi uzorci ujedno su imali i najbolja fizikalna svojstva, što se može vidjeti u dobivenim rezultatima za ekspanziju, nasipnu masu te tvrdoću i lomljivost.

Provedeno senzorsko ocjenjivanje uključilo je ocjenu vanjskog izgleda, strukture, konzistencije, mirisa te okusa (**Prilog 8**). Rezultati ocjene navedenih senzorskih svojstava pojedinačno su prikazani na **Slici 50**, dok je ukupna ocjena, kao zbroj ocjena dobivenih za pojedino svojstvo, prikazana na **Slici 51**. U usporedbi s kontrolnim uzorkom kukuruzne krupice, koji je smatran kao standard, jasno je vidljivo kako su uzorci s dodatkom svih

nusproizvoda najbolju ukupnu ocjenu dobili kod udjela 5 %, pri čemu je najmanje odstupanje od kontrolnog uzorka zabilježeno u uzorku s repinim rezancima. Trend smanjenja ukupne ocjene zadržao se s povećanjem udjela dodanih nusproizvoda, pri čemu ono nije bilo tako značajno izraženo. Najznačajnije smanjenje, a time i odstupanje od ostalih uzoraka predstavlja uzorak s 15 % tropa jabuke, gdje je zabilježena najniža ukupna ocjena. Rezultat toga svakako je zabilježena najmanja ekspanzija i najveća vrijednost nasipne mase kod ovog uzorka u odnosu na sve druge senzorski ocjenjivane uzorke (**Slike 31 i 34**).

Senzorsko ocjenjivanje u sličnim grupama proizvoda do sada je zabilježeno samo za dodatak pivskog tropa, dok istraživanja o senzorskoj ocjeni ekstrudata s repinim rezancima i tropom jabuke do sada nisu zabilježena. Tako su Makowska i sur. (2013.) u svom istraživanju zabilježili da se dodatkom do 15 % pivskog tropa može postići prihvatljiva senzorska ocjena kukuruznih ekstrudata, ali se daljnjim povećanjem tog udjela postiže loša prihvatljivost proizvoda, zbog specifične arome i naknadnog okusa po tropu. Nadalje, Ktenioudaki i sur. (2013.a) navode kako se kod proizvodnje prženih snack proizvoda s dodatkom pivskog tropa prihvatljiva senzorska ocjena može ostvariti do udjela 10 %, a većim dodatkom negativno se utječe na miris proizvoda. Da se dodatkom tropa jabuke postiže ugodna voćna aroma, zabilježeno je u istraživanjima koja se odnose na proizvodnju keksa s pšeničnim brašnom (Masoodi i sur., 2002.; Sudha i sur., 2007.).

Prema svemu navedenom, može se zaključiti da su dobiveni ekstrudati u ovoj disertaciji s dodatkom pivskog tropa i repinim rezanaca imali zadovoljavajuću senzorsku ocjenu kod svih udjela, a dodatkom tropa jabuke takvi rezultati postignuti su u udjelima 5 i 10 %. Osim toga, važno je napomenuti kako je za postizanje ovakvih rezultata kod pivskog tropa i repinih rezanaca u svim udjelima bilo potrebno dodati pektin u udjelu 1 %.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi dobivenih rezultata i provedene rasprave u ovoj disertaciji mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Ekspanzijski omjer ekstrudata smanjio se proporcionalno udjelu dodanih nusproizvoda, uz nešto izraženiji utjecaj kod dodatka pivskog tropa i repinih rezanaca te najmanji utjecaj kod primjene tropa jabuke. Dodatkom pektina kod ekstrudata s pivskim tropom i repinim rezancima došlo je do povećanja ekspanzije, pa su tako zadovoljavajući rezultati u slučaju repinih rezanaca postignuti već i pri dodatku 0,5 % pektina u zamjes, dok je kod pivskog tropa za takve rezultate bio potreban dodatak pektina od 1 % (s. tv.).
2. Dodatkom nusproizvoda došlo je do povećanja nasipne mase ekstrudata, uz izuzetak uzorka s 5 % tropa jabuke. Rezultati dobiveni za nasipnu masu u skladu su s rezultatima dobivenim za ekspanziju, što znači da su bolje ekspandirani proizvodi imali niže vrijednosti nasipne mase. Dodatkom pektina u udjelu 1 % (s. tv.) također se riješio i problem povećanja nasipne mase kod ekstrudata s pivskim tropom i repinim rezancima.
3. Bolje ekspandirani uzorci imali su manju tvrdoću i veću lomljivost, bez obzira na upotrijebljeni nusproizvod. Značajniji utjecaj na tvrdoću ekstrudata nije zabilježen u uzorcima s tropom jabuke, dok se tvrdoća ekstrudata s pivskim tropom i repinim rezancima značajno povećala, uz izraženiji utjecaj kod upotrebe pivskog tropa. Dodatkom pektina u ove uzorke riješen je problem tvrdoće, kao što je to bio slučaj za ekspanziju i nasipnu masu.
4. Zadovoljavajući rezultati za osnovna fizikalna svojstva ekstrudata postignuti su i bez dodatka pektina kod primjene tropa jabuke. Dodatkom pektina u udjelu 1 % (s. tv.) riješio se problem loših fizikalnih osobina ekstrudata s pivskim tropom i repinim rezancima, što omogućava upotrebu navedenih ekstrudata u obliku gotovih snack proizvoda.
5. Dodatak nusproizvoda u kukuruznu krupicu, kao i postupak ekstruzije imali su značajan utjecaj na parametre boje, pri čemu je najznačajnija ukupna promjena boje (ΔE) zabilježena kod uzoraka s tropom jabuke. Budući da su vrijednosti ΔE bile >6 kod svih zamjesa i ekstrudata, bez obzira na primijenjeni nusproizvod, to predstavlja značajnu vidljivu promjenu boje.
6. Proces ekstruzije imao je značajan utjecaj na povećanje indeksa apsorpcije i indeksa topljivosti u vodi, bez obzira na vrstu ekstrudiranih uzorka, pri čemu je to povećanje bilo značajnije izraženo kod bolje ekspandiranih proizvoda. Osim toga, do neznatnog povećanja ovih parametara u zamjesima došlo je dodatkom svih nusproizvoda.
7. Značajno smanjenje *viskoznosti vrha* te *tople* i *hladne viskoznosti* zabilježeno je dodatkom svih nusproizvoda u kukuruznu krupicu, kao i provedbom postupka ekstruzije. Neekstrudirani uzorci pokazali su bolju stabilnost tijekom miješanja na visokim temperaturama, dok su ekstrudirani uzorci bili manje skloni retrogradaciji.

8. Povećanjem udjela pivskog tropa i repinih rezanaca u zamjesu povećao se udio proteina, dok se dodatkom tropa jabuke udio proteina smanjio. Udio masti smanjio se dodatkom tropa jabuke i repinih rezanaca u zamjes, dok je povećanje udjela masti zabilježeno u zamjesima s dodatkom pivskog tropa. Udio pepela u zamjesima povećao se dodatkom svih nusproizvoda proporcionalno udjelu dodatka.
9. Postupkom ekstruzije došlo je do pada vrijednosti udjela proteina i masti kod svih uzoraka, dok se udio pepela povećao nakon provedenog procesa ekstruzije, ali to povećanje nije bilo tako značajno.
10. Udio prehrambenih vlakana povećao se proporcionalno udjelu dodanih nusproizvoda u zamjes, pri čemu je pivski trop imao najznačajniji utjecaj na povećanje udjela netopljivih, a repini rezanci na povećanje udjela topljivih vlakana. S obzirom da pektin spada u skupinu topljivih vlakana, njegovim dodatkom također se povećao udio ovih vlakana u zamjesima s pivskim tropom i repinim rezancima.
11. Nakon provedenog procesa ekstruzije zabilježeno je smanjenje udjela netopljivih te povećanje udjela topljivih prehrambenih vlakana kod svih uzoraka, bez obzira na vrstu upotrijebljenog nusproizvoda.
12. Budući da je u svim ekstrudatima s dodatkom nusproizvoda zabilježen značajno veći udio prehrambenih vlakana u odnosu na ekstrudirani uzorak kukuruzne krupice, može se zaključiti da se dodatkom navedenih nusproizvoda može značajno poboljšati nutritivna vrijednost kukuruznih snack proizvoda u pogledu povećanja udjela prehrambenih vlakana. Prema Pravilniku o prehrambenim i zdravstvenim tvrdnjama (NN 84/10) za sve ekstrudate s 10 i 15 % nusproizvoda može se koristiti tvrdnja da su visoko bogati vlaknima, dok se za ekstrudate s 5 % nusproizvoda može koristiti tvrdnja da su izvor vlakana.
13. Dodatkom tropa jabuke i repinih rezanaca u kukuruznu krupicu smanjio se udio rezistentnog i nerezistentnog škroba u zamjesima, dok se dodatkom pivskog tropa udio rezistentnog škroba povećao, a nerezistentnog također smanjio. Postupak ekstruzije imao je utjecaj na smanjenje udjela rezistentnog i povećanje udjela nerezistentnog škroba u svim uzorcima, uz značajniji utjecaj kod bolje ekspandiranih uzoraka.
14. Proces ekstruzije imao je značajan utjecaj na povećanje stupnja oštećenosti škroba kod svih uzoraka, dok se dodatkom nusproizvoda u zamjesima on nije značajnije mijenjao.
15. Udio ukupnih polifenola smanjio se dodatkom repinih rezanaca u zamjes, dok se s druge strane povećao dodatkom pivskog tropa i tropa jabuke, uz znatno izraženiji utjecaj kod primjene tropa jabuke. Postupkom ekstruzije došlo je do smanjenja udjela ukupnih polifenola kod svih uzoraka, uz izraženiji utjecaj kod bolje ekspandiranih uzoraka.

16. Dodatkom pivskog tropa i repinih rezanaca u zamjes došlo je do smanjenja antioksidativne aktivnosti, a dodatkom tropa jabuke do značajnog povećanja. Nakon provedenog procesa ekstruzije antioksidativna aktivnost povećala se kod gotovo svih uzoraka, uz značajnije povećanje kod bolje ekspanziranih uzoraka. Izuzetak predstavljaju samo uzorci s 5 i 10 % pivskog tropa bez dodatka pektina, gdje se antioksidativna aktivnost smanjila, ali ne tako značajno.
17. Udio hidrosimetilfurfurala u zamjesima povećao se s povećanjem udjela dodanih nusproizvoda, uz najznačajnije povećanje kod primjene tropa jabuke, dok s druge strane prisutnost akrilamida nije zabilježena u zamjesima.
18. Nakon provedenog postupka ekstruzije u svim uzorcima mogla se napraviti i kvantifikacija udjela akrilamida. Veća količina nusproizvoda i bolja ekspanzija utjecale su na veći udio akrilamida i hidrosimetilfurfurala kod svih uzoraka, pri čemu su najveći udjeli zabilježeni kod ekstrudata s tropom jabuke.
19. Iako za kukuruzne snack proizvode do sada nisu propisani maksimalno dopušteni udjeli akrilamida i hidrosimetilfurfurala, dobivene vrijednosti za njihove udjele u ovoj disertaciji bile su značajno niže od vrijednosti propisane za druge grupe proizvoda. Prema tome, ovi rezultati ukazuju na to da se postupkom ekstruzije mogu dobiti proizvodi s korištenim nusproizvodima sigurni za potrošača, s niskim udjelima navedenih potencijalno štetnih spojeva za ljudski organizam.
20. Senzorskim ocjenjivanjem odabranih proizvoda s najboljim fizikalnim svojstvima utvrđeno je kako su ekstrudati s dodatkom pivskog tropa i repinih rezanaca imali zadovoljavajuću senzorsku ocjenu kod svih udjela i kao takvi bi se mogli koristiti kao gotovi snack proizvodi. Kod tropa jabuke ovakvi rezultati postignuti su kod udjela 5 i 10 % (s. tv.). Za postizanje ovakvih ocjena kod ekstrudata s pivskim tropom i repinim rezancima u svim udjelima bilo je potrebno dodati pektin u udjelu 1 % (s. tv.).
21. Preostali uzorci, koji nisu imali zadovoljavajuća fizikalna svojstva mogli bi se koristiti kao modificirana brašna i aditivi u proizvodnji pekarskih i sličnih vrsta proizvoda, budući da utvrđeni kemijski sastav ukazuje na poboljšanje nutritivne vrijednosti dobivenih proizvoda u usporedbi s kontrolnim uzorkom kukuruzne krupice.

7. LITERATURA

- Abu-hardan M, Hill SE, Farhat I: Starch conversion and expansion behaviour of wheat starch cooked with either; palm, soybean or sunflower oils in a co-rotating intermeshing twin-screw extruder. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(2):268-274, 2011.
- Ainsworth P, İbanoğlu Ş, Plunkett A, İbanoğlu E, Stojceska, V: Effect of brewers spent grain addition and screw speed on the selected physical and nutritional properties of an extruded snack. *Journal of Food Engineering*, 81:702-709, 2007.
- Alinorm 01/25. *Codex Alimentarius.*, 2001.
- Altan A, McCarthy KL, Maskan M: Effect of extrusion cooking on functional properties and in vitro starch digestibility of barley-based extrudates from fruit and vegetable by-products. *Journal Food Science*, 74(2):77-86, 2009.
- Altan A, McCarthy KL, Maskan M: Evaluation of snack foods from barley-tomato pomace blends by extrusion processing. *Journal of Food Engineering*, 84:231-242, 2008.a.
- Altan A, McCarthy KL, Maskan M: Twin-screw extrusion of barley-grape pomace blends: Extrudate characteristics and determination of optimum processing conditions. *Journal of Food Engineering*, 89(1):24-32, 2008.b.
- Alvarez-Martinez L, Kondury KP, Karper JM: A general model for expansion of extruded products. *Journal of Food Science*, 53:609–615, 1988.
- American Association of Cereal Chemists: *Starch Damage*. AACC 76-31.01.
- Anderson RA, Conway HFM, Pfeiffer VF, Griffin EJ: Gelatinization of corn grits by roll- and extrusion cooking. *Cereal Science Today*, 14:4–12, 1969.
- Andersson Y, Hedlund B: Extrude wheat flour: correlation between processing and product quality parameters. *Food Quality and Preference*, 2:201-216, 1990.
- Anton AA, Fulcher RG, Arnfield SD: Physical and nutritional impact of fortification of corn starch-based extruded snacks with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) flour: Effects of bean addition and extrusion cooking. *Food Chemistry*, 113:989–996, 2009.
- Arėas JAG: Extrusion of food proteins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32:365-392, 1992.
- AOAC Official Method 2002.02: *Resistant starch in starch and plant materials*. Official methods of analysis of the AOAC international (18th ed.). AOAC International, Gaithersburg, Maryland, 2002.
- Association of Official Analytical Chemists: *Total, soluble, and insoluble dietary fiber in foods: enzymatic-gravimetric method, MES-TRIS buffer*. AOAC 991.43.
- Athar N, Hardacre A, Taylor G, Clark S, Harding R, McLaughlin J: Vitamin retention in extruded food products. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19:379–383, 2006.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2011.

- Bates L, Ames M, MacDougall DB: The use of a reaction cell to model the development and control of colour in extrusion cooked foods. *LWT - Food Science and Technology*, 27:375-379, 1994.
- Bender W, Böger HH: A Short History of the Extruder in Ceramics. U *Extrusion in Ceramics* (Händle F, ur.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 85-129, 2009.
- Bisharat GI, Oikonomopoulou VP, Panagiotou, NM, Krokida, MK, Maroulis, ZB: Effect of extrusion conditions on the structural properties of corn extrudates enriched with dehydrated vegetables. *Food Research International*, 53:1-14, 2013.
- Björck I, Asp NG: The effects of extrusion cooking on nutritional value – a literature review. *Journal of Food Engineering*, 2:281-308, 1983.
- Blasco AJ, Rogerio MC, González MC, Escarpa A: “Electrochemical Index” as a screening method to determine “total polyphenolics” in foods: A proposal. *Analytica Chimica Acta*, 539:237-244, 2005.
- Bouvier JM, Campanella OH: *Extrusion Processing Technology: Food and Non-Food Biomaterials*. WILEY Blackwell, John Wiley and Sons, Ltd., UK, 2014.
- Boyaci BB, Han JY, Masatcioglu MT, Yalcin E, Celik S, Ryu GH, Koksel H: Effects of cold extrusion process on thiamine and riboflavin contents of fortified corn extrudates. *Food Chemistry*, 132:2165–2170, 2012.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C: Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Science and Technology*, 28:25-30, 1995.
- Brathen E, Kita A, Knutsen SH, Wicklund T: Addition of glycine reduces the content of acrylamide in cereal and potato products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53:3259–3264, 2005.
- Brennan C, Brennan M, Derbyshire E, Tiwari B: Effects of extrusion on the polyphenols, vitamins and antioxidant activity of foods. *Trends in Food Science & Technology*, 22:570-575, 2011.
- Brennan JG, Grandison A: *Food Processing Handbook*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- Brnčić M, Ježek D, Rimac Brnčić S, Bosiljkov T, Tripalo B: Utjecaj dodatka koncentrata proteina sirutke na teksturalna svojstva izravno ekspaniranog kukuruznog ekstrudata. *Mljekarstvo*, 58(2):131-149, 2008.
- Brnčić M, Tripalo B, Brnčić Rimac S, Karlović S, Župan A, Herceg Z: Evaluation of textural properties for whey enriched direct extruded and puffed corn based products. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 15(3):204-214, 2009.
- Bucić-Kojić A: Utjecaj procesnih uvjeta i načina kruto-tekuće ekstrakcije na ekstraktibilnost fenolnih tvari iz sjemenki grožđa. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2008.
- Burdurlu HS, Koca N, Karadeniz F: Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. *Journal of Food Engineering*, 74:211–216, 2006.
- Camire ME, Belbez EO: Flavor formation during extrusion cooking. *Cereal Food World*, 41:734-736, 1996.

- Camire ME, Camire AL, Krumhar K: Chemical and nutritional changes. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 29:35-57, 1990.
- Camire ME, Chaovanalikit A, Dougherty MP, Briggs J: Blueberry and grape anthocyanins as breakfast cereal colorants. *Journal of Food Science*, 67:438-441, 2002.
- Camire ME, Dougherty MP, Briggs JL: Functionality of fruit powders in extruded corn breakfast cereals. *Food Chemistry*, 101(2):765-770, 2007.
- Camire ME, King CC, Bittner DR: Characteristics of Extruded Mixtures of Cornmeal and Glandless Cottonseed Flour. *Cereal Chemistry*, 68(4):419-424, 1991.
- Camire ME, Zhao J, Violette DA: *In vitro* binding of bile acids by extruded potato peels. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 41:2391-2394, 1994.
- Camire ME: Chemical and Nutritional changes in Food during Extrusion. U *Extruders in Food Applications* (Riaz MN, ur.). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Philadelphia, 127-148, 2000.
- Camire ME: Chemical changes during extrusion cooking: recent advances. U *Process-Induced Chemical Changes in Food* (Shahidi F, Ho CT, van Chuyen N, ur.). Springer, New York, 109-122, 1998.
- Camire ME: Extrusion and nutritional quality. U *Extrusion cooking: Technologies and applications* (Guy R, ur.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 108-130, 2001.
- Camire ME: Protein functionality modification by extrusion cooking. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68:200-205, 1991.
- Capuano E, Ferrigno A, Acampa I, Ait-Ameur L, Fogliano V: Characterization of the Maillard reaction in bread crisps. *European Food Research and Technology*, 228:311-319, 2008.
- Capuano E, Ferrigno A, Acampa I, Serpen A, Açar ÖÇ, Gökmen V, Fogliano V: Effect of flour type on Maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies. *Food Research International*, 42:1295–1302, 2009.
- Capuano E, Fogliano V: Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT - Food Science and Technology*, 44:793-810, 2011.
- Carvalho CWP, Takeiti CY, Onwulata CI, Pordesimo LO: Relative effect of particle size on the physical properties of corn meal extrudates: Effect of particle size on the extrusion of corn meal. *Journal of Food Engineering*, 98:103–109, 2010.
- Castells M, Marín S, Sanchis V, Ramos AJ: Reduction of Aflatoxins by Extrusion-Cooking of Rice Meal. *Journal of Food Science*, 71(7), 2006.
- Cazzaniga D, Basílico JC, González RJ, Torres RL, de Greef DM: Mycotoxins inactivation by extrusion cooking of corn flour. *Letters in Applied Microbiology*, 33:144-147, 2001.
- Chaovanalikit A: Anthocyanin stability during extrusion cooking. *MS Thesis*. Univ. of Maine, Orono ME, 1999.

- Chaudhary DP, Kumar S, Yadav OP: Nutritive Value of Maize: Improvements, Applications and Constraints. U *Maize: Nutrition Dynamics and Novel Uses* (Chaudhary DP, Kumar S, Langyan S, ur.). Springer, New Delhi, 3-20, 2014.
- Cheftel JC: Extrusion cooking: Operation Principles, Research Trends and Food Applications. U *Processing and Quality of Foods* (Zeuten P, ur.). Elsevier, London and New York, 1990.
- Cheftel JC: Nutritional effects of extrusion cooking. *Food Chemistry*, 20:263-283, 1986.
- Chiu CW, Henley M, Altieri P: Process for making amylase resistant starch from high amylose starch. *U.S. Patent, 5,281,276*, 1994.
- Claus A, Carle R, Schieber A: Acrylamide in cereal products: A review. *Journal of Cereal Science*, 47:118–133, 2008.
- Cortazzo Menis ME, Goss Milani TM, Jordano A, Boscolo M, Conti-Silva AC: Extrusion of flavoured corn grits: Structural characteristics, volatile compounds retention and sensory acceptability. *LWT - Food Science and Technology* 54:434-439, 2013.
- Cui SW, Chang YH: Emulsifying and structural properties of pectin enzymatically extracted from pumpkin. *LWT - Food Science and Technology*, 58:396-403, 2014.
- Day L, Swanson G: Functionality of protein fortified extrudates. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12:546-564, 2013.
- De la Gueriviere JF, Mercier C, Baudet L: Incidences of extrusion-cooking on certain nutritional parameters of food products, especially cereals. *Cahiers de nutrition et de di t tique*, 20:201-210, 1985.
- De Mesa NJ, Alavi S, Singh N, Shi V, Dogan H, Sang Y: Soy protein-fortified expanded extrudates: Baseline study using normal corn starch. *Journal of Food Engineering*, 90:262-270, 2009.
- De Pilli T, Derossi A, Talja RA, Jouppila K, Severini C: Study of starch-lipid complexes in model system and real food produced using extrusion-cooking technology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 12:610–616, 2011.
- De Pilli T, Jouppila K, Ikonen J, Kansikas J, Derossi A, Severini C: Study on formation of starch–lipid complexes during extrusion-cooking of almond flour. *Journal of Food Engineering*, 87:495-504, 2008.
- Deghan-Shoar Z, Hardacre AK, Brennan CS: The physico-chemical characteristics of extruded snacks enriched with tomato lycopene. *Food Chemistry*, 123:1117-1122, 2010.
- Delgado-Licon E, Martinez Ayala AL, Rocha-Guzman NE, Gallegos-Infante JA, Atienzo-Lazos M, Drzewiecki J, Martínez-Sánchez CE, Gorinstein S: Influence of extrusion on the bioactive compounds and the antioxidant capacity of the bean/corn mixtures. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60(6):522-532, 2009.
- Della Valle G, Quillien L, Gueguen J: Relationships between processing conditions and starch and protein modifications during extrusion-cooking of pea flour. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64:509-517, 1994.

- Dhingra D, Michael M, Rajput H, Patil RT: Dietary fibre in foods: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 49(3):255-266, 2011.
- Ding Q, Ainsworth P, Plukett A, Tucker G, Marson H: The effect of extrusion conditions on the functional and physical properties of wheat-based expanded snacks. *Journal of Food Engineering*, 73(2):142–148, 2006.
- Ding QB, Ainsworth P, Tucker G, Marson H: The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. *Journal of Food Engineering*, 66:283–289, 2005.
- Directive 2001/110/EC: *Official Journal of the European Communities*, 47–52, 2001.
- Duarte G, Carvalho CWP, Ascheri JLR: Effect of soybean hull, screw speed and temperature on expanded maize extrudates. *Brazilian Journal of Food Technology*, 12:205–212, 2009.
- EC (European Commission), 2007: Commission recommendations of 3 May 2007 on the monitoring of acrylamide levels in food. *Official Journal of the European Union*, 123: 33-39, 12.5.2007.
- EC (European Commission), 2010: Commission recommendations of 2 June 2010 on the monitoring of acrylamide levels in food. *Official Journal of the European Union*, 137: 4-10, 3.6.2010.
- EC (European Commission), 2013: Commission recommendations of 8. November 2013. on the monitoring of acrylamide levels in food. *Official Journal of the European Union*, 301/15, 12.11.2013.
- Eckhoff SR, Watson SA: Corn and sorghum starches: Production. U *Starch: Chemistry and technology* (BeMiller J, Whistler R, ur.). Academic Press, USA, 373-439, 2009.
- Elleuch M, Bedigian D, Roiseux O, Besbes S, Blecker C, Attia H: Dietary fibre and fibre rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. *Food Chemistry*, 124:411-421, 2011.
- Eriksson S: Acrylamide in food products: Identification, formation and analytical methodology. *Doctoral thesis*, Department of Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm Sweden, 2005.
- European Food Safety Authority (EFSA): Update on acrylamide levels in food from monitoring years 2007 to 2010. *EFSA Journal*, 10(10):2938. [38 pp.], 2012. (www.efsa.europa.eu/efsajournal) (3.2.2015.)
- Everette JD, Bryant QM, Green AM, Abbey YA, Wangila GW, Walker RB: Through study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu Reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58:8139-8144, 2010.
- Faraj A, Vasanthan T, Hoover R: The effect of extrusion cooking on resistant starch formation in waxy and regular barley flours. *Food Research International*, 37:517-525, 2004.
- FoodDrinkEurope, 2011: Acrylamide Toolbox 2011. *Confederation of the Food and Drink Industries of the EU (FoodDrinkEurope)*, Brussels, 2011. (http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/ciaa_acrylamide_toolbox_09.pdf) (3.2.2015.)

- Frame ND: *The Technology of Extrusion Cooking*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1994.
- Friedman M: Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:4504–4526, 2003.
- Gökmen V, Açar ÖÇ, Arribas-Lorenzo G, Morales FJ: Investigating the correlation between acrylamide content and browning ratio of model cookies. *Journal of Food Engineering*, 87:380–385, 2008.
- Gökmen V, Açar ÖÇ, Köksel H, Acar J: Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies. *Food Chemistry*, 104:1136–1142, 2007.
- Gökmen V, Kocadağlı T, Göncüoğlu N, Mogol BA: Model studies on the role of 5-hydroxymethyl-2-furfural in acrylamide formation from asparagine. *Food Chemistry*, 132:168–174, 2012.
- Gökmen V, Morales FJ, Ataç B, Serpen A, Arribas-Lorenzo G: Multiple-stage extraction strategy for the determination of acrylamide in foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22:142–147, 2009.
- Gökmen V, Şenyuva HZ, Acar J, Sarıoğlu K: Determination of acrylamide in potato chips and crisps by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1088:193–199, 2005.
- Gökmen V, Şenyuva HZ: Improved Method for the Determination of Hydroxymethylfurfural in Baby Foods Using Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54:2845-2849, 2006.a.
- Gökmen V, Şenyuva HZ: Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. *Food Chemistry*, 99:238–243, 2006.b.
- Gökmen V: Analysis of HMF by HPLC. *COST Action 927 Training School: Building Skills on the Analysis of Thermal Process Contaminants in Foods*, Ankara, 22-26 October 2007.
- Grigoras GC, Destandau E, Fougère L, Elfakir C: Evaluation of apple pomace extracts as a source of bioactive compounds. *Industrial crops and products*, 49:794-804, 2013.
- Gui Y, Ryu GH: Effects of extrusion cooking on physicochemical properties of white and red ginseng (powder). *Journal of Ginseng Research*, 38(2):146–153, 2014.
- Gullón B, Falaqué E, Alonso JL, Parajó JC: Evaluation of apple pomace as a raw material for alternative applications in food industries. *Food Technology and Biotechnology*, 45(4):426–433, 2007.
- Gupta M, Bawa AS, Semwal AD: Effect of barley flour on development of rice-based extruded snacks. *Cereal Chemistry*, 85(2):115-122, 2008.
- Gutkoski LC, El-Dash AA: Effect of extrusion process variables on physical and chemical properties of extruded oat products. *Plant Foods for Human Nutrition*, 54:315-325, 1999.
- Guy R: *Extrusion cooking: Technologies and applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2001.

- Guzman LB, Lee TC, Chichester CO: Lipid binding during extrusion cooking. U *Food Extrusion Science and Technology* (Kokini JL, Ho C, Karwe MV, ur.). Marcel Dekker, Inc., New York, 427-436, 1992.
- Guzman-Tello R, Cheftel JC: Colour loss during extrusion cooking of beta-carotene-wheat flour mixes as an indicator of the intensity of thermal and oxidative processing. *International Journal of Food Science & Technology*, 25:420-434, 1990.
- Hagenimana A, Ding X, Fang T: Evaluation of rice flour modified by extrusion cooking. *Journal of Cereal Science*, 43(1):38-46, 2006.
- Harper JM: *Extrusion of Foods*. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1981.
- Hayakawa I: *Food Processing by Ultra Pressure Twin Screw Extrusion*. Technomic Publ. Co., Lancaster, 1992.
- Hedegaard RV, Granby K, Frandsen H, Thygesen J, Skibsted LH: Acrylamide in bread. Effect of prooxidants and antioxidants. *European Food Research and Technology*, 227:519-525, 2008.
- Huber GR: Twin-Screw Extruders. U *Extruders in Food Applications* (Riaz MN, ur.). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Philadelphia, 81-114, 2000.
- Husøy T, Haugen M, Murkovic M, Jöbstl D, Stølen LH, Bjellaas T, Rønningborg C, Glatt H, Alexander J: Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 46:3697–3702, 2008.
- Ilo S, Berghofer E: Kinetics of colour changes during extrusion cooking of maize grits. *Journal of Food Engineering* 39:73-80, 1999.
- International Agency for Research on Cancer (IARC): Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Acrylamide. Lyon, 60:389–433, 1994.
- International Standard Organisation: *Animal feeding stuffs – Determination of crude ash*. ISO 5984:2002.
- International Standard Organisation: *Animal feeding stuffs – Determination of nitrogen content and calculation of crude protein content – Part 2: Block digestion/steam distillation method*. ISO 5983-2:2005.
- International Standard Organisation: *Animal feeding stuffs – Determination of fat content*. ISO 6492:1999.
- International Standard Organisation: *Maize – Determination of moisture content (on milled grains and on whole grains)*. ISO 6540:1980.
- International Standard Organisation: *Sensory analysis – Guidelines for the use of quantitative response scales*. ISO 4121:2003.
- Izydorczyk M, Cui SW, Wang Q: Polysaccharide Gums: Structures, Functional Properties, and Applications. U *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications* (Cui SW, ur.). CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 353-412, 2005.

- Janzowski C, Glaab V, Samimi E, Schlatter J, Eisenbrand G: 5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. *Food and Chemical Toxicology*, 38:801-809, 2000.
- Jin Z, Hsieh F, Huff HE: Extrusion cooking of corn meal with soy fiber, salt, and sugar. *Cereal Chemistry*, 71:227-234, 1994.
- Jing Y, Chi YJ: Effects of twin screw extrusion on soluble dietary fibre and physicochemical properties of soybean residue. *Food Chemistry*, 138:884-889, 2013.
- Jozinović A, Šubarić D, Ačkar Đ, Babić J, Klarić I: Influence of buckwheat and chestnut flour addition on properties of corn extrudates. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 4(1):26-33, 2012.a.
- 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(2):95-101, 2012.b.
- Jozinović A, Šubarić D, Ačkar Đ, Miličević B, Babić J, Jašić M, Valek Lendić K: Food industry by-products as raw materials in functional food production. *Hrana u zdravlju i bolesti, znanstveno-stručni časopis za nutricionizam i dijetetiku*, 3(1):22-30, 2014.
- Jozinović A: Utjecaj ekstruzije na svojstva smjesa kukuruzne krupice s heljdinim i kestenovim brašnom. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Jukić M, Ugarčić-Hardi Ž, Koceva-Komlenić D: Colour changes of pasta produced with different supplements during drying and cooking. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 103:159-163, 2007.
- Jung MY, Choi DS, Ju JW: A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in French fries. *Journal of Food Science*, 68:1287-1290, 2003.
- Kapanidis AN, Lee TC: Novel method for the production of color-compatible ferrous sulfate-fortified simulated rice through extrusion. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 44:522-525, 1996.
- Karkle EL, Alavi S, Dogan H: Cellular architecture and its relationship with mechanical properties in expanded extrudates containing apple pomace. *Food Research International*, 46:10-21, 2012.
- Killeit U: Vitamin retention in extrusion cooking. *Food Chemistry*, 49:149-155, 1994.
- Kokini JL, Ho CT, Karwe MV: *Food Extrusion Science and Technology*. Marcel Dekker, New York, 1992.
- Kollengode ANR, Hanna MA: Cyclodextrin complexed flavors retention in extruded starches. *Journal of Food Science*, 62:1057-1060, 1997.a.
- Kollengode ANR, Hanna MA: Flavor retention in pregelatinized and internally flavored starch extrudates. *Cereal Chemistry*, 74:396-399, 1997.b.
- Korus J, Gumul D, Czechowska K: Effect of Extrusion on the Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Dry Beans of *Phaseolus vulgaris* L. *Food Technology and Biotechnology*, 45(2):139-146, 2007.

- Kroh LW: Caramelization in food and beverages. *Food Chemistry*, 51:373–379, 1994.
- Ktenioudaki A, Crofton E, Scannell AGM, Hannon JA, Kilcawley KN, Gallagher E: Sensory properties and aromatic composition of baked snacks containing brewer's spent grain. *Journal of Cereal Science*, 57(3):384–390, 2013.a.
- Ktenioudaki A, O'Shea N, Gallagher E: Rheological properties of wheat dough supplemented with functional by-products of food processing: Brewer's spent grain and apple pomace. *Journal of Food Engineering*, 116:362–368, 2013.b.
- Kumar N, Sarkar BC, Sharma HK: Development and characterization of extruded product of carrot pomace, rice flour and pulse powder. *African Journal of Food Science*, 4(11):703 - 717, 2010.
- Larrea MA, Chang YK, Martinez-Bustos F: Some functional properties of extruded orange pulp and its effect on the quality of cookies. *LWT - Food Science and Technology*, 38:213–220, 2005.
- Lazou A, Krokida M: Functional properties of corn and corn–lentil extrudates. *Food Research International*, 43: 609–616, 2010.a.
- Lazou A, Krokida M: Structural and textural characterization of corn–lentil extruded snacks. *Journal of Food Engineering*, 100: 392–408, 2010.b.
- Lee KM, Bean SR, Alavi S, Herrman TJ, Waniska RD: Physical and Biochemical Properties of Maize Hardness and Extrudates of Selected Hybrids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54:4260-4269, 2006.
- Lee MR, Chang LY, Dou J: Determination of acrylamide in food by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–positive chemical ionization tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 582:19–23, 2007.
- Limsangouan N, Takenaka M, Sotome I, Nanayama K, Charunuch C, Isobe S: Functional Properties of Cereal and Legume Based Extruded Snack Foods Fortified with By-Products from Herbs and Vegetables. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 44:271 – 279, 2010.
- Liu Y, Hsieh F, Heymann H, Huff HE: Effect of process conditions on the Physical and sensory properties of extruded oat-corn puff. *Journal of Food Science*, 65(7):1253-1259, 2000.
- Lopes da Silva JA, Rao MA: Pectins: Structure, Functionality, and Uses. U *Food Polysaccharides and Their Applications* (Stephen AM, Phillips GO, Williams PA, ur.). CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 353-412, 2006.
- Lovrić T: Ekstruzija (Ekstruzijsko kuhanje). U *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva* (Lovrić T, ur.). Hinus, Zagreb, 287-299, 2003.
- Lue S, Hsieh F, Huff HE: Extrusion Cooking of Corn Meal and Sugar Beet Fiber: Effects on Expansion Properties, Starch Gelatinization, and Dietary Fiber Content. *Cereal Chemistry*, 68(3):227-234, 1991.
- Lusas EW, Rooney LW: *Snack Foods Processing*. CRC Press, Boca Raton, 2001.
- Maga JA, Kim, CH: Co-Extrusion of Rice Flour with Dried Fruits and Fruit Juice Concentrates. *LWT - Food Science and Technology*, 22(4):182-187, 1989.

- Mahungu SM, Diaz-Mercado S, Li J, Schwenk M, Singleraty K, Faller J: Stability of isoflavones during extrusion processing of corn/soy mixture. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47:279-284, 1999.
- Makowska A, Mildner-Szkudlarz S, Obuchowski W: Effect of brewers spent grain addition on properties of corn extrudates with an increased dietary fibre content. *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, 63:19-24, 2013.
- Martín-Cabrejas MA, Jaime L, Karanja C, Downie AJ, Parker ML, Lopez-Andreu FJ, Maina G, Esteban RM, Smith AC, Waldron KW: Modifications to physicochemical and nutritional properties of hard-to-cook beans (*Phaseolus vulgaris* L.) by extrusion cooking. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47:1174-1182, 1999.
- Martínez MM, Rosell CM, Gómez M: Modification of wheat flour functionality and digestibility through different extrusion conditions. *Journal of Food Engineering*, 143:74–79, 2014.
- Martínez-Bustos F, Chang YK, Bannwart AC, Rodríguez ME, Guedes PA, Gaiotti ER: Effects of calcium hydroxide and processing conditions on corn meal extrudates. *Cereal Chemistry*, 75:796-801, 1998.
- Masatcioglu MT, Gökmen V, Ng PKW, Köksel H: Effects of formulation, extrusion cooking conditions, and CO₂ injection on the formation of acrylamide in corn extrudates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94:2562-2568, 2014.
- Masoodi FA, Bhavana S, Chauhan GS: Use of apple pomace as a source of dietary fiber in cakes. *Plant Foods for Human Nutrition*, 57:121–128, 2002.
- Mata YN, Blázquez ML, Ballester A, González F, Muñoz JA: Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3):289–301, 2009.
- McCarthy AL, O’Callaghan YC, Connolly A, Piggott CO, FitzGerald RJ, O’Brien NM: Phenolic extracts of brewers’ spent grain (BSG) as functional ingredients – Assessment of their DNA protective effect against oxidant-induced DNA single strand breaks in U937 cells. *Food Chemistry*, 134(2):641–646, 2012.
- Méndez-Albores A, Veles-Medina J, Urbina-Álvarez E: Effect of citric acid on aflatoxin degradation and on functional and textural properties of extruded sorghum. *Animal Feed Science and Technology*, 150:316–329, 2009.
- Meneses NGT, Martins S, Teixeira JA, Mussatto SI: Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer’s spent grains. *Separation and Purification Technology*, 108:152–158, 2013.
- Meng X, Threinen D, Hansen M, Driedger D: Effects of extrusion conditions on system parameters and physical properties of a chickpea flour – based snack. *Food Research International*, 43:650–658, 2010.
- Mercier C, Linko P, Harper JM: *Extrusion Cooking*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN., 1989.
- Meuser F, van Lengerich B: Systems analytical model for the extrusion of starches. U *Thermal Processing and Quality of Foods* (Zeuthen P, Cheftel JC, Eriksson C, Jul M, Leniger H, Linko P, Varela G, Vos G, ur.). Elsevier Applied Science, London, 175-179, 1984.

- Milán-Carrillo J, Reyes-Moreno C, Armienta-Rodelo E, Carábez-Trejo A, Mora-Escobedo R: Physicochemical and Nutritional Characteristics of Extruded Flours from Fresh and Hardened chickpeas (*Cicer arietinum* L). *LWT - Food Science and Technology*, 33:117-123, 2000.
- Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi RH: *Pravilnik o prehranbenim i zdravstvenim tvrdnjama*. Narodne novine 84/10, 2010.
- Molinié A, Faucet V, Castegnaro M, Pfohl-Leszkowicz A: Analysis of some breakfast cereals on the French market for their contents of ochratoxin A, citrinin and fumonisin B1: development of a method for simultaneous extraction of ochratoxin A and citrinin. *Food Chemistry*, 92:391–400, 2005.
- Morales F, Capuano E, Fogliano V: Mitigation Strategies to Reduce Acrylamide Formation in Fried Potato Products. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1126:89-100, 2008.
- Moraru CI, Kokini JL: Nucleation and expansion during extrusion and microwave heating of cereal foods. *Food Science and Food Safety*, 2:147-165, 2003.
- Moreira MM, Morais S, Carvalho DO, Barros AA, Delerue-Matos C, Guido LF: Brewer's spent grain from different types of malt: Evaluation of the antioxidant activity and identification of the major phenolic compounds. *Food Research International*, 54(1):382–388, 2013.
- Móscicki L, Wójtowicz A: Raw Materials in the Production of Extrudates. U *Extrusion - Cooking Techniques: Applications, Theory and Sustainability* (Móscicki L, ur.). WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 45-63, 2011.
- Móscicki L: *Extrusion - Cooking Techniques: Applications, Theory and Sustainability*. WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- Mottram DS, Wedzicha BL, Dodson AT: Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*, 419:448–449, 2002.
- Mulla MZ, Bharadway VR, Annapure US, Singhal RS: Effect of formulation and processing parameters on acrylamide formation: A case study on extrusion of blends of potato flour and semolina. *LWT - Food Science and Technology*, 44 (7):1643–1648, 2011.
- Murekatete N, Fei HY, Claver IP: Characterization of Ready-to-Eat Composite Porridge Flours Made by Soy-Maize-Sorghum-Wheat Extrusion Cooking Process. *Pakistan Journal of Nutrition*, 9(2):171-178, 2010.
- Mussatto SI, Dragone G, Roberto IC: Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43:1–14, 2006.
- Nascimento EMDGC, Carvalho CWP, Takeiti CY, Freitas DDGC, Ascheri JLR: Use of sesame oil cake (*Sesamum indicum* L.) on corn expanded extrudates. *Food Research International*, 45:434–443, 2012.
- Nawirska A, Kwaśniewska M: Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. *Food Chemistry*, 91:221–225, 2005.
- Nwabueze TU: Effect of process variables on trypsin inhibitor activity (TIA), phytic acid and tannin content of extruded African breadfruit–corn–soy mixtures: A response surface analysis. *LWT - Food Science and Technology*, 40:21–29, 2007.

- Obradović V: Utjecaj temperature i dodataka na fizikalna, kemijska i senzorska svojstva kukuruznih ekstrudata. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
- O'Connor C: *Extrusion Technology for the Food Industry*. Elsevier Applied Science, London, 1987.
- Ohishi A, Watanabe K, Urushibata M, Utsuno K, Ikuta K, Sugimoto K, Harada H: Detection of soybean antigenicity and reduction by twin-screw extrusion. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71:1391-1396, 1994.
- Ondo SE, Singkhornart S, Ryu GH: Effects of die temperature, alkalized cocoa powder content and CO₂ gas injection on physical properties of extruded cornmeal. *Journal of Food Engineering*, 117:173–182, 2013.
- Oracz J, Nebesny E, Żyżelewicz D: New trends in quantification of acrylamide in food products. *Talanta*, 86:23–34, 2011.
- O'Shea N, Arendt EK, Gallagher E: Dietary fibre and phytochemical characteristics of fruit and vegetable by-products and their recent applications as novel ingredients in food products. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16:1–10, 2012.
- Özboy Ö, Köksel H: Effects of sugar beet fiber on spaghetti quality. *Zuckerindustrie*, 125:248–250, 2000.
- Özer EA, Herken EN, Güzel S, Ainsworth P, İbanoğlu Ş: Effect of extrusion process on the antioxidant activity and total phenolics in a nutritious snack food. *International Journal of Food Science and Technology*, 41:289-293, 2006.
- Paradiso VM, Summo C, Pasqualone A, Caponio A: Evaluation of different natural antioxidants as affecting volatile lipid oxidation products related to off-flavours in corn flakes. *Food Chemistry*, 113:543–549, 2009.
- Pastor-Cavada E, Drago SR, González RJ, Juan R, Pastor JE, Alaiz M, Vioque J: Effects of the addition of wild legumes (*Lathyrus annuus* and *Lathyrus clymenum*) on the physical and nutritional properties of extruded products based on whole corn and brown rice. *Food Chemistry*, 128:961-967, 2011.
- Paula AM, Conti-Silva AC: Texture profile and correlation between sensory and instrumental analyses on extruded snacks. *Journal of Food Engineering*, 121:9-14, 2014.
- Pedreschi F, Kaack K, Granby K, Troncoso E: Acrylamide reduction under different pre-treatments in French fries. *Journal of Food Engineering*, 79:1287–1294, 2007.
- Pedreschi F, Kaack K, Granby K: Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying. *LWT - Food Science and Technology*, 37:679–685, 2004.
- Pedreschi F, Kaack K, Granby K: The effect of asparaginase on acrylamide formation in French fries. *Food Chemistry*, 109:386–392, 2008.
- Pérez-Navarrete C, González R, Chel-Guerrero L, Betancur-Ancona D: Effect of extrusion on nutritional quality of maize and Lima bean flour blends. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(14):2477–2484, 2006.
- Pittet A, Périsset A, Oberson JM: Trace level determination of acrylamide in cereal-based foods by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1035:123–130, 2004.

- Plunkett A, Ainsworth P: The influence of barrel temperature and screw speed on the retention of L-ascorbic acid in an extruded rice based snack product. *Journal of Food Engineering*, 78:1127–1133, 2007.
- Politz ML, Timpa JD, Wasserman BP: Quantitative measurement of extrusion-induced starch fragmentation products in maize flour using nonaqueous automated gel-permeation chromatography. *Cereal Chemistry*, 71:532-536, 1994.
- Potter R, Stojceska V, Plunkett A: The use of fruit powders in extruded snacks suitable for children's diets. *LWT - Food Science and Technology*, 51:537-544, 2013.
- Prior RL, Wu X, Schaich K: Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53:4290-4302, 2005.
- Rada-Mendoza M, Olano A, Villamiel M: Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and in fruit-based infant foods. *Food Chemistry*, 79:513–516, 2002.
- Ramírez-Jiménez A, García-Villanova B, Guerra-Hernández E: Hydroxymethylfurfural and methylfurfural content of selected bakery products. *Food Research International*, 33:833-838, 2000.
- Rayas-Duarte P, Majewska K, Doetkott C: Effect of Extrusion Process Parameters on the Quality of Buckwheat Flour Mixes. *Cereal Chemistry*, 75(3):338-345, 1998.
- Riaz MN: Introduction to Extruders and Their Principles. U *Extruders in Food Applications* (Riaz MN, ur.). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Philadelphia, 1-24, 2000.
- Riaz NM, Asif M, Ali R: Stability of vitamins during extrusion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49:361-368, 2009.
- Riaz NM: *Extruders and Expanders in Pet Food, Aquatic and Livestock Feeds*. Clenze, Germany, 2007.
- Riha WE, Ho CT: Flavor generation during extrusion cooking. U *Process-Induced Chemical Changes in Food* (Shahidi F, Ho CT, van Chuyen N, ur.). Springer, New York, 297-306, 1998.
- Robin F, Dattinger S, Boire A, Forny L, Horvat M, Schuchmann HP, Palzer S: Elastic properties of extruded starchy melts containing wheat bran using on-line rheology and dynamic mechanical thermal analysis. *Journal of Food Engineering*, 109:414-423, 2012.
- Rokey GJ: Single-Screw Extruders. U *Extruders in Food Applications* (Riaz MN, ur.). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Philadelphia, 25-50, 2000.
- Rossen JL, Miller RC: Food extrusion. *Food Technology*, 27:46-53, 1973.
- Rouilly A, Geneau-Sbartai C, Rigal L: Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers. *Bioresource Technology*, 100:3076–3081, 2009.
- Royer G, Madieta E, Symoneaux R, Jourjon F: Preliminary study of the production of apple pomace and quince jelly. *LWT - Food Science and Technology*, 9(9):1022–1025, 2006.

- Rufián-Henares JA, Arribas-Lorenzo G, Morales FJ: Acrylamide content of selected Spanish foods: survey of biscuits and bread derivatives. *Food Additives and Contaminants*, 24:343–350, 2007.
- Rufián-Henares JA, Delgado-Andrade C, Morales FJ: Non-enzymatic browning: The case of the Maillard reaction. U *Assessing the Generation and Bioactivity of neoformed Compounds in Thermally treated Foods* (Delgado-Andrade C, Rufián-Henares JA, ur.). Editorial Atrio, S.L., Granada, 9-32, 2009.
- Rufián-Henares JA, Delgado-Andrade C, Morales FJ: Relationship between acrylamide and thermal-processing indexes in commercial breakfast cereals: a survey of Spanish breakfast cereals. *Molecular Nutrition & Food Research*, 50:756–762, 2006.
- Rufián-Henares JA, García-Villanova B, Guerra-Hernández E: Determination of furfural compounds in enteral formula. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 24:3049–3061, 2001.
- Rufián-Henares JA, Morales FJ: Determination of acrylamide in potato chips by a reversed-phase LC–MS method based on a stable isotope dilution assay. *Food Chemistry*, 97:555–562, 2006.
- Russo MV, Avino P, Centola A, Notardonato I, Cinelli G: Rapid and simple determination of acrylamide in conventional cereal-based foods and potato chips through conversion to 3-[bis(trifluoroethanoyl)amino]-3-oxopropyl trifluoroacetate by gas chromatography coupled with electron capture and ion trap mass spectrometry detectors. *Food Chemistry*, 146:204–211, 2014.
- Sacchetti G, Pinnavaia GG, Guidolin E, Dalla Rosa M: Effects of extrusion temperature and feed composition on the functional, physical and sensory properties of chestnut and rice flour-based snack-like products. *Food Research International*, 37(5):527-534, 2004.
- Saeleaw M, Dürschmid K, Schleining G: The effect of extrusion conditions on mechanical-sound and sensory evaluation of rye expanded snack. *Journal of Food Engineering*, 110:532–540, 2012.
- Sampson DJ: Evaluation of quality of apple slices during convection drying using real-time image analysis. *Magister thesis*, Dalhousie University Halifax, Nova Scotia, 2011.
- Sarawong C, Schoenlechner R, Sekiguchi K, Berghofer E, Ng PKW: Effect of extrusion cooking on the physicochemical properties, resistant starch, phenolic content and antioxidant capacities of green banana flour. *Food Chemistry*, 143:33-39, 2014.
- Schieber A, Hilt P, Berardini N, Carle R: Recovery of Pectin and Polyphenolics from Apple Pomace and Mango Peels. U *Total food 2004, exploiting coproducts minimising waste* (Waldron K, Faulds C, Smith A, ur.). Institute of Food Research, Norwich, 144–149, 2004.
- Schieber A, Keller P, Carle R: Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 910:265–273, 2001.a.
- Schieber A, Stintzing FC, Carle R: By-products of plant food processing as a source of functional compounds — Recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 12:401–413, 2001.b.

- Semwal AD, Sharma GK, Arya SS: Factors influencing lipid autoxidation in dehydrated precooked rice and Bengalgram dahl. *Journal of Food Science and Technology*, 31:293-297, 1994.
- Şensoy İ, Rosen TR, Ho CT, Karwe VK: Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 99:388–393, 2006.
- Serpen A, Gökmen V, Mogol BA: Effects of different grain mixtures on Maillard reaction products and total antioxidant capacities of breads. *Journal of Food Composition and Analysis*, 26:160–168, 2012.
- Shaikh MB, Tarade KM, Bharadwaj VR, Annapure US, Singhal RS: Effect of an alkaline salt (*papad khar*) and its substitute (2:1 sodium carbonate:sodium bicarbonate) on acrylamide formation in *papads*. *Food Chemistry*, 113:1165–1168, 2009.
- Sharma A, Yadav BS, Ritika A: Resistant starch: physiological roles and food applications. *Food Reviews International*, 24:193-234, 2008.
- Sharma P, Gujral HS, Singh B: Antioxidant activity of barley as affected by extrusion cooking. *Food Chemistry*, 131:1406-1413, 2012.
- Shih MC, Kuo CC, Chiang W: Effects of drying and extrusion on colour, chemical composition, antioxidant activities and mitogenic response of spleen lymphocytes of sweet potatoes. *Food Chemistry*, 117:114–121, 2009.
- Shrestha AK, Arcot J, Yuliani S: Susceptibility of 5-methyltetrahydrofolic acid to heat and microencapsulation to enhance its stability during extrusion processing. *Food Chemistry*, 130:291–298, 2012.
- Singh B, Sekhon KS, Singh N: Effects of moisture, temperature and level of pea grits on extrusion behaviour and product characteristics of rice. *Food Chemistry*, 100:198-202, 2007.
- Singh J, Dartois A, Kaur L: Starch digestibility in food matrix: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 21:168-180, 2010.
- Singh N, Kaur A, Shevkani K: Maize: Grain Structure, Composition, Milling, and Starch Characteristics. U *Maize: Nutrition Dynamics and Novel Uses* (Chaudhary DP, Kumar S, Langyan S, ur.). Springer, New Delhi, 65-76, 2014.
- Singkhornart S, Edou-Ondo S, Ryu GH: Influence of germination and extrusion with CO₂ injection on physicochemical properties of wheat extrudates. *Food Chemistry*, 143:122–131, 2014.
- Sobota A, Sykut-Domańska E, Rzedzicki Z: Effect of extrusion-cooking process on the chemical composition of corn-wheat extrudates, with particular emphasis on dietary fibre fractions. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 60(3):251-259, 2010.
- Solina M, Baumgartner P, Johnson RL, Whitfield FB: Volatile aroma components of soy protein isolate and acid-hydrolysed vegetable protein. *Food Chemistry*, 90:861–873, 2005.
- Solina M, Johnson RL, Whitfield FB: Effects of soy protein isolate, acid-hydrolysed vegetable protein and glucose on the volatile components of extruded wheat starch. *Food Chemistry*, 104:1522–1538, 2007.

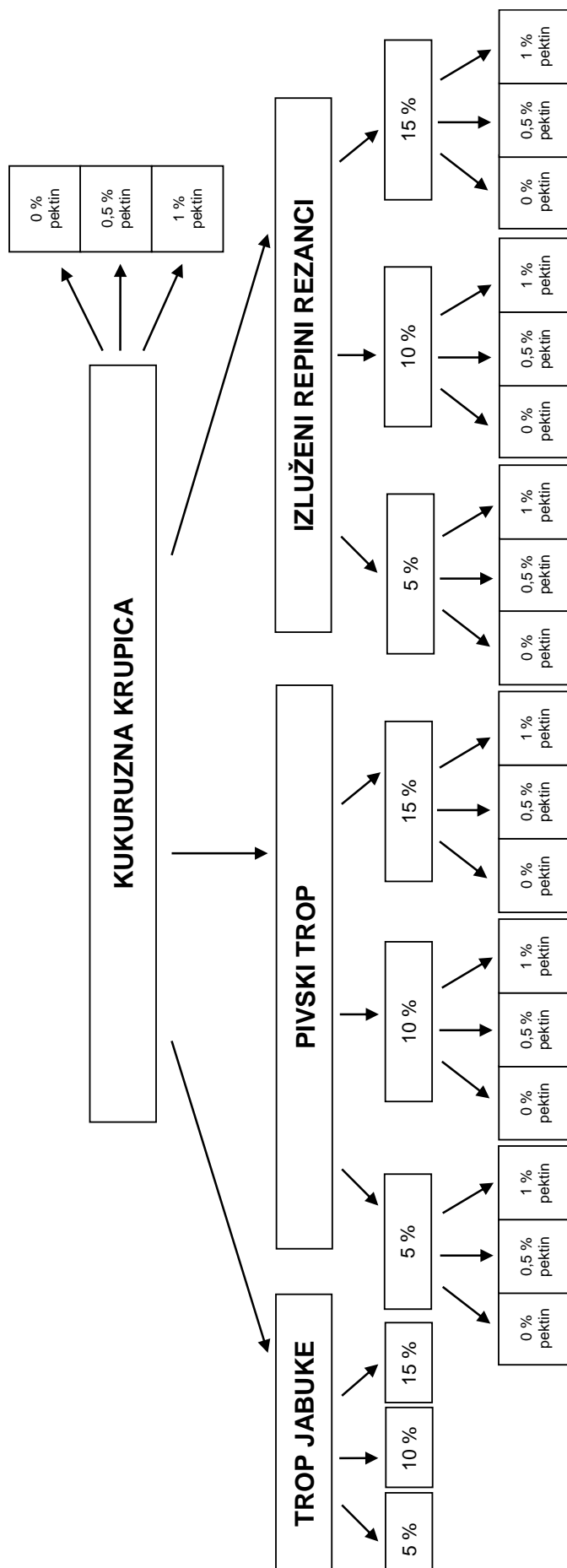
- Spano N, Casula L, Panzanelli A, Pilo MI, Piu PC, Scanu R, Tapparo A, Sanna G: An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey: The case of strawberry tree honey. *Talanta*, 68:1390–1395, 2006.
- Stadler RH, Blank I, Varga N, Robert F, Hau J, Guy PA: Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature*, 419:449–450, 2002.
- Stojceska V, Ainsworth P, Plunkett A, İbanoğlu E, İbanoğlu Ş: Cauliflower by-products as a new source of dietary fibre, antioxidants and proteins in cereal based ready-to-eat expanded snacks. *Journal of Food Engineering*, 87:554–563, 2008.a.
- Stojceska V, Ainsworth P, Plunkett A, İbanoğlu Ş: The advantage of using extrusion processing for increasing dietary fibre level in gluten-free products. *Food Chemistry*, 121:156-164, 2010.
- Stojceska V, Ainsworth P, Plunkett A, İbanoğlu Ş: The effect of extrusion cooking using different water feed rates on the quality of ready-to-eat snacks made from food by-products. *Food Chemistry*, 114:226–232, 2009.
- Stojceska V, Ainsworth P, Plunkett A, İbanoğlu Ş: The recycling of brewers processing by-product into ready-to-eat snacks using extrusion technology. *Journal of Cereal Science*, 47:469-479, 2008.b.
- Stojceska V, Ainsworth P: The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads. *Food Chemistry*, 110(4):865–872, 2008.
- Sudha ML, Baskaran V, Leelavathi K: Apple pomace as a source of dietary fiber and polyphenols and its effect on the rheological characteristics and cake making. *Food Chemistry*, 104(2):686-692, 2007.
- Swedish National Food Administration (SNFA): *Information about acrylamide in food*, 24 April 2002.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Modificiranje škroba radi proširenja primjene. *Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi*, 1: 247-258, 2012.
- Tareke E, Rydberg P, Karlsson S, Eriksson M, Törnqvist M: Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:4998–5006, 2002.
- Teixidó E, Moyano E, Javier Santos F, Teresa Galceran M: Liquid chromatography multi-stage mass spectrometry for the analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods. *Journal of Chromatography A*, 1185:102–108, 2008.
- Teixidó E, Núñez O, Javier Santos F, Teresa Galceran M: 5-Hydroxymethylfurfural content in foodstuffs determined by micellar electrokinetic chromatography. *Food Chemistry*, 126:1902–1908, 2011.
- Teixidó E, Santos FJ, Puignou L, Galceran MT: Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1135:85–90, 2006.
- Ummadi P, Chenoweth WL, Ng. PKW: Changes in solubility and distribution of semolina proteins due to extrusion processing. *Cereal Chemistry*, 72:564-567, 1995.

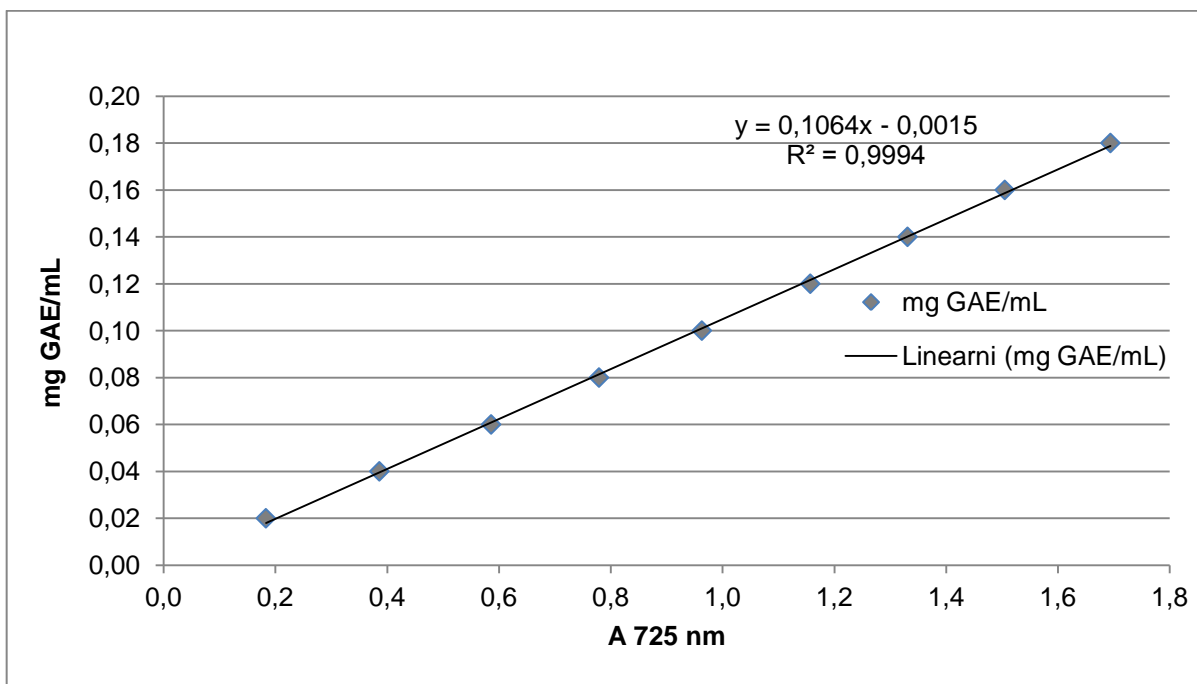
- Unlu E, Faller JF: Formation of resistant starch by a twin-screw extruder. *Cereal Chemistry*, 75:346-350, 1998.
- Upadhyay A, Sharma HK, Sarkar BC: Optimization of carrot pomace powder incorporation on extruded product quality by response surface methodology. *Journal of Food Quality*, 33(3):350–369, 2010.
- Van den Hout R, Jonkers J, Van Vliet T, Zuilichem DJ, Van 'T Riet K: Influence of extrusion shear forces on the inactivation of trypsin inhibitors in soy flour. *Food and Bioprocess Processing*, 76(3):155-161, 1998.
- Van Der Fels-Klerx HJ, Capuano E, Nguyen HT, Mogol BA, Kocadağlı T, Göncüoğlu Taş N, Hamzalıoğlu A, Van Boekel MAJS, Gökmen V: Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during baking of biscuits: NaCl and temperature–time profile effects and kinetics. *Food Research International*, 57:210–217, 2014.
- Vasanthan T, Gaosong J, Yeung J, Li J: Dietary fiber profile of barley flour as affected by extrusion cooking. *Food Chemistry*, 77:35-40, 2002.
- Veronica AO, Olusola OO, Adebawale EA: Qualities of extruded puffed snacks from maize/soybean mixture. *Journal of Food Processing Engineering*, 29:149-161, 2006.
- Vorlová L, Borkovcová I, Kalábová K, Večerek V: Hydroxymethylfurfural contents in foodstuffs determined by HPLC method. *Journal of Food and Nutrition Research*, 45:34-38, 2006.
- 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.
- Wang WM, Klopfenstein CF, Ponte JG: Effects of twin-screw extrusion on the physical properties of dietary fibre and other components of whole wheat and wheat bran and on the baking quality of the wheat bran. *Cereal Chemistry*, 70:707-711, 1993.
- Wang YY, Ryu GH: Physical properties of extruded corn grits with corn fibre by CO₂ injection extrusion. *Journal of Food Engineering*, 116:14–20, 2013.a.
- Wang YY, Ryu GH: Physicochemical and antioxidant properties of extruded corn grits with corn fiber by CO₂ injection extrusion process. *Journal of Cereal Science*, 58(1):110-116, 2013.b.
- Wenzl T, Karasek L, Rosen J, Hellenaes KE, Crews C, Castle L, Anklam E: Collaborative trial validation study of two methods, one based on high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry and on gas chromatography–mass spectrometry for the determination of acrylamide in bakery and potato products. *Journal of Chromatography A*, 1132:211–218, 2006.
- Wolf B: Polysaccharide functionality through extrusion processing. *Current opinion in Colloid & Interface Science*, 15:50-54, 2010.
- Yağcı S, Göğüş F: Effect of incorporation of various food by-products on some nutritional properties of rice-based extruded foods. *Food Science and Technology International*, 15(6):571-581, 2010.

- Yağcı S, Göğüş F: Response surface methodology for evaluation of physical and functional properties of extruded snack foods developed from food-by-products. *Journal of Food Engineering*, 86(1):122-132, 2008.
- Yanniotis S, Petraki A, Soumpasi E: Effect of pectin and wheat fibers on quality attributes of extruded cornstarch. *Journal of Food Engineering*, 80:594–599, 2007.
- Yapo BM, Robert C, Etienne I, Wathelet B, Paquot M: Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food Chemistry*, 100(4):1356–1364, 2007.
- Yaylayan VA, Wnorowski A, Locas CP: Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:1753–1757, 2003.
- Yuliani S, Torley PJ, D'Arcy B, Nicholson T, Bhandari B: Extrusion of mixtures of starch and D-limonene encapsulated with β -cyclodextrin: Flavour retention and physical properties. *Food Research International*, 39:318–331, 2006.
- Zheng Y, Lee C, Yu C, Cheng YS, Zhang R, Jenkins BM, VanderGheynst JS: Dilute acid pretreatment and fermentation of sugar beet pulp to ethanol. *Applied Energy*, 105:1–7, 2013.
- Zheng Y, Yu C, Cheng YS, Lee C, Simmons CW, Dooley TM, Zhang R, Jenkins BM, VanderGheynst JS: Integrating sugar beet pulp storage, hydrolysis and fermentation for fuel ethanol production. *Applied Energy*, 93:168–175, 2012.
- Zhu LJ, Shukri R, de Mesa-Stonestreet NJ, Alavi S, Dogan H, Shi YC: Mechanical and microstructural properties of soy protein-high amylase corn starch extrudates in relation to physicochemical changes of starch during extrusion: *Journal of Food Engineering*, 100:232-238, 2010.
- Zielinski H, Kozłowska H, Lewczuk B: Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2:159-169, 2001.
- Zyzak DV, Sanders RA, Stojanovic M, Tallmadge DH, Eberhart BL, Ewald DK, Gruber DC, Morsch TR, Strothers MA, Rizzi GP, Villagran MD: Acrylamide formation in heated foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:4782–4787, 2003.
- Žilić S, Mogol BA, Akıllıoğlu G, Serpen A, Babić M, Gökmen V: Effects of infrared heating on phenolic compounds and Maillard reaction products in maize flour. *Journal of Cereal Science*, 58:1-7, 2013.

8. PRILOZI

Prilog 1 Shematski prikaz pripreme zamjesa za ekstruziju



Prilog 2 Kalibracijska krivulja galne kiseline, korištena za izračun udjela ukupnih polifenola

Prilog 3 Primjer ocjenjivačkog listića za senzorsku ocjenu ekstrudata**OCJENJIVAČKI LIST**

Vrsta proizvoda: snack proizvodi (flips, preliveeni flips, pahuljice od žitarica)

Ocjenjivač: _____

ČIMBENICI KAKVOĆE PROIZVODA	OCJENA (BODOVI)	ČIMBENIK ZNAČAJA	PONDERIRANI BODOVI
1. Vanjski izgled (ujednačenost, rastresitost, boja)		0,8	
2. Struktura, poroznost, prhkost		1,0	
3. Konzistencija (žvakanje)		0,8	
4. Miris		0,6	
5. Okus		0,8	

UKUPNO BODOVA:	
PROCJENA KAKVOĆE: $\frac{\sum(P.B.)}{\sum(\check{C}.Z.)}$	

Napomena ocjenjivača:

Potpis ocjenjivača:
