

# Utjecaj acetiliranja i dodataka na reološka i termofizikalna svojstva škroba kukuruza i tapioke

---

**Babić, Jurislav**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2007**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:839622>

*Rights / Prava:* [Attribution-NonCommercial 4.0 International / Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-22**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE J.J. STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Jurislav Babić, dipl. ing.**

**UTJECAJ ACETILIRANJA I DODATAKA NA REOLOŠKA I  
TERMOFIZIKALNA SVOJSTVA ŠKROBA KUKURUZA I TAPIOKE**

**DOKTORSKI RAD**

**Osijek, siječanj 2007.**

**UDK:** 66.091.4: 664.25+664.27  
**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija  
**Institucija u kojoj je rad izrađen:** Prehrambena-tehnološki fakultet Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku

**Voditelj:** dr. sc. Drago Šubarić, red. prof.

**Broj stranica:** 163

**Broj slika:** 79

**Broj tablica:** 41

**Broj literaturnih referenci:** 172

**Datum obrane:** 19. 01. 2007.

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. dr. sc. Vlasta Piližota, akademkinja - predsjednik
2. dr. sc. Drago Šubarić, red. prof. - član-voditelj
3. dr. sc. Tomislav Lovrić, prof. emer. - član
4. dr. sc. Žaneta Ugarčić-Hardi, red. prof. - zamjena člana

**Rad je pohranjen u:**

Knjižnici Prehrambena-tehnološkog fakulteta Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku, Kuhačeva 18,

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb,

Sveučilištu u Rijeci, Riječke revolucije 7,

Sveučilištu u Splitu, Livanjska 5

Sveučilištu u Osijeku, Trg Sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na X. (desetoj) sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta, Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku održanoj 5. srpnja 2006. godine.

## SAŽETAK

### UTJECAJ ACETILIRANJA I DODATAKA NA REOLOŠKA I TERMOFIZIKALNA SVOJSTVA ŠKROBA KUKURUZA I TAPIOKE

Ciljevi ovoga istraživanja bili su: (a) prirediti modifikate škroba kukuruza i tapioke primjenom acetilacije acetanhidridom, (b) istražiti reološka i termofizikalna svojstva nativnih škrobova i dobivenih modifikata te (c) istražiti utjecaj pektina, karagena, guar, brašna sjemenki rogača, glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke na reološka i termofizikalna svojstva nativnih škrobova kukuruza i tapioke. Reološka svojstva te svojstva želatinizacije i retrogradacije pripremljenih modificiranih i nativnih škrobova bez i sa dodacima mjerana su pomoću Brookfield-ovog rotacijskog viskozimetra i diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK).

Rezultati su pokazali da dodatak hidrokoloida znakovito utječe na porast viskoznosti tijekom zagrijavanja suspenzija škroba kukuruza i tapioke, te konzistenciju škrobnih pasti. Viskoznost navedenih škrobova, također je porasla dodatkom glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze te sirutke.

Dodatak glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke u prahu doveo je do porasta temperature želatinizacije nativnih škrobova kukuruza i tapioke. Nasuprot tome, hidrokoloidi nisu imali značajniji utjecaj na temperaturu želatinizacije ispitivanih škrobova.

Škrob tapioke imao je manju tendenciju retrogradacije u usporedbi sa kukuruznim škrobom. Pektin, karagen, guar i brašno sjemenki rogača usporili su retrogradaciju škroba kukuruza i tapioke, pri čemu je efikasnost ovisila o vrsti hidrokoloida, vrsti škroba te vremenu i temperaturi skladištenja. Dodatak glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke u prahu utjecao je na porast ili sniženje retrogradacije škroba kukuruza i tapioke, ovisno o vrsti škroba, vrsti dodatka te vremenu i temperaturi skladištenja.

Acetiliranje škroba provedeno je dodatkom 4, 6 i 8 % acetanhidrida. Postotak acetiliranja pripremljenih škrobova povećavao se srazmjerno s povećanjem koncentracije acetanhidrida. Tako su postoci acetiliranja iznosili 1,257, 1,739 i 2,212 % za kukuruzni škrob te 1,065, 1,532 i 1,979 % za škrob tapioke

Acetilirani škrobovi želatinizirali su pri nižim temperaturama i imali su nižu entalpiju retrogradacije u usporedbi sa nativnim škrobovima. Također, imali su i znatno manju tendenciju retrogradacije tijekom skladištenja i pri 4 i pri 25 °C.

Acetiliranjem škrobova kukuruza i tapioke dobiveni su modifikati s višim kapacitetom bubrenja i topljivosti, a od njih pripremljeni gelovi imali su manju čvrstoću, silu pucanja te adheziju.

**Ključne riječi:** kukuruzni škrob, škrob tapioke, acetiliranje, reološka svojstva, termofizikalna svojstva, hidrokoloidi

## SUMMARY

### THE INFLUENCE OF ACETYLATION AND ADDITIVES ON RHEOLOGICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MAIZE AND TAPIOCA STARCH

The objectives of this work were to: (a) prepare modified maize and tapioca starches by acetylation with acetic anhydride, (b) analyse the rheological and thermophysical properties of native and prepared modified maize and tapioca starches and (c) investigate the effects of pectin, carrageenan, guar, locust bean gum, glucose, fructose, sucrose, trehalose, lactose and whey on the rheological and thermophysical properties of native maize and tapioca starches. Gelatinisation, retrogradation and rheological characteristics of prepared modified and native starches with and without additives were studied with differential scanning calorimeter (DSC) and Brookfield rotational viscometer.

Results showed that the addition of hydrocolloids to maize and tapioca starch suspensions resulted in increased viscosity during starch pasting and consistency of starch pastes. Viscosity of mentioned starches increased on the addition of glucose, fructose, sucrose, trehalose, lactose and whey also.

It was observed that addition of glucose, fructose, sucrose, trehalose, lactose and whey increased gelatinisation temperature of native maize and tapioca starches. In contrast, gelatinisation temperature did not vary significantly in starch-hydrocolloid systems.

Maize starch had higher tendency of retrogradation comparing to tapioca starch. Pectin, carrageenan, guar, locust bean gum slowed the retrogradation process of maize and tapioca starch, where efficiency depended on type of hydrocolloid, storage time and temperature of storage. Addition of glucose, fructose, sucrose, trehalose, lactose and whey increased or decreased retrogradation of maize and tapioca starches, depending on type of starches, type of additives, storage time and temperature of storage.

Acetylation was carried out with 4, 6 and 8 % (w/w) of acetic anhydride. The acetylation percent increased proportionally with the concentration of acetic anhydride used. The percentages of acetylation were 1.257, 1.739 and 2.212 % for maize starch and 1.065, 1.532 and 1.979 % for tapioca starch.

Acetylated starches gelatinised at lower temperatures and had lower values of gelatinisation enthalpy in comparison with native starches. Comparing to acetylated starches (stored both at 4 °C and 25 °C), native starch had significantly higher tendency of retrogradation.

The acetylation increased the swelling power of starches, and the similar behaviour was found for solubility, but decreased hardness, fracturability and adhesiveness of starch gels.

**Keywords:** maize starch, tapioca starch, acetylation, rheological properties, thermophysical properties, hydrocolloids

*Posebno se zahvaljujem dr. sc.  
Dragi Šubariću, red. prof.  
na savjetima, podršci i logističkoj  
pomoći tijekom izrade doktorskog  
rada.*

*Hvala kolegicama i kolegama,  
naročito Mireli i Aniti te svima  
onima koji su mi na bilo koji način  
pomogli.*

*Veliko hvala obitelji, Mariji i  
priateljima koji su mi velika  
podrška.*

*Hvala ti Bože za vjeru, snagu,...*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. Škrob .....	2
2.1.1. Škrobna granula .....	3
2.1.2. Želatinizacija i retrogradacija škroba .....	11
2.1.3. Proizvodnja škroba .....	17
2.1.4. Modificirani škrobovi .....	18
2.1.4.1. Esteri škroba .....	19
2.1.4.2. Proizvodnja i primjena oksidiranih škrobova .....	23
2.1.4.3. Proizvodnja i primjena umreženih škrobova .....	24
2.1.4.4. Proizvodnja i primjena škrobova modificiranih fizikalnim metodama .....	26
2.1.4.5. Škrobni hidrolizati i ostali derivati škroba .....	26
2.2. Saharoza .....	33
2.3. Glukoza .....	33
2.4. Fruktosa .....	34
2.5. Trehaloza .....	35
2.6. Laktoza .....	37
2.7. Sirutka .....	37
2.8. Utjecaj šećera i proteina na svojstva škroba .....	39
2.9. Hidrokoloide .....	41
2.9.1. Pektin .....	44
2.9.2. Guar .....	45
2.9.3. Karagen .....	45
2.9.4. Brašno sjemenki rogača .....	46
2.10. Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK) .....	47
2.10.1. Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije (DMK) .....	49
2.10.2. Termofizička svojstva hrane .....	55
2.11. Reološka svojstva hrane .....	56
2.11.1. Reološka svojstva tekućih namirnica .....	58
2.11.2. Uređaji za mjerenje reoloških svojstava .....	63
2.12. Teksturalna svojstva hrane .....	68



<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	71
3.1. Definiranje zadatka .....	71
3.2. Materijali .....	73
3.3. Metode .....	74
3.3.1. Određivanje termofizičkih svojstava .....	74
3.3.2. Mjerenje reoloških svojstava .....	77
3.3.3. Modificiranje škroba kukuruza i tapioke acetiliranjem acetanhidrom .....	80
3.3.4. Određivanje postotka acetiliranja (%Acet) i stupnja supstitucije pripremljenih modificiranih škrobova .....	82
3.3.5. Određivanje kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) škrobova .....	83
3.3.6. Određivanje teksture škrobnih gelova .....	84
<b>4. REZULTATI</b> .....	86
<b>5. RASPRAVA</b> .....	127
<b>6. ZAKLJUČCI</b> .....	149
<b>7. LITERATURA</b> .....	151
<b>8. ŽIVOTOPIS</b> .....	164

**Popis oznaka, kratica i simbola**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Značenje</b>
n	-	indeks tečenja
k	Pas <sup>n</sup>	koeficijent konzistencije
μ	Pas	koeficijent viskoznosti ili viskoznost
τ	Pa	smično naprezanje
D	s <sup>-1</sup>	brzina smicanja
R <sup>2</sup>	-	koeficijent determinacije
DMK	-	diferencijalna motridbena kalorimetrija
T <sub>o</sub>	°C	početna temperatura
T <sub>p</sub>	°C	temperatura peaka
T <sub>e</sub>	°C	završna temperatura
ΔH	J/g	entalpija
KŠ	-	kukuruzni škrob
TŠ	-	škrob tapioke
Pek	-	pektin
Gua	-	guar
Kar	-	karagen
BSR	-	brašno sjemenki rogača
Glu	-	glukoza
Fru	-	fruktoza
Sah	-	saharoza
Tre	-	trehaloza
Lak	-	laktoza
Sir	-	sirutka
KAC4	-	acetilirani kukuruzni škrob pripremljen dodatkom 4 % acetanhidrida
KAC6	-	acetilirani kukuruzni škrob pripremljen dodatkom 6 % acetanhidrida
KAC8	-	acetilirani kukuruzni škrob pripremljen dodatkom 8 % acetanhidrida
TAC4	-	acetilirani škrob tapioke pripremljen dodatkom 4 % acetanhidrida
TAC6	-	acetilirani škrob tapioke pripremljen dodatkom 6 % acetanhidrida
TAC8	-	acetilirani škrob tapioke pripremljen dodatkom 8 % acetanhidrida
%Acet	%	postotak acetiliranja
DS	-	stupanj supstitucije

## **1. UVOD**

Škrob je ugljikohidrat koji ima sve značajniju primjenu kao sirovina u različitim industrijama (prehrambena, farmaceutska, tekstilna, industrija papira,...). Posebno je značajna primjena škroba i proizvoda na bazi škroba u prehrambenoj industriji, gdje se koriste u svrhu postizanja određenih svojstava proizvoda, kao npr. ugušćivanja, stabilizacije koloidnih sustava, kao sredstvo za želiranje, vezanje vode, tvorbu filmova, vezanje arome i dr.

Fizikalno-kemijska i funkcionalna svojstva škrobnih sustava te njihov učinak (primjena) u prehrambenim proizvodima ovise prije svega o biološkom podrijetlu škroba. Najznačajnije sirovine iz kojih se danas proizvodi škrob su kukuruz, krumpir, tapioka, pšenica i riža. Škrob u nativnom obliku se vrlo malo koristi u proizvodnji hrane (oko 10 %), budući da postoje određeni problemi koji su vezani prije svega za retrogradaciju i nestabilnost u kiselim uvjetima, a što rezultira sinerezom i nestabilnom teksturom, kao i problemi vezani za želatinizaciju, malu stabilnost pri visokim temperaturama, promjenu viskoznosti i sl. Poboljšanje funkcionalnih svojstava škroba, a time i proširenje primjene u prehrambenoj industriji može se provesti na dva načina. Prvi je provođenjem različitih postupaka modifikacije, gdje se primjenom kemijskih, fizikalnih i enzimskih postupaka ili njihovom kombinacijom mogu proizvesti modificirani škrobovi funkcionalnih svojstava različitih od nativnog škroba. Drugi je dodatkom različitih tvari kao što su hidrokoloidi, šećeri, lipidi i proteini, pri čemu dolazi do međudjelovanja navedenih dodataka sa škrobom i do poboljšanja određenih svojstava.

Jedan od načina modifikacije škroba je aciliranje korištenjem acetanhidrida. Navedenim postupkom mogu se dobiti modificirani škrobovi koji imaju široku primjenu u prehrambenoj industriji zbog karakterističnih svojstava, kao što su niska temperatura želatinizacije (niža nego kod nativnog škroba), visoka topljivost, stabilnost pri kuhanju i čuvanju proizvoda i dr.

U sustavu kao što je prehrambeni proizvod može doći do interakcije škroba s drugim sastojcima (polisaharidima, lipidima, proteinima, šećerima, tvarima arome, i dr), bilo da su škrob i navedene tvari sastojci sirovina, bilo da se škrob dodaje u svrhu poboljšanja, odnosno postizanja određenih svojstava proizvoda. Spomenute interakcije mogu uzrokovati promjene parametara želatinizacije i retrogradacije škrobova te strukture škrobnih gelova i pasti.

Ciljevi ovoga istraživanja bili su: (a) prirediti modifikate škroba kukuruza i tapioke postupkom aciliranja acetanhidridom, (b) istražiti reološka i termofizikalna svojstva nativnih škrobova i dobivenih modifikata te (c) istražiti utjecaj pektina, karagena, guarana, brašna sjemenki rogača, glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke na reološka i termofizikalna svojstva nativnih škrobova kukuruza i tapioke.

## **2. OPĆI DIO**

## 2.1 Škrob

Škrob je ugljikohidrat, polisaharid, izgrađen od ugljika, vodika i kisika u omjeru 6:10:5, opće formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Nastaje kao produkt asimilacije u lišću zelenih biljaka te se nagomilava u sjemenkama, plodovima, korijenu i gomoljima biljaka u obliku škrobnih granula koje ga koriste kao rezervnu hranu tijekom mirovanja, klijanja i rasta. Škrob je fini bijeli prah, neutralan, bez mirisa, okusa po brašnu, netopljiv u hladnoj vodi (1). Osnovne sirovine iz kojih se u industrijskim razmjerima proizvodi škrob su: kukuruz, krumpir, tapioka, pšenica i riža.

Škrob se zbog jedinstvenih kemijskih i fizikalnih svojstava te nutritivne vrijednosti razlikuje od svih ostalih ugljikohidrata. Škrob i škrobni hidrolizati predstavljaju većinu ugljikohidrata u ljudskoj prehrani. Isto tako, količina različitih oblika škroba (nativni, modificirani i hidrolizati) koja se koristi pri proizvodnji hrane znatno nadmašuje ostale polisaharide. Nativni i modificirani škrobovi se koriste u prehrambenoj industriji kao sredstva za povezivanje različitih sastojaka, stvaranje filma, stabiliziranje pjene, želiranje, zadržavanje vlage, zgušnjavanje, postizanje određene teksture, konzerviranje, itd (2, 3). Osim zbog funkcionalnih svojstava, škrobovi se sve više koriste i zbog niže cijene s obzirom na alternativne dodatke (4).

Škrob se u prirodi javlja u obliku granula (zrnaca) (5). Granula se sastoji od dva polisaharida, amiloze i amilopektina, koji čine 98-99 % suhe tvari (6). Oba polisaharida su izgrađena od  $\alpha$ -D-glukoze. Amiloza je linearni polisaharid gdje su molekule  $\alpha$ -D-glukoze povezane  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 vezama, dok je amilopektin razgranata molekula u kojoj su molekule osim  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4, povezane i  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 vezama. Oblik i veličina granule te udio amiloze i amilopektina su karakteristični za botaničko porijeklo škroba (slika 1) (5, 6).

S obzirom na udio amiloze i amilopektina škrobove dijelimo na (6):

- *voštane škrobove* (sadrže manje od 15 % amiloze);
- *normalne škrobove* (sadrže 20-35 % amiloze);
- *visoko-amilozne škrobove* (sadrže preko 40 % amiloze).

Osim amiloze i amilopektina granula škroba može sadržavati različite proteine, minerale i lipide.

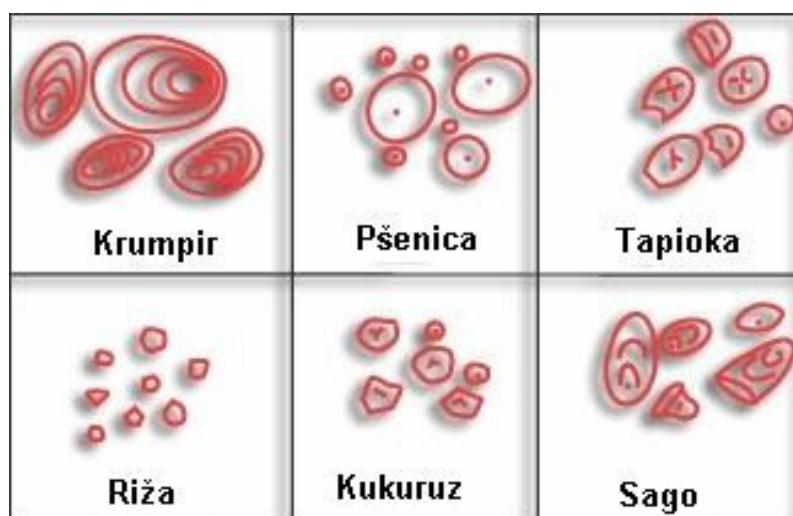
Tablica 1. Odnos amiloze i amilopektina te stupanj polimerizacije (DP) za pojedine vrsta škroba (1).

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

### 2.1.1. Škrobna granula

Škrob se u prirodi javlja u obliku granula čiji se oblik i veličina razlikuju s obzirom na botaničko porijeklo. Veličina škrobne granule iznosi od 1 do 100  $\mu\text{m}$  (tablica 2) (7). Tako se u jednom gramu škroba nalazi oko  $10^9$  granula gdje svaka granula sadrži oko  $10^{13}$  molekula glukoze.

Morfologija škrobne granule ovisi o biokemiji organela, kloroplasta ili amiloplasta, koje sintetiziraju škrob te o fiziologiji biljke (slika 1) (8, 9). Stoga različiti dijelovi biljke mogu proizvoditi morfološki različite škrobne granule.



Slika 1. Mikroskopski izgled granula škroba različitih vrsta škrobova (10).

Tablica 2. Veličine granula škroba pojedinih biljnih vrsta (8, 11):

<i>Vrsta škroba</i>	Veličina granule ( $\mu\text{m}$ )
Voštane riže	2 - 13
Visoko-amilozno kukuruzni	4 - 22
Kukuruzni	5 - 25
Tapiokin	3 - 28
Sijerka	3 - 27
Pšenični	3 - 34
Aru-korijena	9 - 40
Sago	15 - 50
Krumpirov	10 - 70
Kana	22 - 85

Osnovne komponente koje grade škrobnu granulu su polisaharidi amilopektin i/ili amiloza. Osim navedenih komponenti u škrobnoj granuli se mogu naći ovisno o porijeklu škroba; različiti lipidi, slobodne masne kiseline, proteini i minerali. Navedene neškrobne komponente čine 1 do 2 % suhe tvari škroba (6).

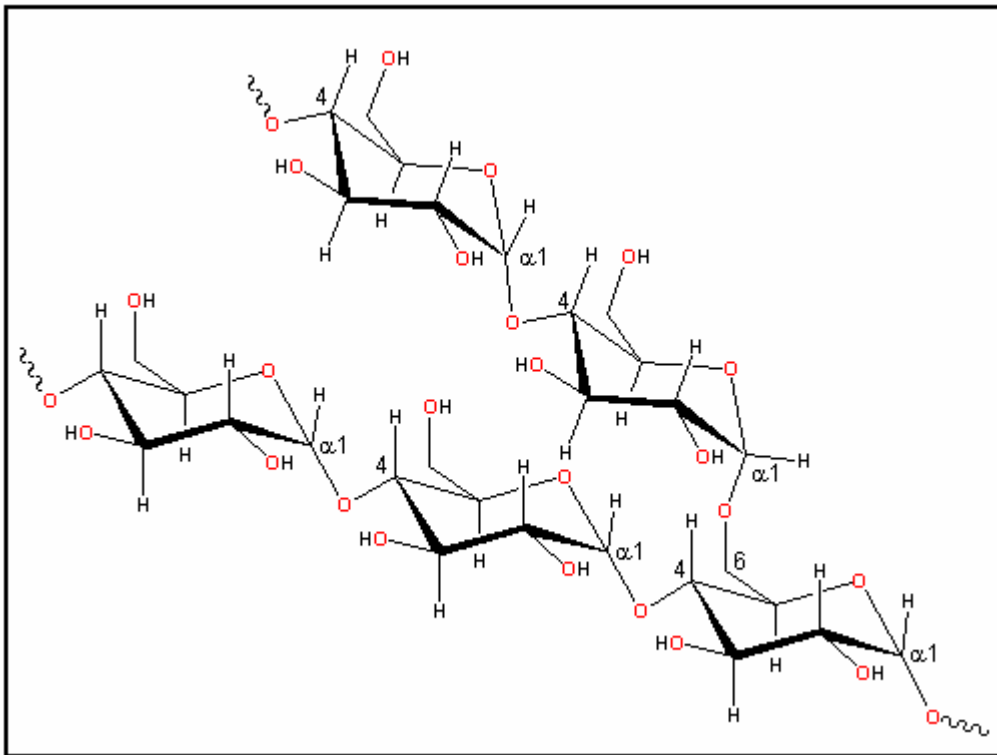
### ***Amilopektin***

Amilopektin je razgranati polimer izgrađen od  $\alpha$ -D-glukoze te jedna od najvećih molekula u prirodi sa molekulskom masom  $10^7 - 10^9$  (12). Molekule glukoze u amilopektinu su povezane  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 glikozidnim vezama u strukturu ravnog lanca te  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 vezama na mjestima grananja. Sastoji se od nekoliko stotina lanaca gdje svaki lanac ima oko 20 – 25 jedinica  $\alpha$ -D-glukoze (13). Molekule amilopektina škrobova žitarica imaju kraće lance od škrobova iz gomolja (14).

Struktura amilopektina određena je upotrebom različitih enzima koji razgrađuju molekulu na specifičan način. Budući da  $\beta$ -amilaza razgrađuje škrob polazeći od nereducirajućeg kraja i cijepa svaku drugu  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 vezu, ne može cijepati mjesta grananja te njenim djelovanjem nastaju dekstrini i maltoza. Enzimi koji mogu cijepati  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 veze su pululunaza i izoamilaza čijim djelovanjem nastaju kraći linearni lanci. Razlika u njihovom



djelovanju je ta, da pululunaza cijepa bočne lance sa dvije ili više glukoznih jedinica, a izoamilaza sa najmanje 3 glukozne jedinice.

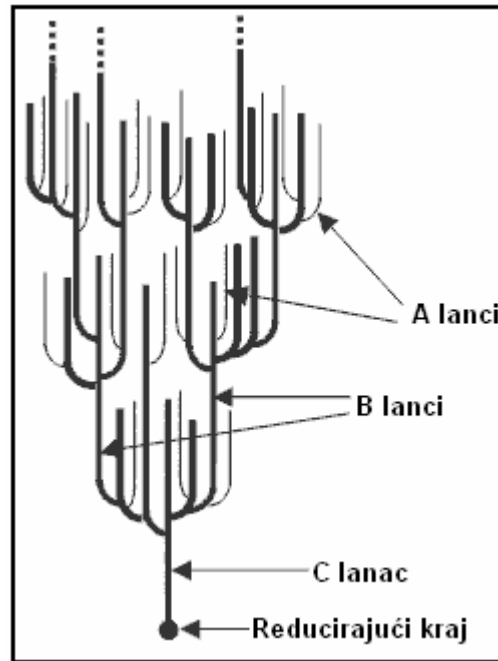


Slika 2. Struktura molekule amilopektina

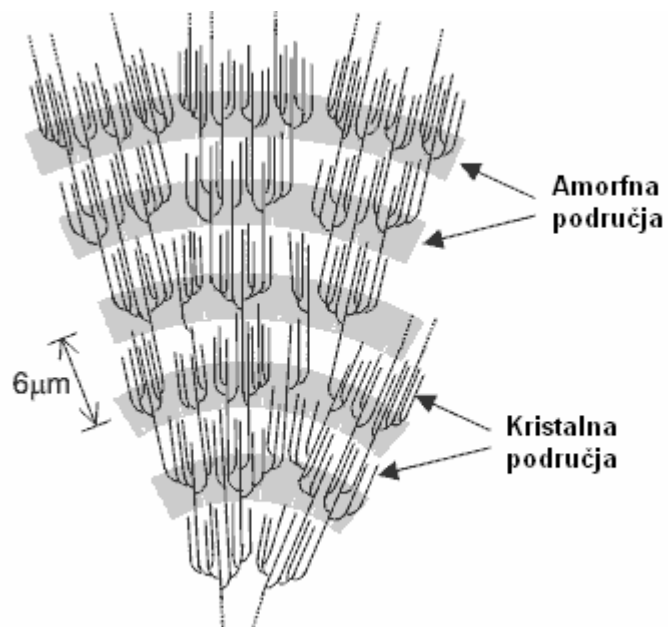
Amilopektin je građen iz 3 tipa lanaca (slika 3) (15):

- *A – lanci*, ravnolančani dio u kojem su molekule glukoze povezane  $\alpha$ -1→4 vezama;
- *B – lanci* na sebi imaju jedan ili više A-lanaca, a molekule glukoze su povezane  $\alpha$ -1→4 i  $\alpha$ -1→6 vezama;
- *C – lanci* sadrže reducirajući kraj molekule.

Amilopektin zbog svoje razgranate strukture ne može formirati stabilne komplekse sa jodom, odnosno zbog kratkih bočnih lanaca veže samo manju količina joda (<0,6 %). Amilopektin-jod kompleks ima crveno-smeđu boju ( $\lambda_{\max} \approx 530-540$ ). Što su bočni lanci amilopektina duži to se  $\lambda_{\max}$  navedenog kompleksa povećava.



Slika 3. Građa molekule amilopektina.

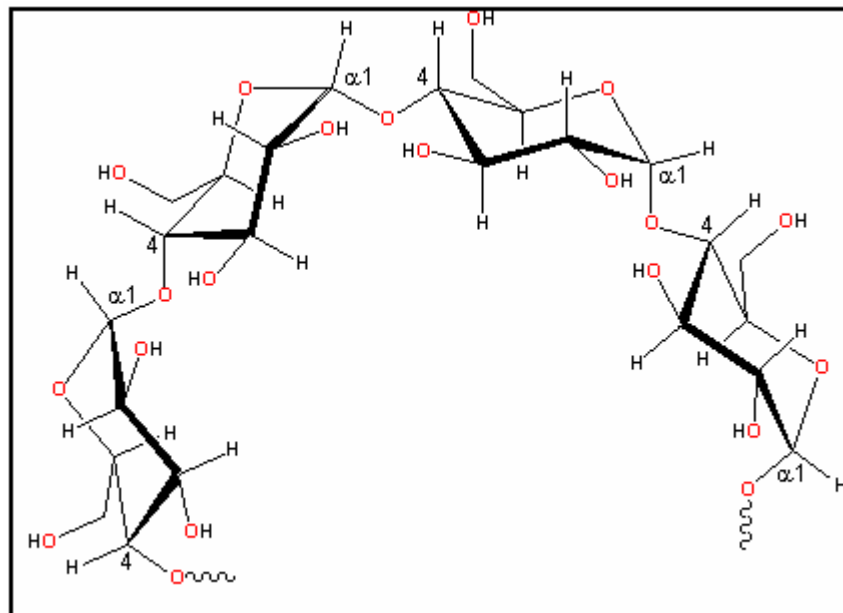


Slika 4. Raspodjela amornih i kristalnih područja u molekuli amilopektina.

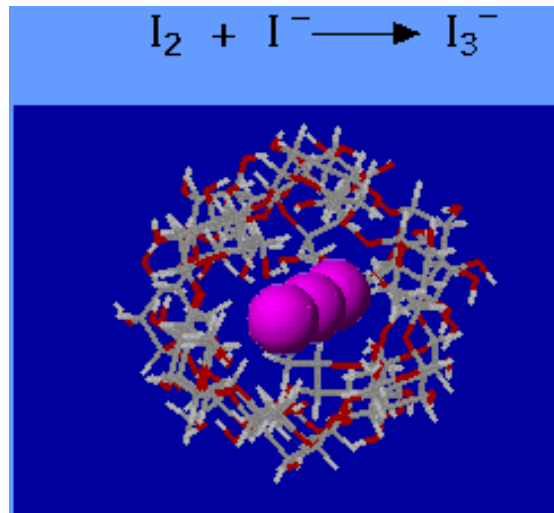
## Amiloza

Amiloza je gotovo nerazgranata molekula izgrađena kao i amilopektin od jedinica  $\alpha$ -D-glukoze međusobno povezanih  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 glikozidnim vezama. Međutim, molekula amiloze sadrži 9 - 20 bočnih lanaca stupnja polimerizacije između 4 i 100, vezanih na glavni lanac  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 glikozidnim vezama. Stupanj grananja amiloze ovisi o molekularnoj masi i raste sa povećanjem molekulske mase. Razgranatost molekule može utjecati na učinkovitost hidrolize egzo-enzimom  $\beta$ -amilazom. Pomoću  $\beta$ -amilaze moguće je hidrolizirati amilozu između 73 i 95 %, ovisno o porijeklu amiloze i načinu ekstrakcije. Ukoliko amilozu podvrgnemo kombiniranom djelovanju enzima pululunaze i  $\beta$ -amilaze konverzija do maltoze je gotovo potpuna (97-100 %) (15).

Molekule amiloze imaju hidrofobnu (lipofilnu) unutrašnjost što im omogućava formiranje kompleksa sa jodom (slika 6). Jod (kao  $I_3^-$ ) stvara komplekse sa amilozom i amilopektinom. Amiloza-jod kompleks imaju plavu boju što se koristi za određivanje škroba i određivanje količine amiloze u škrobu (15).



Slika 5. Struktura molekule amiloze.



Slika 6. Amiloza – jod kompleks (16).

Otopljene molekule amiloze pri nižim koncentracijama teže ka kristalizaciji (retrogradaciji), dok pri višim koncentracijama formiraju gel. Retrogradacija amiloze ovisi i o stupnju polimerizacije pa tako molekule stupnja polimerizacije oko 80 imaju najvišu tendenciju retrogradacije, dok su molekule nižeg i višeg stupnja polimerizacije stabilnije. Stupanj polimerizacije slično utječe i na topljivost molekula. Molekule stupnja polimerizacije od 80 do 100 su vrlo teško topljive, a topljivost se povećava u smjeru povećanja i sniženja stupnja polimerizacije (15).

### ***Ostale komponente škrobne granule***

Ostale *neškrobne* komponente koje se nalaze u komercijalno proizvedenoj granuli škroba mogu na dva načina dospjeti u granulu: prirodnim putem tijekom nastajanje granule ili u procesu proizvodnje (ekstrakcije) škroba apsorpcijom različitih otopljenih tvari (17).

Među neškrobnim komponentama najzastupljeniji su proteini i lipidi. Količina ovisi o vrsti škroba (npr. kukuruzni škrob sadrži oko 0,35 %, a pšenični 0,4 %). Najznačajniji proteini su amilolitički enzimi koji se nalaze na površini granule. Amilolitički enzimi imaju relativno velik utjecaj na svojstva škroba. Prisustvo  $\alpha$ -amilaze (čak i u tragovima) utječe na svojstva želiranja (ugušćivanja) škroba tako što hidrolizira škrobne molekule (prije inaktivacije enzima pri povišenoj temperaturi) (17).

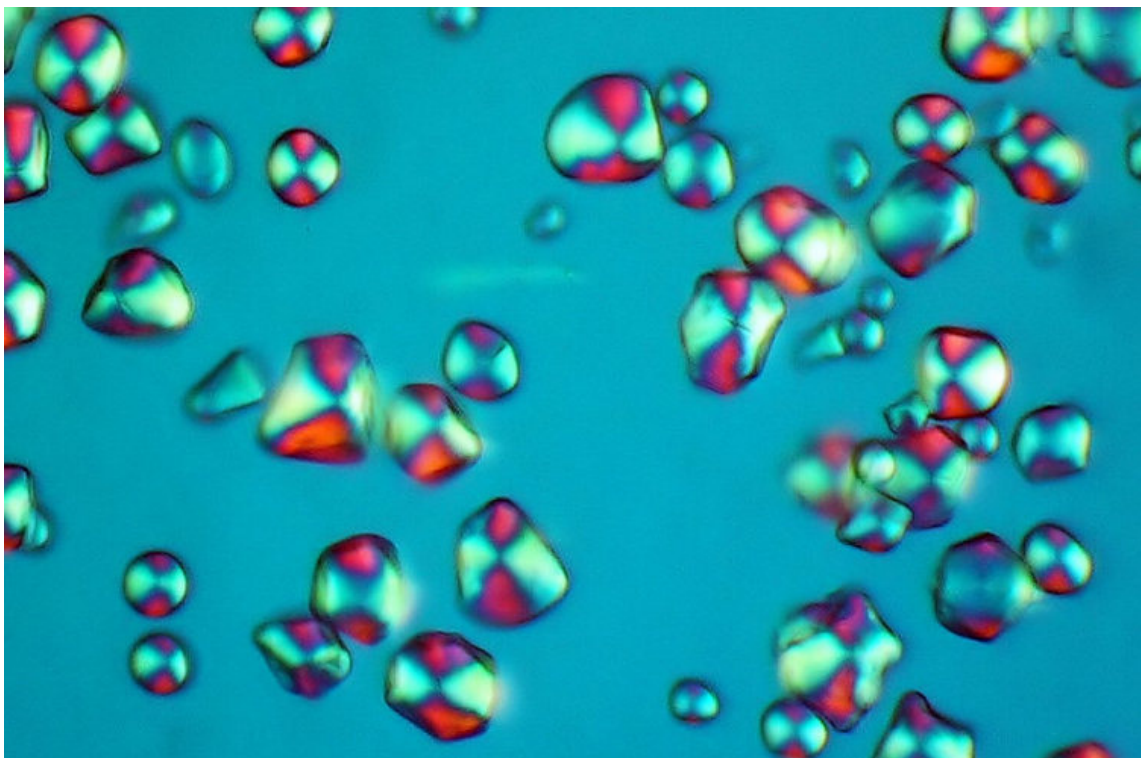
Fosfor je značajna komponenta škrobne granule žitarica koji dolazi kao sastavni dio lizofosfolipida. Lizofosfolipide čine: 70 % lizofosfatidil kolin, 20 % lizofosfatidil etanolamin

i 10 % lizofosfatidil glicerol. Omjer lizofosfolipida i slobodnih masnih kiselina ovisi o vrsti škroba: u pšeničnom, raženom i ječmenom preko 90 % čine lizofosfolipidi, u rižinom i zobenom 70 % i u kukuruznom 40 %. Uklanjanje lipida iz škroba snižava temperaturu želatinizacije, a povećava viskoznost škrobnih pasti (17).

### ***Grada škrobne granule***

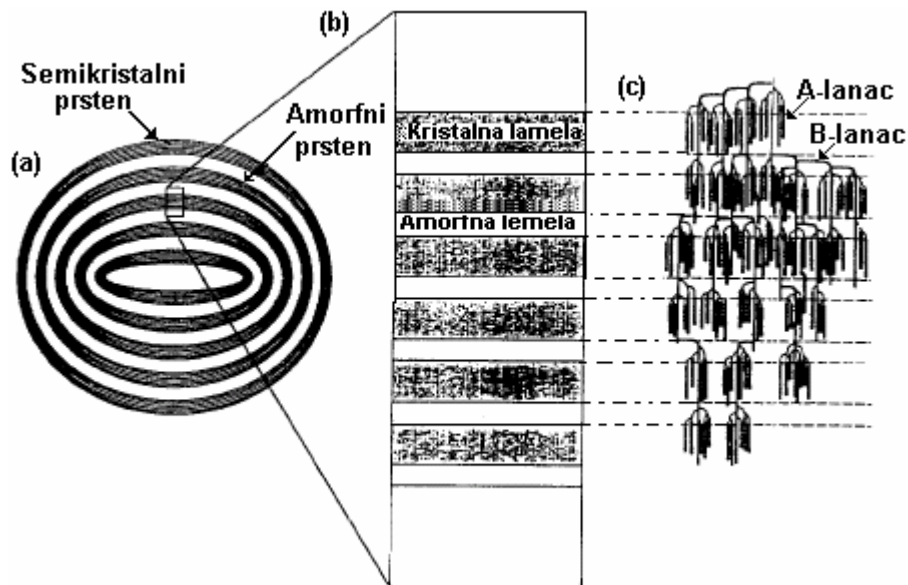
Molekule amiloze i amilopektina u granuli su smještene radijalno (okomito na površinu) i međusobno povezane vodikovim vezama. Radijalni položaj molekula dokazuje i optička aktivnost škrobnih granula pod polariziranim svjetlom.

Ukoliko se škrobne granule promatraju pod mikroskopom koristeći polarizirano svjetlo dolazi do specifičnog optičkog fenomena koji se naziva *birefringencija* (eng. birefringence). Do fenomena *birefringencije* dolazi zbog refrakcija polarizirane svjetlosti koju uzrokuju neoštećeni kristalni dijelovi granule, što rezultira nastajanjem karakterističnog *malteškog križa* na površini granule (slika 7).



Slika 7. Škrobne granule kukuruza promatrane mikroskopom pod polariziranim svjetlom (18).

Granule škroba imaju semikristalnu građu, tj. sadrže amorfna (neuređena) i pseudokristalna (uređena) područja (slika 8). Uređena i neuređena područja se međusobno izmjenjuju i tvore strukturu dvostruke uzvojnice. Pseudokristalna područja izgrađuju tzv. A-lanci amilopektina smješteni paralelno jedan uz drugi međusobno povezani vodikovim mostovima. Amorfna područja izgrađuju B-lanci amilopektina, odnosno mjesta grananja molekule (19).



Slika 8. Shematski prikaz strukture škrobne granule; (a), koncentrični prstenovi koji izgrađuju škrobnu granulu, svaki prsten sadrži kristalne i amorfne lamelle; (b), amorfne i kristalne lamelle; (c), položaj lanaca molekule amilopektina u granuli (19).

Stupanj kristaliničnosti škrobnih granula ovisi o porijeklu i hidrataciji, a iznosi između 15 do 45 %. Za određivanje stupnja kristaliničnosti prirodnih škrobnih granula koriste se različite tehnike, a ovisno o korištenim tehnikama dobiveni rezultati se mogu znatno razlikovati (tablica 3) (13). Tehnike koje se najčešće koriste su NMR, infracrvena spektroskopija, difrakcija X-zrakama i kiselska hidroliza.

Amorfna područja kao što je prije navedeno, zauzimaju veći dio škrobne granule. Navedena područja imaju manju gustoću i osjetljivija su na kemijske i enzimske modifikacije. Također, difuzija vode i molekula topljivih u vodi u granulu se odvija kroz amorfno područje (bubrenje granule). Pod pojmom bubrenje podrazumijeva se sposobnost čvrstog materijala da u kontaktu sa tekućinom povećava svoj volumen i masu, mijenjajući pri tome svoja mehanička svojstva, osobito čvrstoću i elastičnost. Sam proces bubrenja ovisi o građi škrobne granule. Bubrenje škrobne granule se odvija na temperaturama ispod temperature

želatinizacije gdje dolazi do reverznog upijanja vode. Granule mogu upiti i do 50 % vode (g H<sub>2</sub>O / g s.tv. škroba) (15).

Tablica 3. Stupanj kristaliničnosti (%) različitih škrobova određen pomoću kiselinske hidrolize, difrakcije X-zrakama i NMR-a (19)

Vrsta škroba	Kiselinska hidroliza	Difrakcija X-zrakama	NMR-a
Kukuruzni	18,1-27	38-43	42-43
Voštano kukuruzni	19,7-28	38-48	48-53
Visoko-amilozno kukuruzni	18,1	25	38
Pšenični	20-27,4	36-39	39
Rižin	-	38-39	49
Krumpirov	18,1-24	25-40	40-50
Tapiokin	24	24	44

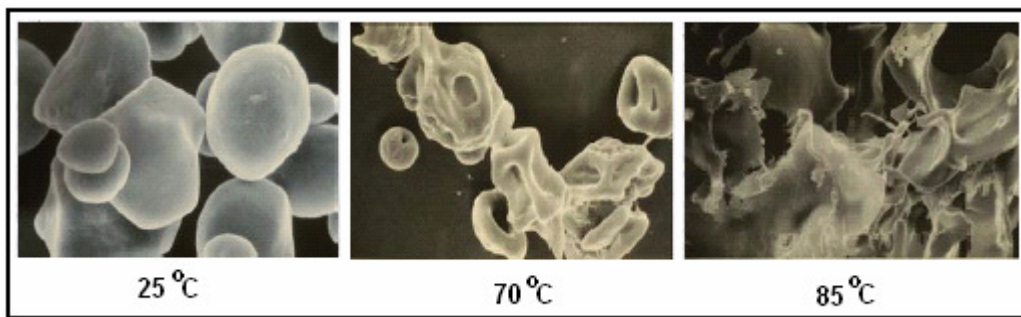
### 2.1.2. Želatinizacija i retrogradacija škroba

Škrobna granula je kemijski i fizikalno heterogena; kemijski, jer sadrži amilozu i amilopektin, a fizikalno jer sadrži kristalnu i amorfnu fazu. Stoga se procesi povezani sa vodom ne mogu promatrati homogeno unutar granule. Ponašanje škrobnih granula u vodenoj suspenziji ovisi o gustoći, načinu uređenja amiloze i amilopektina, tj. kristalnoj strukturi granule te omjeru amiloze i amilopektina (20, 21). Neoštećene škrobne granule netopljive su u hladnoj vodi, međutim mogu reverzibilno apsorbirati određenu količinu vode pri čemu dolazi do povećanja volumena granule (bubrenje škrobne granule).

Škrob se prilikom industrijske primjene u većini slučajeva mora otopiti (22). Otapanje škroba naziva se želatinizacija. Želatinizacija je jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava za karakterizaciju škroba, a provodi se zagrijavanjem škrobne suspenzije u vodi.

Zagrijavanjem škrobne suspenzije doći će do narušavanja kristalnog uređenja granule što će uzrokovati ireverzibilne promjene; otapanje granule, nastajanje gela, povećanje viskoznosti, gubitka optičke aktivnosti, i dr. (8).

Želatinizacija škroba je složen proces koji se odvija u više faza. Na početku zagrijavanja škrobne suspenzije dolazi do reverzibilne hidratacije u amorfnim dijelovima granule škroba gdje su prisutne slabe vodikove veze. Prema sposobnosti otapala da prodire unutar strukture čvrstog materijala, razlikujemo kapilarno i molekularno bubrenje. Kod kapilarnog bubrenja tekućina prodire u područja između kristalnih zona, dok kod molekularnog bubrenja tekućina prodire između pojedinačnih molekula pri čemu dolazi do razaranja većeg broja poprečnih veza između makromolekula. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do većeg razaranja strukture i dodatnog bubrenja. U ovoj fazi dolazi do razaranja međumolekularnih vodikovih veza između molekula škroba te stvaranja vodikovih mostova između molekula vode i škrobnih molekula. Ukoliko se zagrijavanje nastavi granule kontinuirano primaju vodu i naglo ekspandiraju. Djelovanjem naprežanja dolazi do raskidanja veza u kristalnom području i razaranja granule (23).



Slika 9. Promjene tijekom zagrijavanja suspenzije kukuruznog škroba promatrano elektronskim mikroskopom.

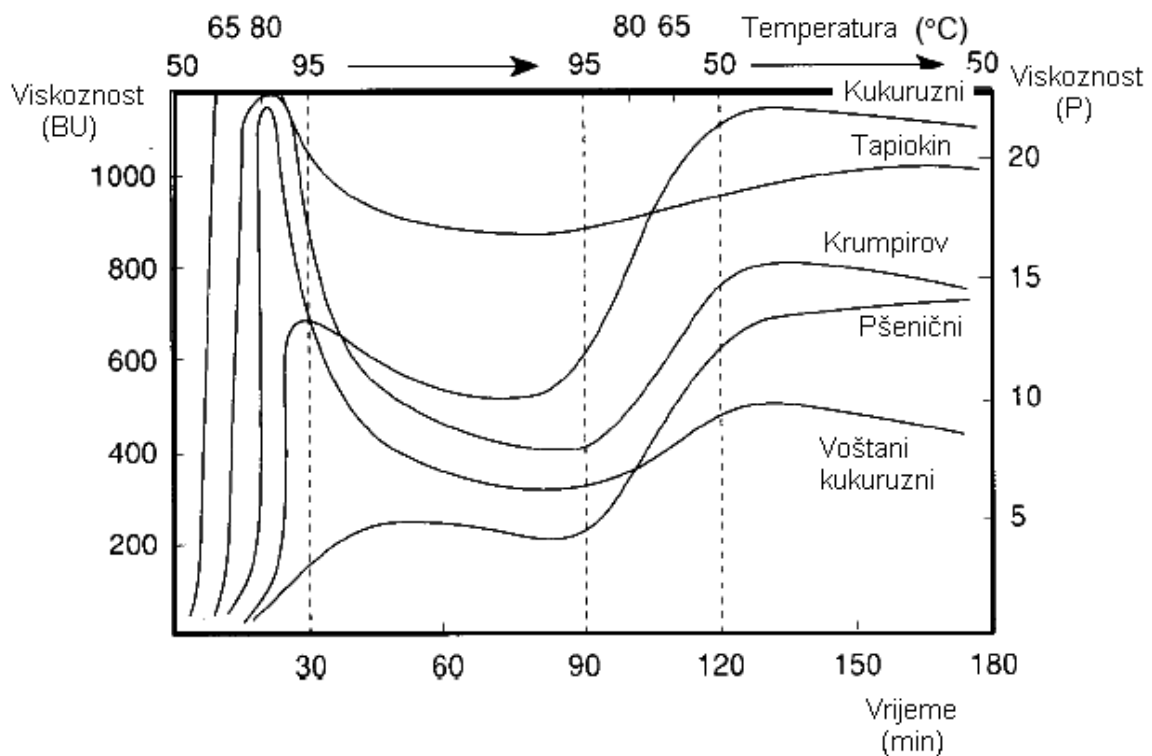
Proces želatinizacije se odvija u određenom temperaturnom rasponu. Temperatura, odnosno temperaturni raspon gdje dolazi do želatinizacije prije svega ovisi o vrsti škroba i količini vode. Škrobovi koje sadrže veći udio amiloze (preko 50 %) želatiniziraju pri višim temperaturama i daju pastu veće viskoznosti međutim, imaju veću tendenciju retrogradacije (2).

Otapanjem škrobnih granula dolazi do povećanja viskoznosti pri čemu nastaje pasta. Pasta se sastoji od otopljene amiloze i/ili amilopektina i neotopljenih dijelova granula. Potpuno otapanje svih dijelova može se postići pri visokim temperaturama uz snažno miješanje i dovoljnu količinu vode. Hlađenjem paste dolazi do dodatnog povećanja viskoznosti i nastajanja gela (2).



Promjene viskoznosti škrobnih suspenzija tijekom zagrijavanja te reološka svojstva nastalih škrobnih paste nakon hlađenja najčešće se prate pomoću *kontinuiranih automatskih viskozimetara*, kao što je *Brabenderov amilograf* (9). Rezultat mjerenja navedenim uređajem jest krivulja iz koje se određuje šest točaka:

1. početna temperatura želatinizacije,
2. viskoznost vrha, (eng. peak viscosity), - označava maksimalnu viskoznost paste u *Brabenderovim jedinicama* (BU),
3. viskoznost pri 95 °C,
4. viskoznost nakon jednog sata stajanja na 95 °C, - označava stabilnost paste tijekom zagrijavanja pri relativno malom smičnom naprezanju,
5. viskoznost pri 50 °C i
6. viskoznost nakon jednog sata stajanja na 50 °C, - označava stabilnost paste.



Slika 10. Krivulje želatinizacije različitih škrobnih suspenzija (8 %) dobivene mjerenjem Brabenderovim amilografom (24).

Tablica 4. Viskoznost po Brabenderu i temperature želatinizacije različitih škrobova. Uvjeti mjerenja: 35 g škroba u 500 mL vode; brzina zagrijavanja/hlađenja 1,5 °C/min (9).

Vrsta škroba	Početna temperatura želatinizacije	Viskoznost u Brabenderovim jedinicama (BU)				
		Vrh	95 °C	1h / 95 °C	50 °C	1h / 50 °C
Krumpirov	61 °C	2500	850	340	600	630
Tapiokin	59 °C	1400	520	280	500	510
Voštano kukuruzni	69 °C	1000	400	250	390	370
Kukuruzni	73 °C	500	470	350	830	760
Pšenični	77 °C	65	60	60	300	270

Mnogi znanstvenici su istraživali temperature i entalpije želatinizacija različitih škrobova pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK) (8, 14, 20, 25-30). U navedenim istraživanjima dobiveni su različiti rezultati kako za iste tako i za različite vrste škrobova (tablica 5). Svojstva želatinizacije i topljivosti ovise o molekularnoj strukturi amilopektina (dužini lanaca, stupnju razgranatosti, molekularnoj masi), sastavu škroba (omjer amiloze i amilopektina, sadržaj fosfora), veličini i stupnju kristaliničnosti granule te sadržaju ostalih tvari u granulama (lipida, proteina i minerala) (8, 31). Što je veći stupanj kristaliničnosti te veći udio amilopektina i lipida, želatinizacija će se odvijati pri višim temperaturama i biti će potrebna veća količina energije (32, 33).

Osim prirode škroba na svojstva želatinizacije znatno utječu i sadržaj vode, intezitet miješanja te prisutnost različitih tvari u otopini (šećeri, hidrokoloidi i dr.) (34). Smanjenjem sadržaja vode želatinizacija škroba se pomiče prema višim temperaturama (9, 22, 35, 36).

U prehrambenom proizvodu može doći do interakcije škroba sa mnogim sastojcima proizvoda (37):

- polisaharidima (npr. hidrokoloidima),
- mono-, di- i oligosaharidima (šećeri),
- lipidima,
- proteinima,
- tvarima arome te
- konzervansima.

Rezultat navedenih interakcija može biti promjena svojstava samih sastojaka ili škroba. Tako dodatak lipida škrobnoj suspenziji ima velik utjecaj na svojstva želatinizacije: smanjenje otapanja molekula škroba, a naročito molekula manje molekulske mase (38). Interakcije škroba i proteina se koriste za poboljšanje teksture prehrambenih proizvoda kao što su surimi proizvodi. Škrob se najčešće koristi kao dodatak surimi proizvodima u svrhu poboljšanja čvrstoće gela (39, 40). Prisutnost spojeva manje molekulske mase, naročito šećera povećat će temperaturu želatinizacije, a smanjiti topljivost škroba (41-43). Elektoliti već pri vrlo malim koncentracijama (10 mM) smanjuju čvrstoću gela krumpirovog škroba, dok na gel škroba tapioke nemaju utjecaja što ukazuje na različito ponašanje gela s obzirom na vrstu škroba (37).

Tablica 5. Parametri želatinizacije za različite vrste škrobova dobiveni pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (14, 20, 25-28, 30).

Škrob	Omjer škrob/voda	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	ΔH <sub>g</sub> (J/g)
Krumpirov <sup>a</sup>	Š:V=1:2:3	59,7-66,2	62,9-69,6	67,3-75,4	12,5-17,9
Krumpirov <sup>b</sup>	Š:V=1:3:3	57,0-68,3	60,6-72,4	66,5-78,0	13,0-15,8
Krumpirov <sup>c</sup>	Š:V=1:1,5	57,2	61,4	80,3	17,4
Kukuruzni <sup>c</sup>	Š:V=1:1,5	62,3	67,7	84,3	14,0
Kukuruzni <sup>d</sup>	Š:V=1:9	65,7	71,0	-	12,0
Voštano kukuruzni <sup>d</sup>	Š:V=1:3	64,2	69,2	74,6	15,4
Visoko-amilozno kukur. <sup>d</sup>	Š:V=1:9	66,8	73,7	-	13,7
Rižin <sup>c</sup>	Š:V=1:1,5	62,0	67,4	97,5	11,0
Rižin <sup>e</sup>	Š:V=1:9	57,7	65,1	-	11,5
Pšenični <sup>c</sup>	Š:V=1:1,5	51,2	56,0	76,0	9,0
Pšenični <sup>f</sup>	Š:V=1:2:3	46,0-52,4	52,2-57,6	57,8-66,1	14,8-17,9

Š-škrob, V-voda, T<sub>o</sub>-početna temperatura, T<sub>p</sub>-temperatura vrha, T<sub>e</sub>-završna temperatura, ΔH<sub>g</sub>-entalpije želatinizacije (izražena kao J/g suhe tvari škroba)

<sup>a</sup> Kim i sur., 1995 i Singh i Singh, 2001.

<sup>b</sup> Cotrell i sur., 1995 i Jane i sur. 1999.

<sup>c</sup> Jenkins i Donald, 1998.

<sup>d</sup> Li i Yeh, 2001.

<sup>e</sup> Sodhi i Singh, 2002.

<sup>f</sup> Sasaki i sur., 2000.

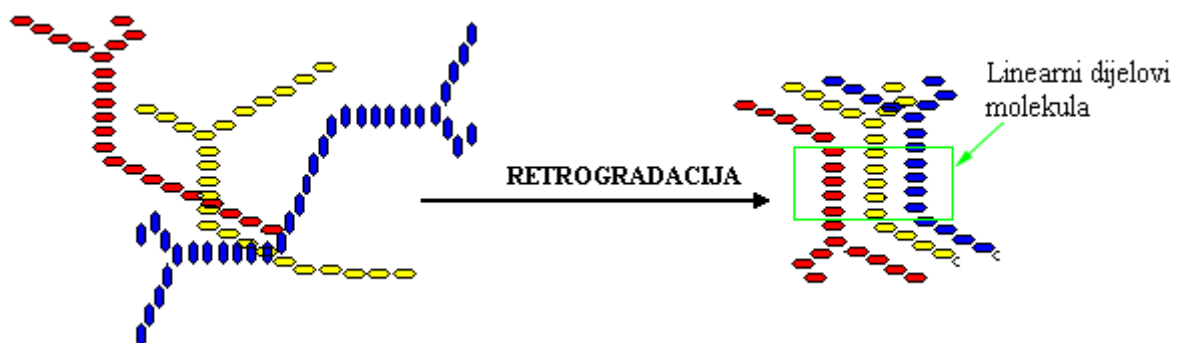
Hlađenjem želatiniziranog sustava škrob/voda sustav spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije. Molekularne interakcije (povezivanje molekula škroba vodikovim vezama) nakon hlađenja želatinizirane škrobne paste naziva se retrogradacija (44). Retrogradacija je proces pri kojem nabubreni i elastični sustavi bivaju reorganizirani pod određenim hidrotermičkim uvjetima. Pri hlađenju i stajanju sustav spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije. Pri tome dolazi do vezivanja susjednih polimera preko vodikovih mostova, što je povezano sa gubitkom topljivosti (45). Kada govorimo o škrobu to znači prijelaz iz otopljenog, disperznog i amorfno stanja u netopljivo kristalinično stanje (5, 17).

Tijekom retrogradacije škroba molekule amiloze se povezuju u strukturu dvostruke uzvojnice, dok se molekule amilopektina međusobno povezuju pomoću kratkih vanjskih lanaca (8). Međusobno povezivanje otopljenih molekula dovest će do njihove rekristalizacije, odnosno razdvajanje faza polimera i otapala (sinereza) (15).

Kao što je spomenuto u retrogradaciji sudjeluju amiloza i amilopektin, međutim prema mnogim istraživanjima amiloza ima znatno veću tendenciju retrogradacije (5, 8, 9, 17, 31).

Retrogradacija je vrlo složen proces na koji utječe mnoštvo čimbenika (15, 46, 47): priroda škroba, koncentracija škroba, temperatura želatinizacije, temperatura skladištenje, pH te prisutnost drugih tvari (lipida, elektrolita i šećera). S obzirom da je retrogradacija škroba kinetički kontroliran proces promjena vremena, temperature i sadržaja vode može dovesti do nastajanja različitih krajnjih produkata retrogradacije (48).

Retrogradirani škrobovi imaju nižu temperaturu i entalpiju želatinizacije od prirodnih zbog slabe kristaliničnosti (20).



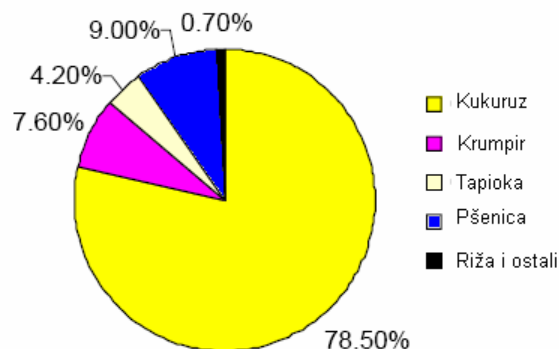
Slika 11. Retrogradacija otopljenih molekula škroba

Retrogradacija škroba može imati slijedeće učinke:

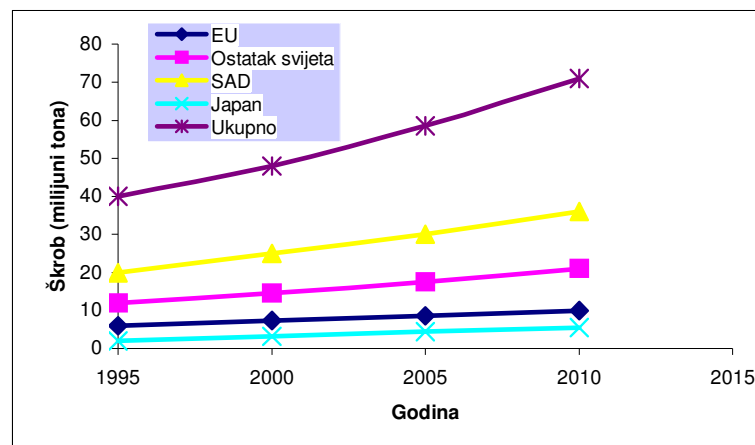
- porast viskoznosti,
- pojava neprozirnosti i mutnoće,
- taloženje netopljivih škrobnih dijelova,
- stvaranje gela i
- izlučivanje vode iz paste (sinereza).

### 2.1.3. Proizvodnja škroba

U svijetu se godišnje proizvede oko 50 milijuna tona škroba od toga u Europi oko 8,4 milijuna tona. Najveći svjetski proizvođač je SAD s udjelom od 51 %. U SAD-u i Europi glavna sirovina za proizvodnju škroba je kukuruz (7). Kukuruzni škrob čini 83 % ukupnog udjela svjetske proizvodnje škroba. Osim kukuruza, škrob se proizvodi iz krumpira, pšenice, tapioke i riže. Škroba tapioke godišnje se proizvede oko 2,1 milijuna tona, a najviše u Tajlandu, Brazilu i Indoneziji.



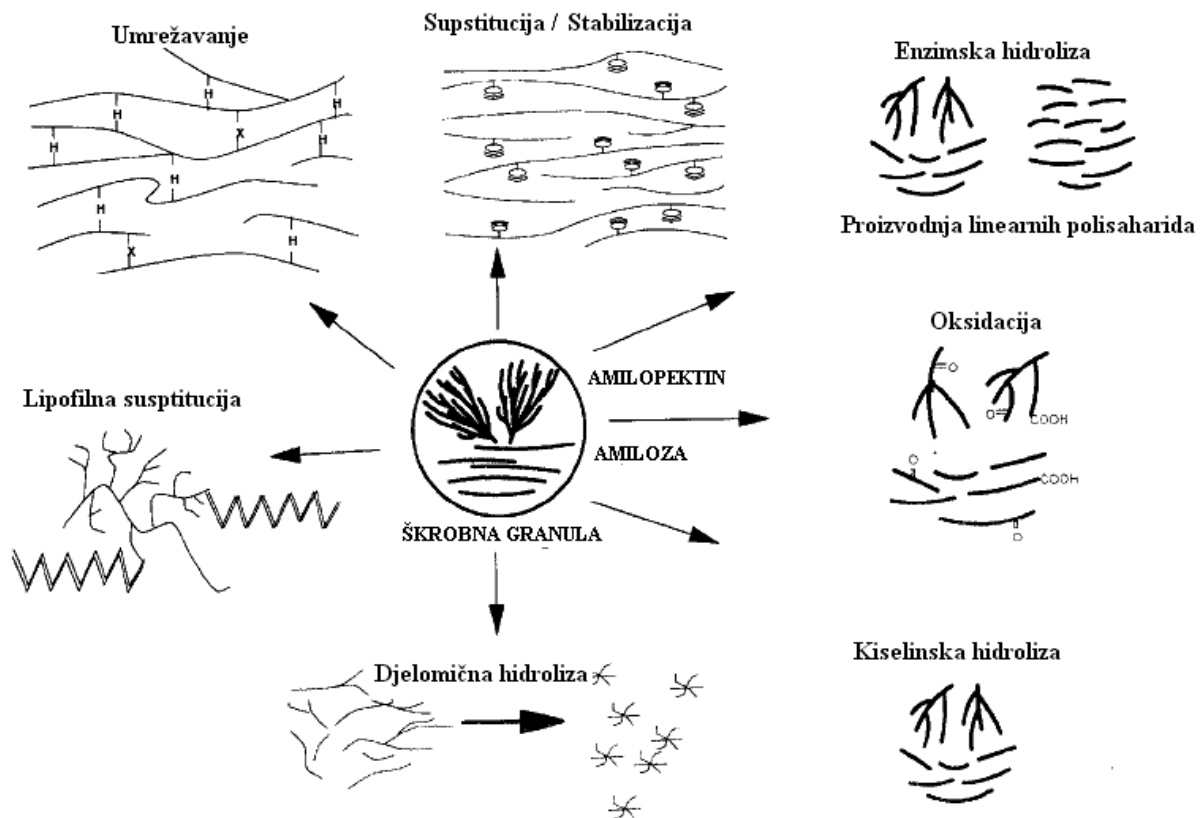
Slika 12. Udio pojedinih sirovina u proizvodnji škroba.



Slika 13. Potrošnja škroba u proteklih deset te predviđanja potrošnje u narednih pet godina.

## 2.1.4. Modificirani škrobovi

Iako nativni škrob ima značajnu primjenu u prehrambenoj industriji postoje određena ograničenja u primjeni koja su vezana prije svega za retrogradaciju i nestabilnost u kiselim uvjetima, što rezultira sinerezom i nestabilnom teksturom kao i problemi vezani za želatinizaciju, termičku degradaciju, viskoznost i dr. Da bi se poboljšala ili postigla određena specifična funkcionalna svojstva škroba provode se različiti postupci modifikacije. Tako se tretiranjem škroba različitim kemijskim, fizikalnim, enzimskim ili kombinacijom navedenih postupaka proizvode modificirani škrobovi različitih funkcionalnih svojstava. Izraz "modificirani škrob" odnosi se na škrob koji sadrži izmijenjenu kemijsku strukturu nekih D-glukoznih jedinica u molekuli.



Slika 14. Modificiranje škroba (7).

Svojstva modificiranih škrobova ovise o mnogo čimbenika: sirovini (kukuruz, voštani kukuruz, krumpir...), postupku modifikacije (hidroliza, umrežavanje, oksidacija, itd.), omjeru amiloze i amilopektina, stupnju polimerizacije, prirodni suspsituirane grupe (acetatna,

hidroksipropilna,...), stupnju supstitucije (DS), fizikalnom obliku (granularni, preželatinizirani, ...), prisutnosti stranih komponenti (proteina, masnih kiselina, fosfornih komponenti, ...) i dr. Za proizvodnju komercijalnih modificiranih škrobova najčešće se upotrebljavaju škrobovi kukuruza, voštanog kukuruza, tapioke i krumpira.

#### **2.1.4.1. Esteri škroba**

Škrobni esteri se dobivaju uvođenjem funkcionalnih grupa (acetatne, fosfatne, hidroksipropilne,...) u škrobnu makromolekulu čime se znatno poboljšavaju funkcionalna svojstva škrobnih pasti.

Acetiliranjem se dobivaju modificirani škrobovi s nižom temperaturom želatinizacije, smanjenom tendencijom retrogradacije i sinereze škrobnih pasta (gelova), osobito onih čuvanih pri niskim temperaturama (9). Također, navedeni škrobovi imaju stabilnu strukturu pri fluktuaciji temperatura (zamrzavanje/odmrzavanje).

Kako bi se dobili modificirani škrobovi sa što boljim funkcionalnim svojstvima, esterifikacija škroba se najčešće vrši u kombinaciji s umrežavanjem.

#### ***Škrobni acetati***

Kao reagensi u proizvodnji škrobnih acetata koriste se octena kiselina, acetanhidrid, vinil acetat, N-acetilimidazol, acetil fosfat i N-acetil-N'-metilimidazol-klorid (9, 49). U mnogim procesima proizvodnje acetiliranih škrobova koriste se neki oblici aktivacije kako bi se ubrzale reakcije. Anhidrid octene kiseline (acetanhidrid) uglavnom se upotrebljava za acetiliranje škroba. Upotrebljava se sam ili s katalizatorima, ali i u kombinaciji sa octenom kiselinom i piridinom u alkalnim vodenim suspenzijama.

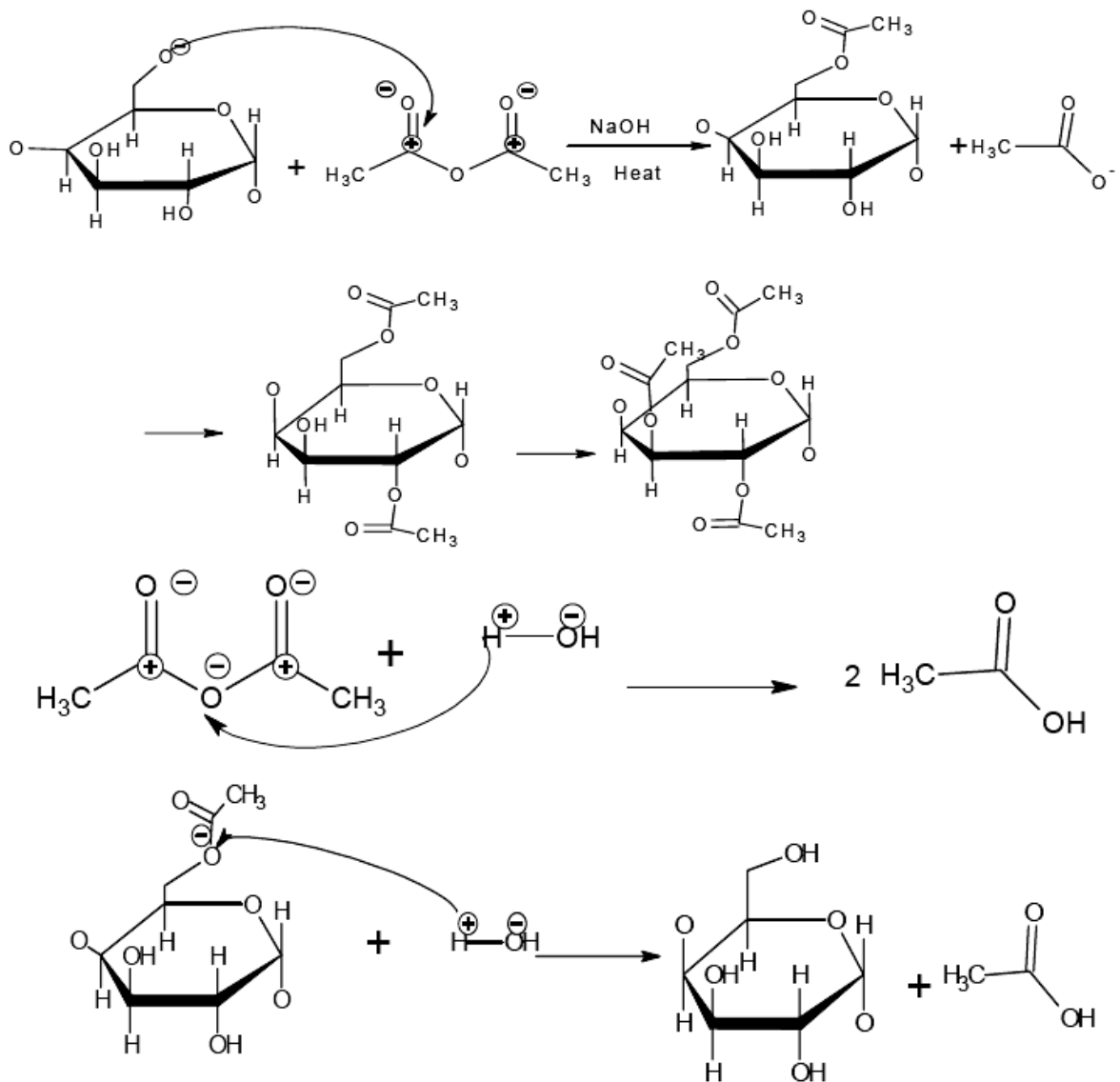
Upotreba kiselih katalizatora, poput sumporne kiseline u kombinaciji sa acetanhidridom dovodi do značajne degradacije škroba. Kombinacija acetanhidrida i octene kiseline bez katalizatora spori je postupak acetiliranja. Postupak se odvija puno brže uz dodatak 1 % sumporne kiseline.

U svrhu acetiliranja škroba često se koristi kombinacija acetanhidrida i piridina, pri čemu se postiže visoki DS s minimalnom degradacijom. Acetiliranje škroba u vodenoj suspenziji acetanhidrida uz prisutnost vodikovog peroksida i soli željeza, snižava temperaturu želatinizacije škroba bez značajne degradacije.

Fizikalno-kemijska svojstva acetiliranih škrobova ovise o (50):

- kemijskoj strukturi škroba,
- stupnju supstitucije (DS) i
- rasporedu suspsituiranih acetatanih skupina na škrobnim molekulama.

Acetiliranje se može primijeniti i u kombinaciji sa drugim vrstama modifikacija kao što su umrežavanje ili oksidacija.



Slika 15. Kemijske reakcije tijekom acetiliranja škroba (51).



Sarrtrat i sur. (52) pripremali su nisko-supstituirane acetilirane kana škrobove. Paste i gelovi acetiliranih škrobova imali su znatno manju tendenciju retrogradacije i sinereze u postupcima višestrukog zamrzavanja/odmrzavanja. Također, gelovi acetiliranih škrobova bili su prozirniji i meški. Pri sniženom pH (2,6, 3 i 4) nije bilo značajnih promjena svojstava želatinizacije i viskoznosti.

Acetiliranje škroba *korejske* riže povećava topljivost i viskoznost škroba tijekom zagrijavanja, a snižava temperaturu želatinizacije. Također, acetilirani škrobovi imali su veću čvrstoću gela (53).

Singh i sur. (54) istraživali su utjecaj morfologije granula na stupanj supstitucije tijekom acetiliranja te utjecaj acetiliranja na svojstva škroba kukuruza i krumpira. Pri istim uvjetima acetiliranja kukuruzni škrobovi su imali niži stupanj supstitucije od krumpirovih. Osim toga, različite vrste krumpirovog škroba pokazale su značajnu razliku u stupnju supstitucije. Acetilirani škrobovi imali su niže temperature i entalpije želatinizacije u usporedbi sa nativnim, s tim da su spomenute razlike bile znatno izraženije kod škrobova krumpira s većim udjelom manjih granula. Paste acetiliranih škrobova imale su značajno manju tendenciju retrogradacije u odnosu na paste nativnih škrobova.

Xu i sur. (51) su pripremali visoko-supstituirane acetilirane škrobove visoko-amiloznog kukuruznog škroba. Acetiliranje provodili su sa acetanhidridom uz katalizator NaOH (50 %-tna otopina). Povećanjem udjela acetanhidrida i vremena reakcije povećavao se stupanj supstitucije (DS). Iskorištenje reakcije (RE) bilo je veće s dužim vremenom reakcije, a smanjivalo se povećanjem udjela acetanhidrida. Nadalje, povećanjem količine katalizatora (NaOH) povećavao se i DS i RE. Analiza strukture visoko-supstituiranih acetiliranih škrobova provedena je difrakcijom X-zrakama. Rezultati su pokazali da acetiliranjem kristalinična struktura granule prelazi u amorfnu i to srazmjerno sa povećanjem DS.

Adebowale i sur. (55) su pripremali acetilirane i oksidirane škrobove vrste *Canavalia gladiata* te ispitivali svojstva pripremljenih škrobova. Modifikacijom škroba povećao se kapacitet bubrenja (acetilirani>oksidirani>nativni) i topljivost škrobova pri zagrijavanju (oksidirani>acetilirani> nativni). Viskoznost škrobnih pasti se acetiliranjem povećala, a oksidiranjem smanjila. Nadalje, modificirani škrobovi su imali niže temperature i entalpije želatinizacije od nativnog škroba.

Jeong i sur. (53) i Gonzales i Perez (56) su acetilirali škrobove različitih vrsta riže. Nakon acetiliranja promatrali su granule škroba elektronskim mikroskopom i uočili da dolazi do narušavanja strukture granula. Acetilacijom se povećala topljivost i viskoznost škroba tijekom zagrijavanja, a snizila temperatura želatinizacije. Slične rezultate su dobili Sodhi i

Singh (57) koji su također acetilirali različite vrste rižinih škrobova. Osim navedenog, otkrili su da se acetiliranjem smanjuje čvrstoća škrobnih gelova i to proporcijonalno s povećanjem stupnja supstitucije (DS). Nadalje, acetilirani škrobni gelovi su pokazali značajno smanjenje retrogradacije i sinereze tijekom skladištenja pri 4 °C.

Liu i sur. (58) su ispitivali svojstva običnog i voštanog rižinog škroba nakon umrežavanja i acetiliranja. Rezultati su pokazali da acetiliranjem nakon umrežavanja škroba dolazi do sniženja temperature želatinizacije i povećanja viskoznosti. Slične rezultate su dobili Hung i Morita (59) koji su pripravljali dvostruko modificirane: acetilirano-umrežene pšenične škrobove. U radu su proučavali utjecaj veličine granula na iskorištenje reakcija modificiranja. Pokazalo se da su veće granule sklonije reagiranju sa acetanhidridom te time i narušavanju strukture, dok su umrežavanju sklonije manje granule. Osim toga, acetiliranjem se u usporedbi s umrežavanjem znatno više narušava struktura granula. Paste acetilirano-umreženih škrobova pšenice bile su vrlo stabilne na procese zamrzavanja/odmrzavanja.

### ***Upotreba škrobnih acetata***

Škrobni acetati imaju široku primjenu u proizvodnji hrane, prije svega za postizanje odgovarajuće teksture i stabilnosti prehrambenih proizvoda (60). Acetilirani škrobovi s relativno niskim stupnjem supstitucije (0,5-2,5 %) uglavnom se upotrebljavaju kao dodaci u prehrambenoj industriji zbog svojih karakterističnih fizikalno-kemijskih svojstava kao što su niža temperatura želatinizacije, visoka topljivost te stabilnost prilikom kuhanja i skladištenja (58, 61, 62). Paste priređene od navedenih modificiranih škrobova manje su podložne retrogradaciji, a time i sinerezi te zamućenju pri niskim temperaturama.

Viskoznost škrobne paste može se acetiliranjem sniziti ili povisiti, ovisno o vrsti škroba i postupku esterifikacije. Povećanje viskoznosti acetiliranih škrobnih pasti *Mucuna pruriens* i rižinog škroba objavili su Adebowale i Lawal (63) i Gonzales i Perez (56). Nasuprot tome, sniženje viskoznosti pasti škroba tapioke objavili su Agboola i sur. (64).

Kombiniranjem acetiliranja i umrežavanja dobivaju se škrobovi vrlo stabilne strukture. Acetilirani škrobovi se mogu preželatinizirati te kao takvi koristiti u proizvodnji instant umaka, mliječnih proizvoda (naručito niskokaloričnih) te raznih krema pri proizvodnji hrane.

U pekarskoj industriji veliki problem je mali rok trajanja pekarskih proizvoda zbog retrogradacije škroba. Dodatkom esterificiranih škrobova koji imaju veću moć vezivanja vode produžit će se trajnost navedenih proizvoda. U proizvodnji mesnih prerađevina esertificirani

škrobovi se koriste u svrhu vezanja vode, smanjenja gubitaka tijekom kuhanja, poboljšanja teksture i produženja trajnosti proizvoda. Nekim prehrambenim proizvodima kao npr. djelomično pripremljena hrana ili hrana za *catering* dodaju se umreženo-esterificirani škrobovi voštanog kukuruza ili tapioke u cilju održanja stabilne teksture i trajnosti. Kod proizvodnje majoneze i preljeva za salate, škrobovi se dodaju radi ugušćivanja i održanja stabilnosti pri niskim temperaturama. U tu svrhu najčešće se koriste umreženi i esterificirani škrobovi (7).

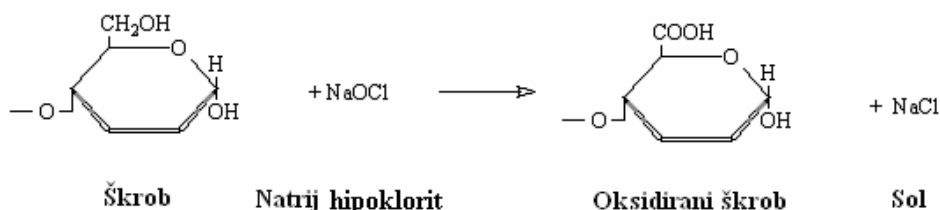
Acetati škroba se također upotrebljavaju i u tekstilnoj industriji, industriji papira kao i drugim industrijama.

#### 2.1.4.2. Proizvodnja i primjena oksidiranih škrobova

Iako mnogi reagensi oksidiraju škrob, hipokloriti se najčešće upotrebljavaju. Oksidacijom dolazi do depolimerizacije molekula škroba što rezultira manje viskoznom pastama i gelovima. Također, vezivanjem karbonilnih i karboksilnih grupa oksidirani škrobovi postaju otporniji na retrogradaciju (9).

Oksidacija škroba hipokloritom provodi se u vodenim otopinama s natrijevim hipokloritom uz kontrolu pH, temperature te koncentracije hipoklorita i škroba. Budući da se pogoni za proizvodnju oksidiranih škrobova obično nalaze u tvornicama za mokru preradu kukuruza, škrob se iz rafinerija dodaje u tankove pri 18°-24° Bé. pH se kontrolira dodatkom razrijeđene otopine natrijeva hidroksida kako bi se neutralizirale proizvedene kisele tvari. Reakcije oksidacije odvijaju se pri temperaturama između 21 do 38 °C. Velik broj modifikata može se dobiti prilagođavanjem varijabli vremena, temperature, pH, koncentracije škroba i hipoklorita te brzine dodavanja hipoklorita.

Kada je oksidacija dostigla željeni nivo što se obično provjerava mjerenjem viskoznosti, reakcija se zaustavlja sniženjem pH na 5 do 7 te uklanjanjem suviška klor. Škrob se odvaja iz reakcijske smjese filtracijom ili centrifugiranjem te se ispire kako bi se odstranili nusproizvodi.



Slika 16. Oksidiranje škroba pomoću natrijeva hipoklorita.

Tijekom oksidacije hidroksilnih grupa škrobnih molekula formiraju se karboksilne i karbonilne skupine. Također, dolazi do cijepanja nekih glikozidnih veza i time do smanjenja stupnja polimerizacije. Tijekom postupka oksidacije pomoću hipoklorita otapa se 70 do 80 % nečistoća škroba koje sadrže dušik te se uklanjaju pigmenti. Udio slobodnih masnih kiselina snizuje se za 15 do 20 % u produženom postupku, pri čemu se najveće sniženje događa u ranim fazama reakcije.

Škrobovi oksidirani hipokloritom primjenjuju se u granularnom obliku. Zahvaljujući efektu izbjeljivanja tijekom tretiranja hipokloritom i otapanju te ispiranju proteina i pigmenta iz škroba, oksidirani škrob je bjelji nego nativni. Oksidirani škrobovi su osjetljivi na povišenu temperaturu te obično požute ili posmeđe kada su izloženi visokim temperaturama. Pojava žute boje tijekom sušenja povezana je sa sadržajem aldehida. Pri povećanom udjelu aldehida oksidirani škrob postaje jako žut tijekom skladištenja. Oksidirani škrobovi želatiniziraju pri nižim temperaturama od nativnih škrobova.

Promjene viskoznosti i retrogradacije tijekom stajanja paste oksidiranog krumpirovog škroba povezuju se sa stupnjem tretmana hipokloritom– visoki stupanj oksidacije uzrokuje manju retrogradaciju i promjenu viskoznosti tijekom skladištenja. Paste oksidiranih škrobova su prozirnije i imaju nižu viskoznost od pasti nativnih škrobova (9).

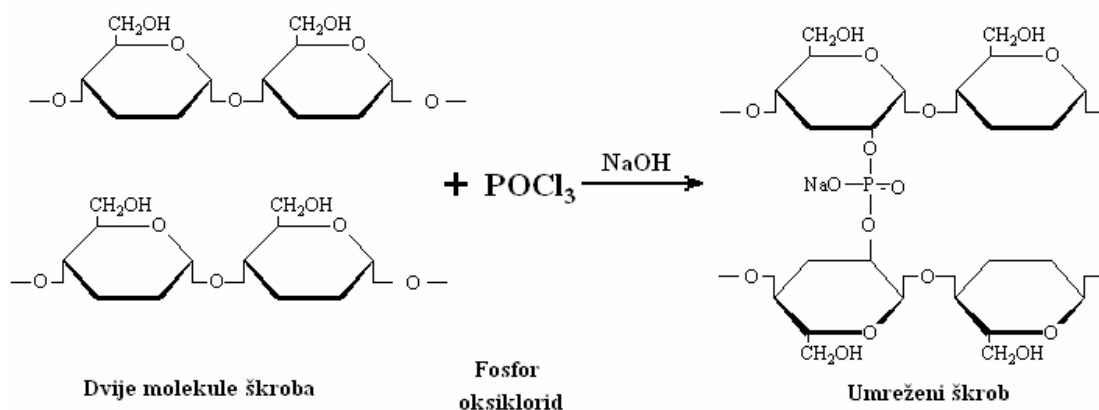
U prehrambenoj industriji oksidirani škrobovi koriste se za ugušćivanje, formiranje filma, povezivanje različitih sastojaka hrane ta kao emulgatori (65, 66).

Oko 80-85 % škroba oksidiranog hipokloritom upotrebljava se u industriji papira. Većinom se upotrebljava za premazivanje papira gdje se odlikuje visokom fluidnošću i dobrim povezivanjem te svojstvima lijepljenja. Upotrebljavaju se i u proizvodnji konstrukcijskih materijala, kao što su materijali za izolaciju, parketi i opeke kako bi se osigurala svojstva povezivanja i lijepljenja.

#### **2.1.4.3. Proizvodnja i primjena umreženih škrobova**

Kada se škrob tretira sa multifunkcionalnim reagensima dolazi do njegovog umrežavanja. Korištenjem navedenih reagenasa dolazi do stvaranja intermolekularnih mostova i poprečnih veza između molekula škroba te se time značajno povećava prosječna molekulska masa škroba (67). Budući da škrob sadrži mnoge hidroksilne skupine događaju se i neke intramolekularne reakcije.

Reakcija škroba sa multifunkcionalnim agensima ne koristi se samo za povezivanje između molekula škroba već i za povezivanje škroba sa supstratima, poput celuloze.



Slika 17. Umrežavanje škrobova pomoću fosfor oksiklorida.

Sredstvo za umrežavanje stvara kovalentne veze koje granulu čine otpornijom na visoke temperature, mehaničko djelovanje (miješanje) i kemijske reakcije (67). Škrobovi sa visokim stupnjem umreženja ne želatiniziraju u kipućoj vodi niti u autoklavima. Niski stupnjevi umreženja minimaliziraju ljepljivost škrobnih pasti.

Među umreženim škrobovima, najčešće se proizvode diškrob fosfati (eng. distarch phosphates) i diškrob adipati (eng. distarch adipates).

Umreženi škrobovi upotrebljavaju se kada je potrebna stabilna, visoko viskozna pasta pri visokoj temperaturi ili niskom pH (68). Obično se upotrebljavaju u kombinaciji s drugim tipovima modifikacija. Tako se upotrebljavaju u preljevima za salate kako bi osigurali stabilnost pri niskim pH. Pri konzerviranju hrane prisustvo umreženih škrobova osigurava nisku početnu viskoznost što omogućava brzi prijenos topline te nagli porast temperature potreban za brzu sterilizaciju, dok kasnije pri vrlo visokim temperaturama dolazi do ugušćivanja, čime se postižu odgovarajuća teksturalna svojstva. Umreženi škrobovi s niskim sadržajem amiloze upotrebljavaju se u proizvodnji kolača, keksa, snack proizvoda (naročito ekspanziranih) i sl.

#### 2.1.4.4. Proizvodnja i primjena škrobova modificiranih fizikalnim metodama

Proizvodnja preželatiniziranih škrobova je najvažnija fizikalna modifikacija škroba. Preželatinizirani škrobovi se dobivaju tako da se najprije provede želatinizacija, a zatim sušenje škroba. Sušenje se provodi na valjcima, ekstruzijom ili raspršivanjem. Ovako dobiveni škrobovi se otapaju pri znatno nižim temperaturama od nativnih, a moguće je dobiti škrobove koji se otapaju i u hladnoj vodi.

Osim nativnih, proizvode se i preželatinizirani predhodno kemijski ili enzimski modificirani škrobovi (umreženi, esterificirani, oksidirani, i dr.).

Preželatinizirani škrobovi se koriste kao dodaci u proizvodnji snack proizvoda, keksa, pekarskih proizvoda, mesnih prerađevina, umaka, i drugih proizvoda gdje se koriste u svrhu postizanja određene teksture, povezivanje različitih sastojaka i vezanja vode (69).

#### 2.1.4.5. Škrobni hidrolizati i ostali derivati škroba

##### *Škrobni hidrolizati*

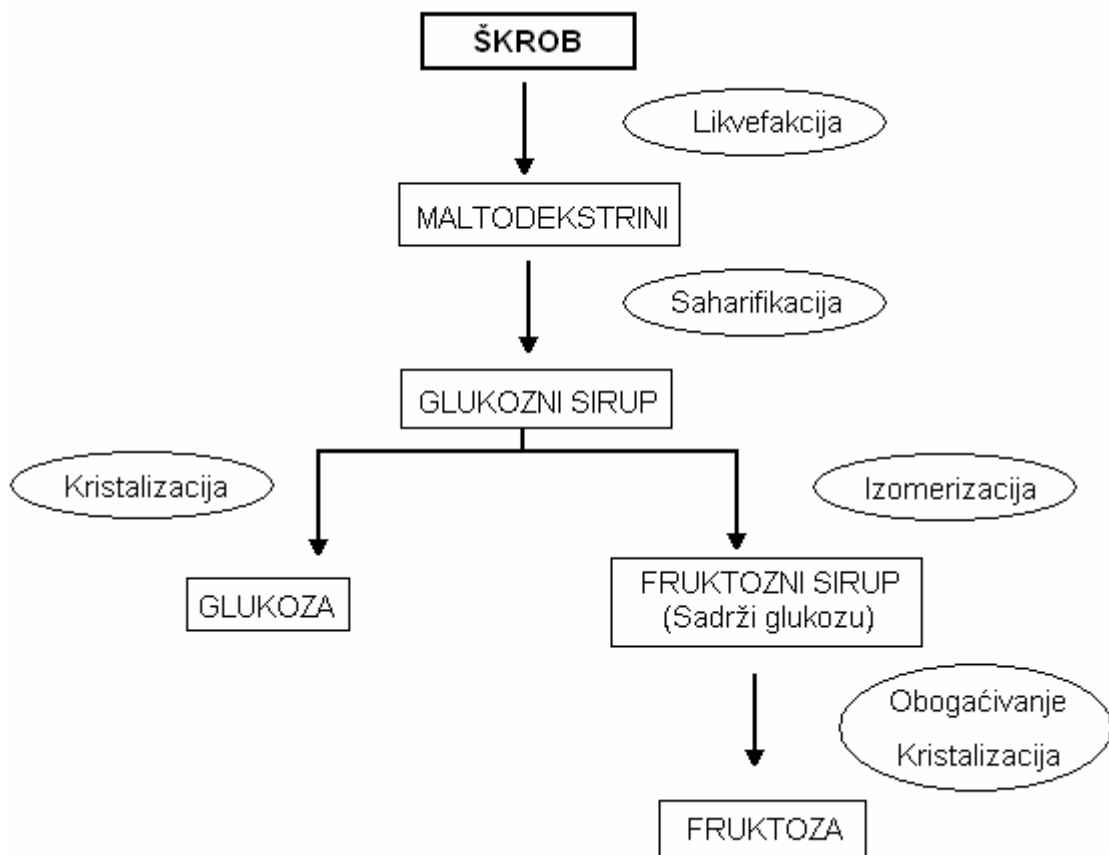
Škrobni hidrolizati se dobivaju cijepanjem  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 i/ili  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6 glikozidnih veza molekula amiloze i amilopektina procesom koji se naziva *hidroliza škroba*. Hidrolizom škroba se proizvodi vrlo velik broj različitih proizvoda (sirupa) koji se prije svega razlikuju u tzv. dekstroznom ekvivalentu (DE). Dekstrozni ekvivalent izražava postotak reducirajućih šećera računato kao D-glukoza na suhu tvar. Prema „Pravilniku o šećerima i ostalim saharidima te šećernim i škrobnim sirupima“, škrobni sirupi označavaju pročišćenu, koncentriranu vodenu otopinu djelomično razgrađenog škroba koja se može dobiti kiselinskom, kiselinsko-enzimskom ili enzimsko – enzimskom razgradnjom (70).

Prema dekstroznom ekvivalentu sirupe dijelimo na:

- |         |  |
|---------|--|
| Tip I   | DE 20-37 označava sirup s niskim udjelom mono-, di- i trisaharida.   |
| Tip II  | DE 38-57 označava sirup s visokim udjelom mono- i disaharida ovisno o postupku. U ovu grupu spadaju maltozni sirupi. |
| Tip III | DE 58-72 označava sirup s visokim udjelom mono-, di- i trisaharida uz male količine viših saharida.                  |
| Tip IV  | DE > 73 označava sirup sa visokim udjelom mono- i disaharida uz male količine viših saharida.                        |

Kao što se vidi škrobni sirupi se općenito karakteriziraju sa DE. Ovakva karakterizacija ima određena ograničenja ovisno o tehnološkom postupku proizvodnje. Tako dva škrobna sirupa mogu imati isti DE, a udio glukoze, di-, tri- i viših saharida potpuno različit (24).

Kao što je spomenuto škrobni sirupi se dobivaju kiselinskom, kiselinsko-enzimskom ili enzimsko – enzimskom razgradnjom škroba. Svaki od spomenutih postupaka ima određene prednosti i nedostatke. Opći prikaz proizvodnje škrobnih hidrolizata prikazan je na slici 18.



Slika 18. Opći prikaz proizvodnje škrobnih hidrolizata (24).

Prednosti kiselinske hidrolize su brzina i mogućnost potpune hidrolize. Nedostaci su vezani za boju sirupa (posmeđivanje) i okus, nastajanje soli tijekom neutralizacije kao nusproizvoda koje je potrebno dodatnim postupkom izdvojiti (24).

Enzimaska hidroliza ima niz prednosti u odnosu na kiselinsku (72):

- manja potrošnja energije,
- enzimi su znatno specifičniji u svome djelovanju i time nastaje manje nepoželjnih produkata, odnosno rezultat je kvalitetniji i stabilniji proizvod,
- manje su negativne posljedice na opremi u kojoj se vodi proces (npr. manja je pojava korozije),
- veće iskorištenje te
- manja količina otpadne vode i manja potrošnja kemikalija.

Enzimi koji se koriste u kiselinskoj hidrolizi škroba prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Enzimi koji se koriste za hidrolizu škroba (71).

Enzim	Izvor	Djelovanje
$\alpha$ -amilaza	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	Cijepa $\alpha$ -1,4-oligosaharidne veze pri čemu nastaju $\alpha$ -dekstrini i maltoza (G2), G3, G6 i G7 oligosaharidi
	<i>B. licheniformis</i>	Cijepa $\alpha$ -1,4-oligosaharidne veze pri čemu nastaju $\alpha$ -dekstrini i maltoza, G3, G4 i G5 oligosaharidi
	<i>Aspergillus oryzae</i> , <i>A. niger</i>	Cijepa $\alpha$ -1,4-oligosaharidne veze pri čemu nastaju $\alpha$ -dekstrini, maltoza i G3 oligosaharidi
saharificirajuća $\alpha$ -amilaza	<i>B. subtilis</i> ( <i>amylosacchariticus</i> )	Cijepa $\alpha$ -1,4-oligosaharidne veze pri čemu nastaju $\alpha$ -dekstrini i maltoza, G3, G4, te do 50 % (w/w) glukoze
$\beta$ -amilaza	Sladni ječam	Cijepa $\alpha$ -1,4-oligosaharidne veze sa ne-reducirajućeg kraja pri čemu nastaju «granični» dekstrini i $\beta$ -maltoza
glukoamilaza	<i>A. niger</i>	Cijepa $\alpha$ -1,4- i $\alpha$ -1,6-veze sa ne-reducirajućeg kraja, pri čemu nastaje $\beta$ -glukoza
pululanaza	<i>B. acidopullulyticus</i>	Cijepa $\alpha$ -1,6-veze pri čemu nastaju ravnolančani maltodekstrini.

Pored enzima koji se koriste za hidrolizu škroba veliko značenje ima i enzim glukoza izomeraza čiji razvoj predstavlja jedan od većih uspjeha enzimske tehnologije. Glukoza izomeraza se u proizvodnji sirupa koristi isključivo kao imobilizirani enzim. U ravnotežnom stanju pri 60 °C oko 51 % glukoze iz reakcijske smjese biva prevedeno u fruktozu.



Trenutno se u svijetu troši preko 50 milijuna tona sirupa od čega je oko 60 % 55 %-tni fruktozni sirup, a ostatak 42 %-tni sirup (42 % fruktoze) (72).

*Maltodekstrini* (hidrolizati škroba dekstroznog ekvivalenta nižeg od 20) upotrebljavaju se kao dodaci za postizanje određene teksture prehrambenih proizvoda (umaci, smrznute juhe, ...). U proizvodnji kuhanih mesnih prerađevina koriste se kao sredstvo za povezivanje različitih sastojaka. U konditorskoj industriji se koriste kao zamjena za *arabic gumu* u proizvodnji žvakaćih guma te kao sredstva za sprječavanje kristalizacije saharoze u proizvodnji bombona (24). Određeni maltodekstrini se koriste kao zamjene za masti u proizvodnji različitih proizvoda kao što su punjenja za peciva i slastice, nisko-kalorična majoneza, maslac, margarin i drugi tipovi namaza (73). Ovi maltodekstrini sa niskim stupnjem hidrolize sadrže manje od 5 % glukoze, maltoze i maltotrioze.

Tablica 7. Relativna slatkoća različitih sladila.

Sladilo	Relativna slatkoća
Saharoza	1,0
Glukoza	0,7
Fruktoza	1,3
Galaktoza	0,7
Maltoza	0,3
Laktoza	0,2
Rafinoza	0,2
Hidrolizirana saharoza	1,1
Hidrolizirana laktoza	0,7
Glukozni sirup (DE 11)	<0,1
Glukozni sirup (DE 42)	0,3
Glukozni sirup (DE 97)	0,7
Maltozni sirup (DE 44)	0,3
Visokokonverzirani sirup (DE 65)	0,5
HFCS (42% fruktoze)	1,0
HFCS (55% fruktoze)	1,1
Aspartam	180

Grupa proizvoda *glukozni sirupi* predstavljaju škrobne hidrolizate dekstroznog ekvivalenta od 20 do 80, različitog sastava i svojstava (74). Glukozni sirupi se uglavnom upotrebljavaju kao zaslađivači, sredstva za postizanje određene viskoznosti, vezivanje vode te sprječavanje kristalizacije saharoze ili laktoze. Sposobnost sprječavanja kristalizacije saharoze i laktoze je veća što je DE sirupa niži.

Spomenuta sposobnost sprječavanja kristalizacije saharoze tijekom proizvodnje i skladištenja razlog je zbog čega glukozni sirupi imaju vrlo široku primjenu u konditorskoj industriji u proizvodnju proizvoda koji sadrže saharozu.

U proizvodnji fondan proizvoda glukozni sirupi koriste se za postizanja fine zrnaste kristalinične teksture (74). Slatkoća, aktivitet vode i tekstura proizvoda ovise o sastavu šećera u proizvodu.

Glukozni sirupi sa visokim DE (velik udio ugljikohidrata male molekulske mase) koriste se kao dodaci za sniženje temperature smrzavanja te povišenje temperature vrenja i osmotskog tlaka različitih prehrambenih proizvoda. Također, navedeni sirupi se koriste za proizvodnju *fruktoznih sirupa*.

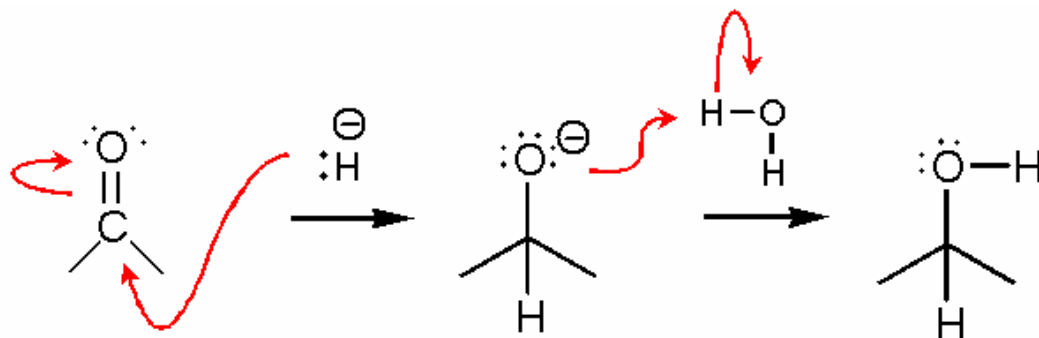
*Fruktozni sirupi* se proizvode iz glukoznog sirupa djelovanjem enzima glukoza izomeraze. Ovi sirupi imaju slatkoću sličnu kao invertni šećer (tablica 7), a koriste se kao sladila u proizvodnji različitih prehrambenih proizvoda i napitaka kao zamjena za saharozu prije svega iz ekonomskih razloga. Tako se fruktozni sirup (55 %-tni) upotrebljava u proizvodnji gaziranih napitaka gdje zamjenjuje 50 % saharoze. Navedeni sirup predstavlja količinski vjerojatno najveću primjenu pojedinačnih škrobnih derivata (74).

*Amilodekstrini* su škrobni derivati koji se proizvode pomoću enzima izoamilaze ili pululunaze koji cijepaju  $\alpha$ -1,6-veze (mjesto grananja škrobnih molekula), a sastoje se od amiloze i linearnih malto-oligosaharida. Poznato je da otopljene škrobne molekule tijekom stajanja rekristaliziraju (retrogradacija), pri čemu linearne molekule imaju znatno veću tendenciju retrogradacije. Brzina retrogradacije linearnih molekula ovisi o stupnju polimerizacije (SP) i najveća je kod molekula SP između 50 i 100. Amilodekstrini zbog navedenih svojstava kristalizacije sadrže veliku količinu rezistentnih škrobova, koji se koriste kao dodaci za poboljšavanje funkcionalnih svojstava proizvoda. Osim toga, amilodekstrini imaju značajnu primjenu u proizvodnji lijekova gdje se koriste kao nosači supstanci lijeka te za postizanje kompaktnosti i stabilnosti tableta (74).

Redukcijom karbonilnih skupina aldoza ili ketoza dolazi do vezanja vodika na dvostruku vezu između atoma kisika i ugljika. Vezanje vodika na dvostruku vezu naziva se hidrogenacija (slika 19). Ovim reakcijama proizvode se *polialkoholi* (*šećerni alkoholi*).

Hydrogenacija D-glukoze se lako postiže uz plin vodik pri povišenom tlaku u prisustvu katalizatora *renej nikla*, pri čemu nastaje glucitol (sorbitol). D-manitol se zajedno sa sorbitolom proizvodi hydrogenacijom D-fruktoze.

Polialkoholi su vrlo stabilni pri visokim temperaturama te ne reagiraju sa aminokiselinama. Općenito, imaju oko 50 % manju energetska vrijednost u odnosu na saharozu, ne fermentiraju u usnoj šupljini te stoga ne izazivaju karijes, također imaju ugodan i neutralan okus. Najčešće se upotrebljavaju za proizvodnju različitih proizvoda sa smanjenim udjelom šećera (75). Šećerni alkoholi tijekom konzumacije daju osjećaj hlađenja, naročito sorbitol i ksilitol, što se koristi u proizvodnji različitih konditorskih proizvoda. Osim toga, upotrebljavaju se kao emulgatori, sredstva za stabiliziranje, za vezanje vlage, za kontrolu kristalizacije te kao krioprotektori.



Slika 19. Mehanizam redukcije (hydrogenacije) karbonilnih skupina.

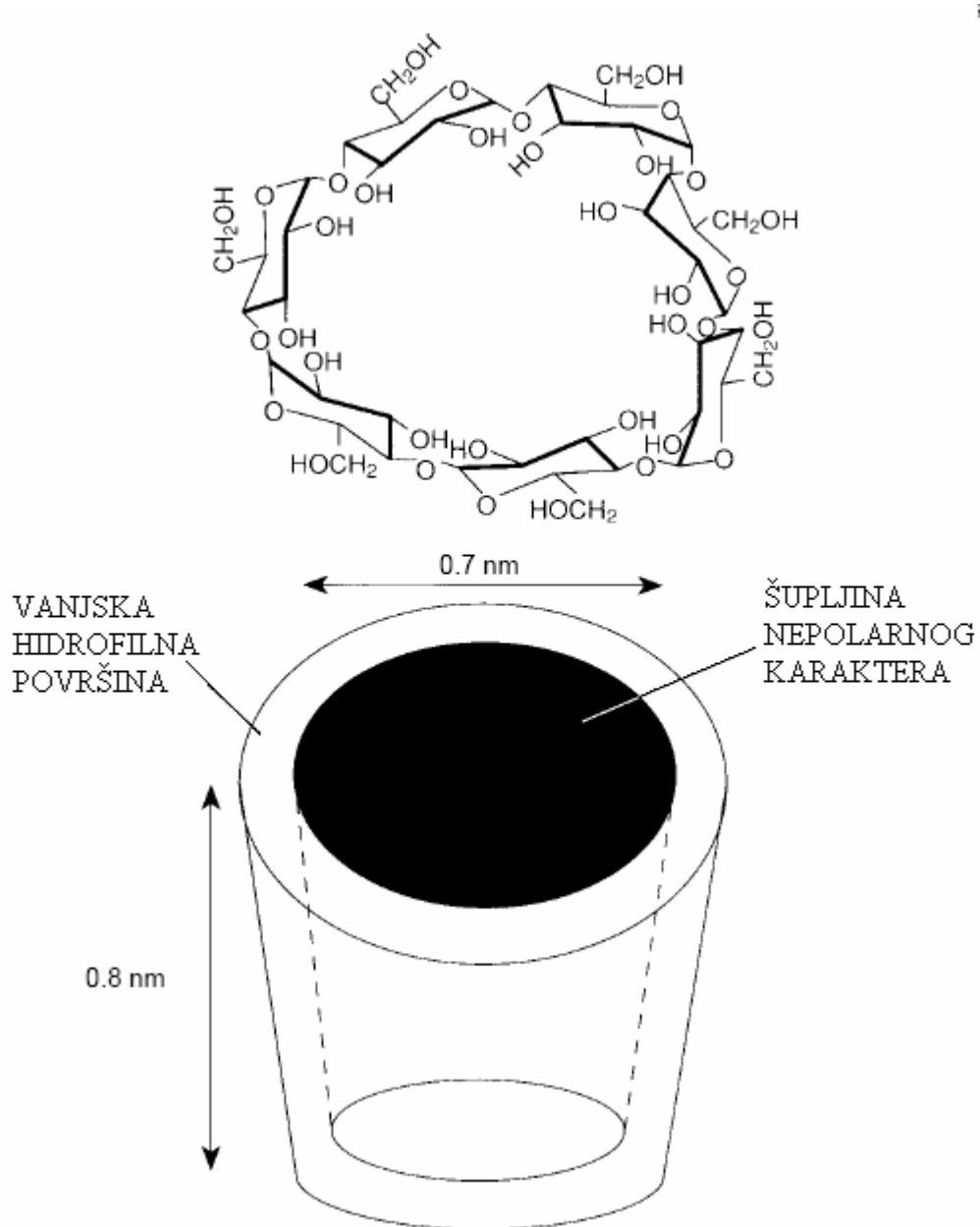
Ciklodekstrin glukano-transferaze (CGTaze) (1,4- $\alpha$ -glukan-4- $\alpha$ -D-glukan-transferaze) su enzimi koji mogu linearne molekule škroba prevesti u cikličke pri čemu nastaju tzv. *ciklodekstrini* (24, 72). Ciklodekstrini su ciklički i nereducirajući oligosaharidi izgrađeni od  $\alpha$ -D-glukoze povezanih 1,4-glikozidnim vezama. CGTaze prevode linearne molekule u ciklodekstrine koje sadrže uglavnom 6, 7, i 8 jedinica glukoze. Molekule sa većim brojem glukoznih jedinica nisu dobri supstrati za navedene reakcije.

Unutrašnjost molekule ciklodekstrina je hidrofobna, dok je vanjski omotač hidrofilan (slika 20). Takva struktura omogućava formiranje stabilno *uklopljenih kompleksa* s različitim organskim molekulama ili solima.

Ciklodekstrini se koriste za (24):

- enkapsulaciju različitih lakohlapljivih komponenti (aroma),
- stabiliziranje emulzija,
- uklanjanje neželjenih spojeva,
- modifikaciju kemijskih aktivnosti molekula zaštitom funkcionalnih skupina,

- povećanje topljivosti,
- zaštita od oksidativnih reakcija te
- uklanjanje kolesterola iz mlijeka.

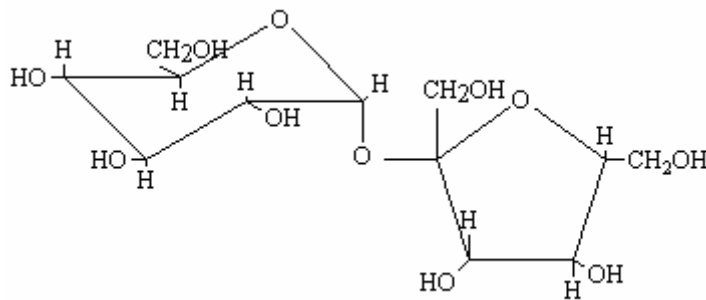


Slika 20. Prikaz strukture  $\beta$ -ciklodekstrina (24).

## 2.2. Saharoza

Saharoza je disaharid široko rasprostranjen u biljnom svijetu. Nalazi se u staničnom soku mnogih biljaka, a tehnički se uglavnom proizvodi iz šećerne repe i šećerne trske. Konzumni šećer, odnosno kristalna saharoza je najvažnije sladilo u ljudskoj prehrani. Ima vrlo visoku energetska vrijednost (1650 J/100 g), a uz masti je jedan od najjeftinijih izvora energije. Saharoza je nereducirajući šećer, sastoji se od  $\alpha$ -D-glukoze i  $\beta$ -D-fruktoze (slika 21) povezanih glikozidnom vezom. Kristalizira u monoklinskom sustavu i daje hemimorfne kristale. Kristal saharoze je vrlo složen i predstavlja kombinaciju šest kristalografskih oblika. Topljiva je u vodi, a netopljiva u većini organskih otapala.

Saharoza je prije svega sladilo, zatim i sredstvo za konzerviranje brojnih prehrambenih proizvoda, a podjednako se upotrebljava u prehrambenoj industriji i kućanstvima. Dobro je topljiva u vodi, ima ugodan sladak okus, a u organizmu se potpuno i brzo resorbira.



Slika 21. Strukturni prikaz molekule saharoze.

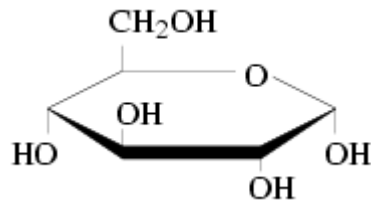
## 2.3. Glukoza

Glukoza je monosaharid i jedan od najvažnijih ugljikohidrata kako u prirodi tako i u prehrambenoj industriji. Koristi se kao izvor energije kod životinja i biljaka. Glukoza je jedan od glavnih produkata fotosinteze. Celuloza, škrob i glikogen su u potpunosti izgrađeni od glukoznih jedinica. Prirodni oblik D-glukoze, naziva se još i dekstroza, naročito u prehrambenoj industriji.

Glukoza se komercijalno proizvodi hidrolizom škroba (enzimskom, kiselinskom i kiselinsko-enzimskom hidrolizom) (76). Osim kristalne glukoze, hidrolizom škroba i

daljnjom preradom proizvodi se čitav niz proizvoda koji sadrže veći ili manji udio glukoze (glukozni sirupi različitog DE, fruktozni sirupi, totalni šećer).

Glukoza se koristi u prehrambenoj industriji u proizvodnji različitih konditorskih proizvoda, žvakaćih guma, voćnih preradevina i dr.



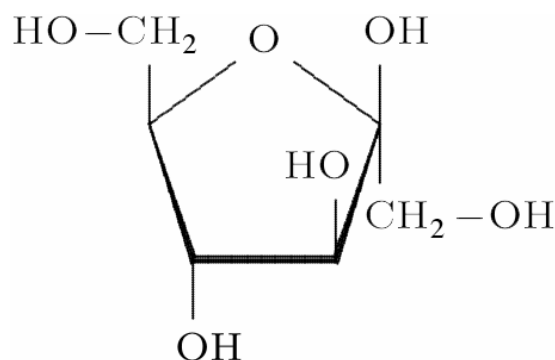
Slika 22. Strukturni prikaz molekule glukoze.

## 2.4. Fruktoza

Fruktoza je prisutna u mnogim vrstama slatkog voća. Nalazi se u medu i u invertnom šećeru i sprječava njihovu kristalizaciju. Oko 1,3 do 1,7 puta je slađa od saharoze, a komercijalno se najviše proizvodi izomerizacijom glukoznog sirupa koji se dobiva hidrolizom škroba (77).

Fruktoza je keto-heksoza i ubraja se u jednostavne šećere. U usporedbi sa glukozom i saharozom više je higroskopska i lakše topljiva. Zbog cijene, slatkoće i funkcionalnih svojstava koja pozitivno utječu na aromu i stabilnost proizvoda fruktoza se sve više upotrebljava u proizvodnji prehrambenih proizvoda, naročito napitaka. Pored zaslađivača, fruktoza ima ulogu konzervansa u različitim voćnim proizvodima.

U ljudskom organizmu resorpcija fruktoze i transport do stanice ne ovisi o inzulinu te se stoga može koristiti u proizvodnji hrane za dijabetičare.



Slika 23. Strukturni prikaz molekule  $\beta$ -D-fruktoze

## 2.5. Trehaloza

Trehaloza je disaharid koji se sastoji od dvije molekule D-glukoze povezane  $\alpha$ -1,1 glikozidnom vezom (78). Kao komercijalni proizvod nalazi se u obliku dihidrata. Kombinacija molekulske strukture i fizikalno-kemijskih svojstava rezultira vrlo stabilnim disaharidom. Trehaloza ima nisku kalorijsku vrijednost i manju slatkoću od saharoze (oko 45%) (79).

Trehaloza ima neka specifična fizikalna svojstva kao što su visoki stupanj optičke rotacije ( $(\alpha)_D^{20} + 178^\circ$ ), niska higroskopnost te ponašanje prilikom taljenja. Počinje se taliti na  $97^\circ\text{C}$ , daljnjim zagrijavanjem uklanja se voda sve dok se materijal ponovno ne skrutne pri  $130^\circ\text{C}$ , a tako dehidratizirana trehaloza se tali na  $230^\circ\text{C}$ . U usporedbi s drugim šećerima trehaloza je stabilnija u širokom rasponu pH vrijednosti i temperature te ima znatno višu temperaturu staklastog prijelaza (tablica 8) (80, 81).

Tablica 8. Temperature staklastog prijelaza različitih šećera (81).

Šećer	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
Trehaloza	115
Maltoza	84
Saharoza	60
Glukoza	37
Fruktoza	5
Riboza	-22

Trehaloza se u prirodi uglavnom nalazi u  $\alpha$ ,  $\alpha$  obliku ( $\alpha$ -D-glukopiranozil  $\alpha$ -D-glukopiranozid, šećer gljiva). Postoje i izomeri  $\alpha$ ,  $\beta$  (neotrehaloza) i  $\beta$ ,  $\beta$  (izotrehaloza), no oni se vrlo rijetko nalaze u prirodi (82). Trehalozu sadrže različite biljke, alge, gljivice, kvasci, bakterije, kukci i druge nekralježnjaci.

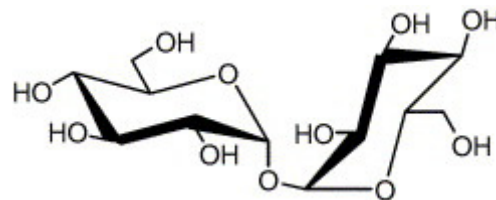
U pivskom kvascu biosintezu trehaloze katalizira enzim koji omogućava reakciju UDP-D-glukoze i D-glukoze-6 fosfata čime nastaje UDP i  $\alpha$ ,  $\alpha$ -trehaloza-6-fosfat. Fosfat se uklanja enzimskim putem te zaostaje molekula trehaloze. Nekoliko drugih organizama proizvode trehalozu na sličan način. Razgradnja trehaloze je popraćena vrlo specifičnim

enzimom trehalazom. Trehalaza je identificirana u mnogim organizmima koji sadrže trehalozu i neophodna je za katabolizam ove molekule.

Različiti izvori hrane mogu sadržavati značajne količine trehaloze, kao npr. med (0,1-1,9 %), pivski (0,01-5 %) i pekarski (15-20 %) kvasac, a time i većina proizvoda kod kojih se koristi kvasac. Nalazi se u beskralježnjacima, kao što je jastog (2,5 mg/100 ml krvi), komercijalno uzgajanim gljivama (8-12 %), sjemenjačama, kao što je suncokret i dr. Zbog svoje široke rasprostranjenosti smatra se da je trehaloza prisutna u ljudskoj prehrani tisućama godina.

Istraživanja molekulskih modela trehaloze u otopini su pokazala da trehaloza može štiti biomolekule od negativnih utjecaja koji nastaju uklanjanjem vode tijekom dehidracije ili zamrzavanja. Ova aktivnost pomaže u stabilizaciji tih biomolekula i inhibira ireverzibilnu denaturaciju (83). Istraživanja hidratacijskog potencijala trehaloze su pokazala da u odnosu na ostale oligosaharide trehaloza ima veću sposobnost hidratacije. To ukazuje na njezinu mogućnost stabiliziranja lipidnih dvosloja organiziranjem molekula vode oko membrana ili direktnom interakcijom s polarnim biomolekulama nakon što je uklonjena voda (84). Postoje tri mehanizma pomoću kojih se objašnjava spomenuto zaštitno djelovanje trehaloze: zamjena uklonjene vode, staklasti prijelaz i kemijska stabilnost (85, 86). Ova tri mehanizma se međusobno ne isključuju, već njihova kombinacija može pridonijeti stabilizirajućem efektu trehaloze.

Spomenuta svojstva omogućuju primjenu trehaloze u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, u biotehnologiji za očuvanje bakterija i kvasaca te u prehrambenoj industriji (u proizvodnji pića, smrznute hrane i konditorskih proizvoda) (80, 86-88). Donedavno se trehaloza praktički koristila samo u znanstvene svrhe i medicini. Ograničavajući faktor za širu primjenu trehaloze je bila cijena. Unapređenjem procesa proizvodnje smanjeni su troškovi proizvodnje, a time i cijene trehaloze te je danas moguća njezina šira primjena.



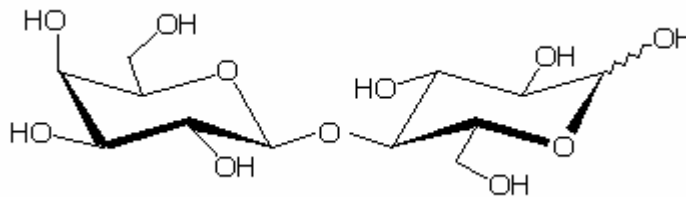
Slika 24. Strukturni prikaz molekule trehaloze.



## 2.6. Laktoza

Laktoza ili mliječni šećer je disaharid sastavljen od molekula D-glukoze i D-galaktoze. Kravlje mlijeko sadrži prosječno 4,8 % laktoze gdje predstavlja oko 37 % suhe tvari mlijeka. U mlijeku se pojavljuje u dva strukturno izomerna oblika,  $\alpha$ - i  $\beta$ -laktoza. Oba oblika imaju isti kemijski sastav, ali se razlikuju po nekim fizikalnim osobinama: kutu zakretanja ravni polarizirane svjetlosti, topljivosti i svojstvima kristalizacije.  $\alpha$ -laktoza kristalizira iz prezasićenih otopina čija je temperatura niža od 93,5 °C pri čemu nastaju kristali sa jednom molekulom kristalne vode. Kristali  $\beta$ -laktoze se dobivaju iz prezasićene otopine iznad 93,5 °C, a kristali ovog oblika ne sadrže kristalnu vodu.

Laktoza se proizvodi kristalizacijom iz prezasićene otopine sirutke. Tijekom kristalizacije otopina se brzo hladi. Nakon kristalizacije laktoza se suši i to najčešće postupkom raspršivanja (89).



Slika 25. Strukturni prikaz molekule laktoze.

Topljivost laktoze relativno je mala. Sa povišenjem temperature ona se znatno povećava, ali je manja od topljivosti saharoze i glukoze. Mala topljivost laktoze je jedan od čimbenika koji ograničava širu i veću upotrebu laktoze.

Farmaceutska i prehrambena industrija su permanentno tržište za mliječni šećer koji služi prije svega za proizvodnju tableta, kao dodatak hranjivim podlogama u proizvodnji dječje hrane te u pekarskoj i konditorskoj industriji (90, 91).

## 2.7. Sirutka

Sirutka je nusproizvod koji nastaje u proizvodnji proteinskih mliječnih proizvoda (sira i kazeina) čiji su osnovni sastojci laktoza, proteini i mineralne soli (92, 93). To je tekućina koja se izdvaja iz grušta poslije koagulacije proteina mlijeka enzimima, kiselinama ili toplinom (94).

Ovisno o načinu koagulacije kazeina nastaje:

1. Slatka sirutka, pH = 5,8 – 6,6.
2. Srednje slatka sirutka, pH = 5,0 – 5,8.
3. Kisela sirutka, pH niži od 5,0.

Sastav sirutke značajno varira i ovisi o vrsti sirovine iz koje se proizvodi te tehnologiji proizvodnje (tablica 9).

Tablica 9. Prosječan sastav sirutke u prahu.

Sastav	Slatka	Neutralizirana
Voda (%)	3,4	4,6
Proteini (%)	12,9	14,9
Masti (%)	1,16	0,8
Laktoza (%)	75,4	63,6
NaCl (%)	3-5	3-5

Tehnološki proces proizvodnje sirutke u prahu sastoji se iz dvije temeljne faze:

1. Ugušćivanje i koncentriranje sirutke ili njenih sastojaka koji se dobivaju raznim postupcima separacije sirutke.
2. Sušenje koncentrirane sirutke.

Koncentriranje sirutke se obavlja klasično uparavanjem ili primjenom membranskih postupaka koncentriranja (reverzna osmoza ili ultrafiltracija).

Druga faza proizvodnog procesa uključuje proces sušenja koji se obavlja na valjcima ili u tornjevima primjenom postupka raspršivanja. Kod sušenja sirutke veliki problem predstavlja relativno visok udio laktoze koja pri visokoj temperaturi postaje ljepljiva. Pored toga, sirutkin je prah jako higroskopian pri čemu dolazi do sljepljivanja čestica te nastajanja grudaste strukture. Proizvodnja nehigroskopskog praha ovisi o kristalizaciji laktoze koja mora započeti još u ugušćenoj sirutki.

Sirutka se koristi: u proizvodnji različitih napitaka (tekućih, polutekućih, fermentiranih, sa različitim dodacima), mesnih proizvoda, kao dodatak za želiranje, vezivanje vode, stvaranje pjene, ... (95).

## 2.8. Utjecaj šećera i proteina na svojstva škroba

Utjecaj šećera na svojstva želatinizacije škroba istraživali su mnogi znanstvenici pri čemu su predloženi mnogi mehanizmi (tablica 10) koji objašnjavaju zašto šećeri uzrokuju povišenje temperature želatinizacije, sniženje/povišenje viskoziteta pasti te povišenje/sniženje entalpija želatinizacije (42, 96, 97).

Tablica 10. Odabrani mehanizmi utjecaja šećera (otopljenih) na želatinizaciju škroba (96)

Fizikalna interakcija	Kemijska interakcija
Sniženje aktiviteta vode	Veći afinitet vode
Povišenje temperature vrelišta	Povećanje/smanjenje slobodne i vezane voda
<i>Antiplastifikacija</i> (eng. antiplastification) otapala šećer-voda	Interakcije škrob-voda
Povećanje slobodnog volumena, rezultira manji učinak plastifikacije sustava šećer-voda	<i>Odgodeno</i> otapanje
Brzina penetracije molekula šećera u škrobnu granulu	Promjene konformacije škrobnih polimera
Molekularna masa	Smanjenje mobilnosti molekula (prijenos, rotacija)
Povećanje viskoznosti	
Smanjenje brzine difuzije	
Smanjenje polarizacije vode	

Perry i Donald (41) su proučavali utjecaj šećera (glukoze i saharoze) na želatinizaciju škroba voštanog kukuruza i krumpira. Dodatak oba šećera uzrokovao je povišenje temperature želatinizacije škrobova, a saharoza je imala veći utjecaj. Također, povećanjem udjela šećera u suspenziji povećala se i temperatura želatinizacije. Slične rezultate za želatinizaciju pšeničnog škroba uz dodatak fruktoze i glukoze objavili su Sopade i sur. (96).

Chang i sur. (43) su istraživali utjecaj saharoze, glukoze i ksiloze na retrogradaciju kukuruznog škroba. Retrogradacija škroba bila je usporena dodatkom šećera. Ksiloza je imala najveći utjecaj na stabilnost gelova, zatim saharoza, a najmanji glukoza. Kalichevsky i sur. (98) su također utvrdili da saharoza sprječava retrogradaciju amilopektina tako što smanjuje viskoznost i mijenja strukturu faze voda–saharoza u sustavu škrob-saharoza-voda.

Katsuta i sur. (99) bavili su se istraživanjem utjecaja monosaharida (ksiloze, riboze, glukoze, fruktoze i galaktoze) i disaharida (saharoze i maltoze) na stabilnost gela rižinog škroba. Rezultati istraživanja pokazali su da veći utjecaj na inhibiranje retrogradativnih promjena škrobnog gela imaju disaharidi od monosaharida. Među monosaharidima, heksoze su više doprinosile stabilnosti gela.

Nasuprot spomenutim rezultatima, Maxwell i Zobel (100), te Chang i Liu (101) su utvrdili da saharoza, glukoza i maltoza povećavaju brzinu retrogradacije škroba pšenice i kukuruza. Nadalje, Ward i sur. (102) su objavili da dodatak glukoze ili fruktoze povećava brzinu retrogradacije škrobnih gelova kukuruza i pšenice tijekom skladištenja pri 23 °C.

Spomenute razlike u rezultatima, odnosno utjecaju šećera na retrogradaciju škroba mogu biti uzrokovane različitim udjelom/omjerom škroba i šećera te različitim uvjetima skladištenja (103).

Duran i sur. (104) su proučavali utjecaj niže-molekularnih dekstrina (DP 3 do 7) na želatinizaciju i retrogradaciju škroba. Maltodekstrini su uzrokovali povišenje temperature želatinizacije, a smanjenje retrogradacije tijekom skladištenja.

Fan i sur. (105) su u svom istraživanju pokazali da šećeri (fruktoza i saharoza) smanjuju degradaciju škroba tijekom ekstruzije, s tim da je fruktoza imala veći učinak.

El-Garaway i Abd El Salam (106) su pripremali i proučavali reološka svojstva mliječnih deserta na bazi sirutke i krumpirovog škroba. Prema dobivenim rezultatima uzorak sa: 4 % sirutke u prahu, 3 % krumpirovog škroba, 0,1 %  $\kappa$ -karagena, 10 % saharoze, 3 % mliječne masti i 3 % čokolade imao je najbolja reološka svojstva i stabilnost.

Yanes i sur. (107) su istraživali utjecaj hidrokoloida na reološka i senzorska svojstva modelnih sustava mliječnih napitaka. Pri koncentraciji  $\kappa$ -kagarena većoj od 0,03 % došlo je do velikog povećanja pseudoplastičnosti i viskoznosti promatranih sustava, dok se dodatkom natrijeva alginata povećala samo viskoznost. Osim toga, uzorci sa  $\kappa$ -kagarenom su pokazali bolje otpuštanje arome od uzoraka sa alginatima.

## 2.9. Hidrokoloide

Hidrokoloide su dugolančani, visokomolekularni polimeri koji se koriste za ugušćivanje i želiranje, kao sredstva za stabiliziranje pjena, emulzija i disperzija, za sprječavanje rasta kristala šećera i leda, vezanje arome i dr. Uglavnom su to polisaharidi, ali mogu biti i proteini biljnog i životinjskog porijekla. Komercijalno najvažniji hidrokoloide i njihovo porijeklo prikazano je u tablici 11, a značajna svojstva u tablici 12.

Tablica 11. Izvori komercijalno najvažnijih hidrokoloide (7).

Izvor	Hidrokoloide
Biljke	Pektin, guar, brašno sjemenki rogača, gumiarabika, celuloza, škrob
Mikroorganizmi	Ksantan, gellan, dextran
Morske alge	Karagen, alginati, agar
Animalni	Želatina, kazeinat, proteini sirutke, citozan

Tablica 12. Značajna svojstva nekih hidrokoloide (7).

Hidrokoloide	Ugušćivanje	Želiranje	Stabiliziranje
Pektin	-	+	+
Karagen	-	+	+
Guar	+	-	+
Brašno sjemeni rogača	+	-	+
Želatina	-	+	+
Ksantan	+	-	+

Svojstva hidrokoloide (ugušćivanje, stabiliziranje, emulgiranje, i dr.) te interakcije sa drugim sastojcima hrane su glavni čimbenici koji određuju primjenu određenog hidrokoloide u prehrambenoj industriji.

Zahvaljujući svojim funkcionalnim svojstvima hidrokoloidi imaju široku primjenu u proizvodnji hrane gdje se koriste u malim količinama (0,05 do 5%). U prehrambenim proizvodima može doći do interakcije hidrokoloida sa različitim sastojcima hrane: škrobovima, mastima, emulgatorima i dr., ali i sa drugim hidrokoloidima, pri čemu može doći do promjene njihovih svojstava. Spomenute interakcije se koriste u svrhu poboljšavanja funkcionalnih svojstava.

Interakcije škroba i hidrokoloida se često koriste radi modificiranja i kontrole teksture prehrambenih proizvoda, radi poboljšanja opće kvalitete proizvoda i stabilnosti, smanjenja troškova i olakšanje proizvodnje. Poznato je da dodatak hidrokoloida (npr. guar, brašno sjemenki rogača, ksantan, karagen i karboksimetil-celuloza) jako utječe na želatinizaciju i retrogradaciju škroba te viskoznost i konzistenciju škrobnih pasti i gelova. Općenito se može reći da svaki hidrokoloid drugačije utječe na svojstva želatinizacije škroba (108-110).

Chaisawang i Supphantharika (111) su istraživali utjecaj guara i ksantana na svojstva prirodnog i anionskog škroba tapioke. Rezultati su pokazali da oba hidrokoloida povećavaju i viskoznost i temperaturu želatinizacije nativnog škroba tapioke (guar je imao veći utjecaj na povećanje viskoznosti, a ksantan na temperaturu želatinizacije). Međutim, u slučaju anionskog škroba tapioke, ksantan je uzrokovao sniženje viskoznosti te znatno veći porast temperature želatinizacije. Guar je naprotiv kod istog škroba uzrokovao znatan porast viskoznosti te blago povišenje temperature želatinizacije. Iz spomenutih rezultata je zaključeno da u prisutnosti hidrokoloida na svojstva želatinizacije škroba utječu najmanje tri čimbenika:

1. morfološka struktura hidrokoloida,
2. topljivost škrobnih granula te
3. elektrostatske interakcije između granula škroba i molekula hidrokoloida.

U studijama Marcotte i sur. (112), Allonce i sur. (113) te Sudhakar i sur. (114) provedenim sa smjesama škroba i hidrokoloida primjećeni su sinergijski učinci koji su rezultirali značajnim porastom viskoznosti smjesa u odnosu na škrob ili hidrokoloid pojedinačno.

Porast viskoznosti dodatkom hidrokoloida (karboksimetil-celuloza, ksantan i guar) primjećen je kod normalnog kukuruznog škroba, dok su istraživanja kod škroba voštanog kukuruza, voštane riže, tapioke, normalne riže, krumpira i pšenice dala različite rezultate (115).

Ferrero i sur. (116) su istraživali utjecaj hidrokoloida (ksantan, guar, brašno sjemenki rogača, karboksimetilceluloza i natrij alginat) na svojstva želatinizacije i retrogradacije (pri -4

°C) kukuruznog škroba. Dodatak hidrokoloida porasle su temperature želatinizacije, naročito završna (eng. endset) temperatura. Također, temperaturni raspon želatinizacije se povećao sa povećanjem udjela hidrokoloid:škrob. Pokazalo se da koncentracija škroba najviše utječe na kinetiku retrogradacije amilopektina tijekom skladištenja pri -4 °C. Svi dodani hidrokoloidi, osim ksantana, doveli su do smanjenja retrogradacije škroba.

Funami i sur. (117) su pomoću viskozimetra istraživali utjecaj ne-ionskih polisaharida (guar, tara, konjac glukomanan i brašno sjemenki rogača) na promjenu reoloških svojstava tijekom zagrijavanja pšeničnog škroba. Osim toga, pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra su istraživali utjecaj navedenih hidrokoloida na *početnu* retrogradaciju (eng. short-term) i retrogradaciju kroz duži period (eng. long-term). Temperature želatinizacije sustava škrob-hidrokoloid (13 % škroba) su bile znatno niže dodatkom 1 % hidrokoloida, dok dodatkom 0,1 i 0,5 % su se neznatno snizile, ovisno o vrsti hidrokoloida. Također, dodatak hidrokoloida uzrokovao je i porast viskoznosti škrobne paste, a konjac galaktomanan je imao najveći učinak. Ne-ionski polisaharidi su ubrzali početnu retrogradaciju, a smanjili retrogradaciju kroz duži period skladištenja paste pšeničnog škroba.

Šubarić (45) je proučavao reološka svojstava smjesa hidrokoloida i škrobova pri niskim temperaturama. Cilj rada je bio istražiti međudjelovanje među hidrokoloidima, odnosno među hidrokoloidima i škrobovima pri niskim temperaturama. Najveće međudjelovanje među hidrokoloidima zabilježeno je kod galaktomananski hidrokoloida (brašno sjemenki rogača i guar) i karagena, osobito pri nižim temperaturama (0 °C i niže). Dodatkom hidrokoloida otopinama škrobova dobile su se otopine znatno veće konzistencije od onih samih škrobova, što znači da je među hidrokoloidima i škrobovima postoji određeno međudjelovanje.

Mali i sur. (118) su pokazali da dodatak ksantana ili guara pasti škroba slatkog krumpira povećava stabilnost tijekom skladištenja pri 4 °C. U promatranim uzorcima nije došlo do sinereze i promjene na teksturi.

Sudhakar i sur. (119) su istraživali utjecaj soli na reološka svojstva sustava škrob-hidrokoloid. Dodatkom soli došlo je do porasta viskoznosti čistih škrobnih pasti. Također je dokazano da je dodatak ksantana uzrokovao porast viskoznosti pri konstantnoj koncentraciji soli i škroba. Ova pojava se objašnjava tako da u prisutnosti soli škrob zamjenjuje vodikove ione za katione, što rezultira povećanjem volumena škrobnih granula, a time i viskoznosti. Pri konstantnoj koncentraciji škroba i hidrokoloida, a povećanjem koncentracije soli dolazi do pada viskoznosti. Naime, soli smanjuju interakcije škrob-ksantan, tako što mijenjaju konformaciju molekula ksantana u otopini.

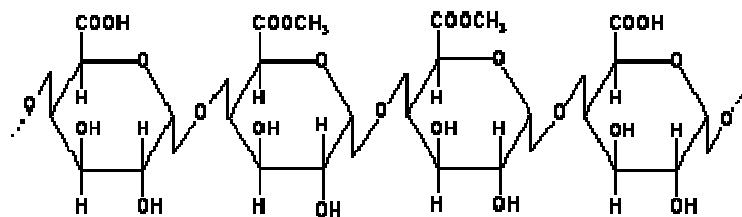
Utjecaj ksantana na topljivost i viskoznost pšeničnog škroba proučavali su Mandala i Bayas (120). Dodatak ksantana povećao je topljivost škroba i viskoznost tijekom zagrijavanja, dok je smanjio otapanje amiloze pri temperaturama iznad 80 °C. U svome drugom istraživanju Mandala i sur. (121) su dokazali da dodatak ksantana povećava čvrstoću škrobnog gela, s tim da povećanje koncentracije ksantana povećava čvrstoću bez obzira na način pripreme i temperaturu skladištenja. Osim toga, ksantan je povećao stabilnost gela tijekom skladištenja.

### 2.9.1. Pektin

Pektini su polimeri galakturonske kiseline čije su molekule povezane  $\alpha$ -1,4 glikozidnom vezom (slika 26). Karboksilne skupine kiselina mogu biti esterificirane metanolom, a o stupnju esterifikacije ovise svojstva pektina (7). Prema stupnju esterifikacije razlikujemo nisko esterificirane pektine kod kojih stupanj esterifikacije iznosi od 7 do 50 % i visoko esterificirane pektine stupnja esterifikacije od 50 do 75 %.

Kod niskoesterificiranih pektina do tvorbe gela dolazi ukoliko su prisutni  $\text{Ca}^{2+}$  ioni ili neki drugi polivalentni kationi (122). Tvorba gela kod visokoesterificiranih pektina odvija se u kiselom mediju ( $\text{pH} < 3,5$ ) uz dehidrirajuće sredstvo kao što je saharoza i visoki udio suhe tvari (veći od 55 %).

Osim sposobnosti želiranja pektini imaju i svojstvo emulgiranja i stabiliziranja.

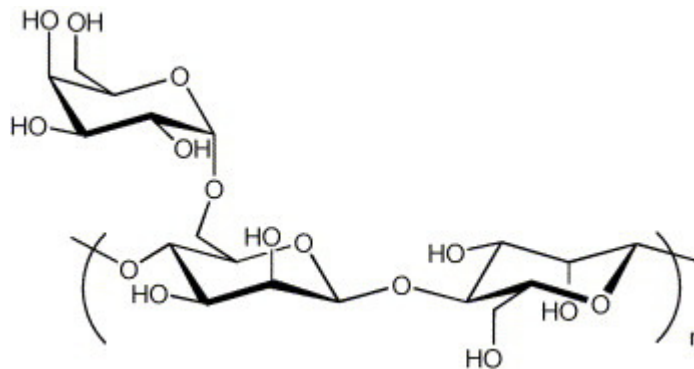


Slika 26. Strukturni prikaz molekule pektina.



### 2.9.2. Guar

Guar je hidrokolid iz skupine galaktomananskih hidrokoloida. Dobiva se iz sjemenki biljke *Cyamopsis tetragonolobus*, koja pripada porodici leguminoza, a u sjemenkama ima ulogu rezervne tvari. Guar je polisaharid izgrađen od galaktoze i manoze u omjeru 1:2 sa prosječnom molekulskom masom 1 do 2 milijuna. Otapa se u hladnoj vodi te pri vrlo malim koncentracijama daje vrlo viskoznu otopinu zbog čega ima značajnu primjenu kao aditiv u prehrambenoj industriji (123). Viskoznost otopine ovisi o koncentraciji i veličini čestica guara te pH i temperaturi otopine.



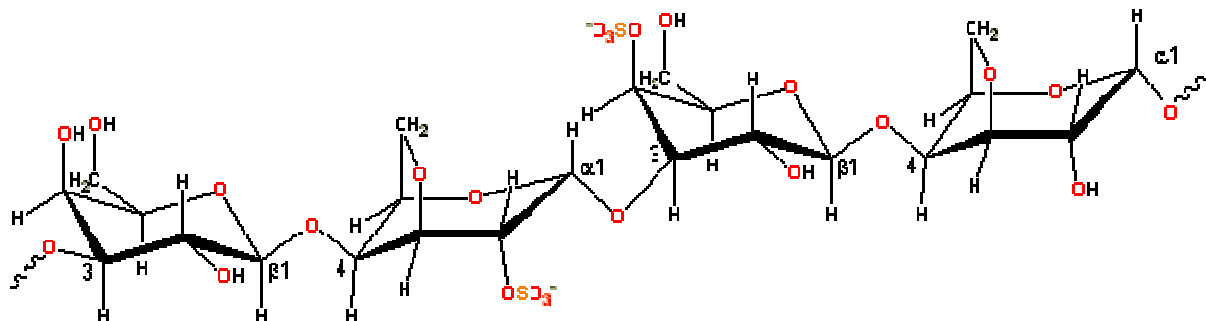
Slika 27. Strukturni prikaz molekule guara.

### 2.9.3. Karagen

Karagen je sulfatni polisaharid koji se dobiva ekstrakcijom iz crvenih algi. Građen je iz D-galaktoze i 3,6-anhidrogalaktoze koje mogu biti više ili manje sulfatirane u obliku monosulfata (2-, 4- ili 6-položaj) ili disulfata (2,6-položaj) (124). Molekularna masa je u području 200 000 do 800 000. Poznate su tri frakcije karagena koje se razlikuju po broju i položaju sulfatnih skupina, odnosno prisutnosti ili odsustvu 3,6-anhidrodijela. To su  $\iota$ -,  $\kappa$ - i  $\lambda$ -karagen (125).

Svojstva otapanja karagena su ovisna o stupnju sulfitiranja. Što je više sulfitiran to se lakše otapa. Svojstvo želiranja imaju  $\kappa$ - i  $\iota$ -karagen, dok  $\lambda$ -karagen nema to svojstvo i koristi se kao sredstvo za ugušćivanje. Karagen može reagirati sa drugim makromolekulama koje imaju električni naboj, npr. sa proteinima pri čemu u sustavu može doći do različitih

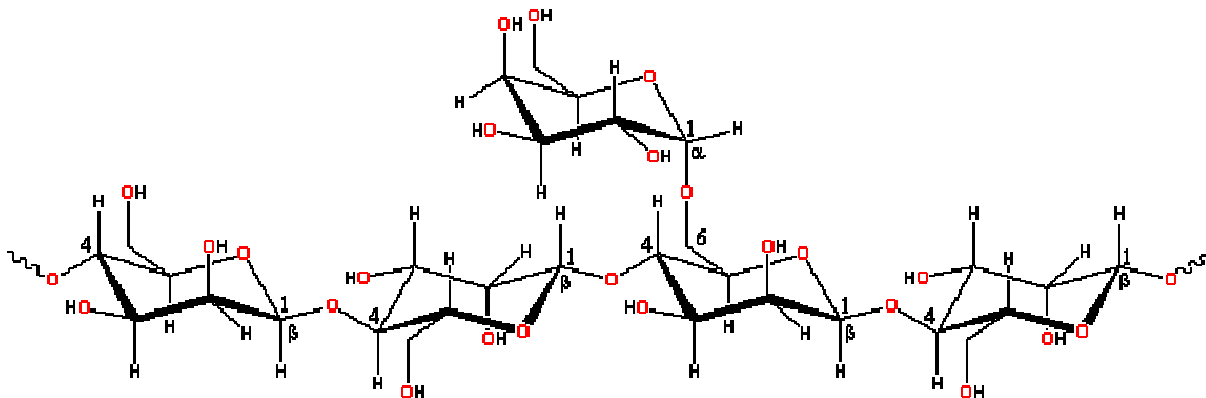
promjena: porast viskoznosti, formiranje i stabiliziranje gela, i dr. (126, 127). Rezultat interakcije ovisi o pH vrijednosti sustava i o izoelektričnoj točki proteina (128).



Slika 28. Strukturni prikaz molekule karagena.

#### 2.9.4. Brašno sjemenki rogača

Brašno sjemenki rogača je galaktomananski hidrokolid koji se dobiva iz sjemenki (koštica) rogača, *Ceratonia siliqua* gdje ima ulogu rezervne tvari. Građen je od molekula D–manoze povezanih  $\beta$ –1,4 glikozidnim vezama i bočnih ogranaka D–galaktoze koje su na molekulu manoze vezane  $\alpha$ –1,6 vezama (7). Molekule galaktoze nisu pravilno raspoređene duž linearnog lanca D–manoze, nego se nalaze u "blokovima" što ima značajan utjecaj na svojstva hidrokoloida. Zbog takovog rasporeda molekula galaktoze moguć je sinergizam sa karagenom (45). Što je veći udio molekula galaktoze to se hidrokolid bolje otapa (129). Potpuno otapanje hidrokoloida moguće je pri 80 – 90 °C, a otopina je stabilna u pH području od 3,5 do 11,0 (130).



Slika 29. Strukturni prikaz molekule brašna sjemenki rogača.

## 2.10. Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK)

Diferencijalna motridbena kalorimetrija pripada grupi termičkih analiza. Termičke analize su jedne od najstarijih analitičkih metoda. Nekada je toplina bila jedini postojeći "alat" kojem su mnogi materijali bili podvrgnuti s ciljem identifikacije i određivanja autentičnosti i čistoće. Mogućnosti termičke analize su danas značajno proširene razvojem instrumenata koji omogućuju brze i točne rezultate te se stoga primjenjuju u mnogim područjima, bilo da se radi o osiguranju kakvoće, razvoju procesa i proizvoda, ili na polju istraživanja i razvoja.

Prema definiciji Internacionalnog saveza za termičke analize i kalorimetriju (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC), termičke analize su skupina instrumentalnih metoda kojima se mjeri ovisnost određenog fizičkog svojstva tvari o temperaturi ili vremenu, pri čemu je uzorak tijekom mjerenja podvrgnut kontroliranom temperaturnom programu (131).

Metode pomoću kojih se određuju topline fizičkih i kemijskih procesa općenito se nazivaju *kalorimetrijske metode*. Uz pomoć kalorimetrijskih mjerenja određuju se toplinski kapaciteti tvari i sustava, promjena entalpija kemijskih reakcija i procesa kao što su fazni prijelazi (kristalizacija, taljenje, sublimacija, isparavanje) i dr.

Među najznačajnije instrumente koji se koriste za termičke analize spada diferencijalni motridbeni kalorimetar (engl. DSC-Differential Scanning Calorimetry) koji se najviše koristi od svih termo-analitičkih instrumenata (132).

Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK) je tehnika koja se zasniva na mjerenju razlike toplinskog toka između uzorka i referentne tvari, odnosno energije koja je potrebna da razlika temperature između uzorka i referentne tvari bude nula, tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka, kontroliranom brzinom. Bliska tehnika ovoj je diferencijalna toplinska analiza (DTA). Dok je osnovni zadatak kalorimetrije mjerenje promjena entalpije, prouzročenih egzotermnim ili endotermnim transformacijama u ispitivanom uzorku, DTA mjerenja se provode s ciljem dobivanja ovisnosti temperaturne razlike analiziranog uzorka i referentne tvari o temperaturi ili vremenu.

DMK tehnika mjeri termičke promjene u funkciji:

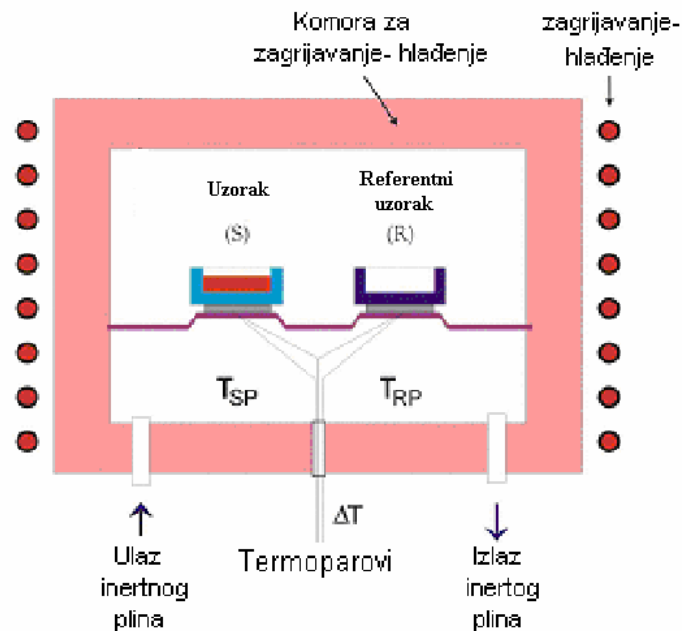
- a) vremena, održavajući temperaturu konstantnom (izotermno), kako referentnog, tako i analiziranog uzorka
- b) temperature, na taj način da se i uzorak i referentna tvar griju istom brzinom zagrijavanja (dinamički)

Postoje dvije tehničke izvedbe DMK instrumenta (131):

1. DMK toplinskog toka ("Heat-flux DSC") i
2. DMK kompenziranog toplinskog toka ("Power compensation DSC").

### ***DMK toplinskog toka ("Heat-flux DSC")***

Izvedba DMK uređaja koji radi na principu protoka topline (engl. heat flux) vrlo je slična DTA tehnici, zbog čega se nekada zvala kvantitativni DTA (slika 30). Razlika je u tome što se pomoću DTA ne mogu provoditi kvantitativna mjerenja dok je ovom tehnikom to moguće zahvaljujući definiranom termičkom otporu komore.

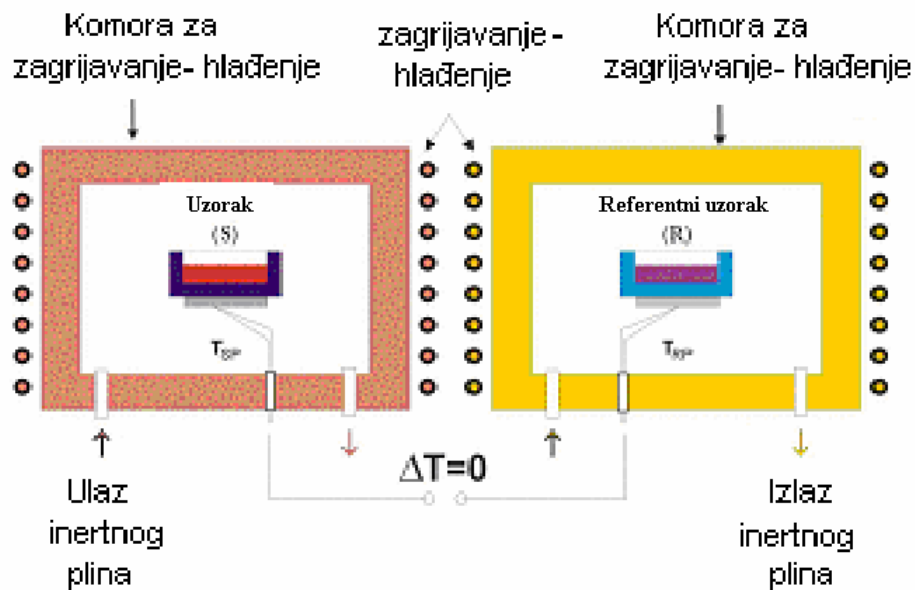


Slika 30. Shema "heat-flux" DMK komore (133)

### ***DMK kompenziranog toplinskog toka ("Power compensation DSC")***

Za razliku od DMK toplinskog toka, u "power compensation DSC" su uzorak i referentni uzorak smješteni u odvojenim komorama sa temperaturnim sensorima i sustavom za kontrolirano grijanje i hlađenje. Zahvaljujući specijalnoj elektroničkoj izvedbi, temperaturna razlika između nosača uzorka i nosača referentne tvari uvijek je jednaka nuli. Količina kompenzacijske energije razmjerna je toplinskom efektu endotermne ili egzotermne

transformacije koja se zbiva u uzorku i odgovarajuća promjena entalpije može se neposredno izmjeriti.



Slika 31. Shema "power compensation" DMK komore (133)

### 2.10.1. Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije (DMK)

DMK tehnika se snažno razvila 70-ih i 80-ih godina prošlog stoljeća, a primarna uporaba bila je u metalurgiji i kemiji polimera. Automatizacijom i razvojem računala, ova metoda postala je još preciznija i jednostavnija. Danas je njena primjena proširena najviše na farmaceutsku i kemijsku industriju te prehrambenu i petrokemijsku industriju. DMK se primjenjuje kod istraživanja/određivanja (131):

- termofizičkih svojstava - specifični toplinski kapacitet, koeficijent ekspanzije, točka taljenja,
- faznih prijelaza, odnosno promjena strukture-kristalizacija, taljenje, isparavanje, sublimacija, staklasti prijelaz, polimorfizam, tekući fazni prijelaz (tekući kristali),
- kemijskih reakcija,
- analize sastava (npr. voda, tekući sastojci, pepeo) i
- čistoće materijala.

Za DMK mjerenja mogu se koristiti posudice za uzorke izrađene od različitih materijala (aluminij, zlato, platina, staklo) i različitih konfiguracija, za rad pod uvjetima stalnog tlaka ili volumena.

Slijedeći razvoj instrumenata dostatne osjetljivosti posebno mjesto zauzima primjena ove tehnike pri istraživanju komponenata hrane i procesa tijekom toplinske obrade hrane. U višekomponentnom sustavu kakav je hrana, dolazi do brojnih interakcija između njenih pojedinih sastojaka i prema tome promjena u termičkom "ponašanju" hrane. Dobro razumijevanje termičkih svojstava vrlo je važno u definiranju kakvoće proizvoda, kao i osiguranju njegove kakvoće (134).

Poznata je primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije istraživanju taljenja ili kristalizacije ugljikohidrata, proučavanja faznih prijelaza polisaharida, termičkih svojstava smrznute hrane, ispitivanja polimorfizma kod različitih vrsta maslaca i margarina zatim oksidacijske stabilnosti ulja, želatinizacije i retrogradacije škroba i dr. (135-142).

Stevens i Elton, 1971. godine, prvi su objavili rad sa primjenom DMK u istraživanju želatinizacije škroba (143). Posljednjih 20 godina DMK je jedna od najčešće upotrebljivanih metoda u istraživanju termičkih svojstava škroba iz više razloga (144, 145):

- može se koristiti za istraživanje temperatura i entalpija želatinizacije te retrogradacije uzoraka škroba sa različitim udjelima vode,
- jednostavna, brza i poznata tehnika,
- nema promjene sadržaja vode u uzorku tijekom retrogradacije, jer su uzorci hermetički zatvoreni u posudici i
- potrebne su male količine uzorka (10 do 20 mg).

### *Kalibracija instrumenta*

Kalibracija je osnovni (prvi) korak za svaku termo-analitičku studiju i podrazumijeva skup postupaka koji određuju, pod specifičnim uvjetima, odnos između vrijednosti veličine dobivene u mjernom instrumentu ili mjernom sustavu i odgovarajućih vrijednosti standarda, odnosno poznatih vrijednosti mjerene veličine (146).

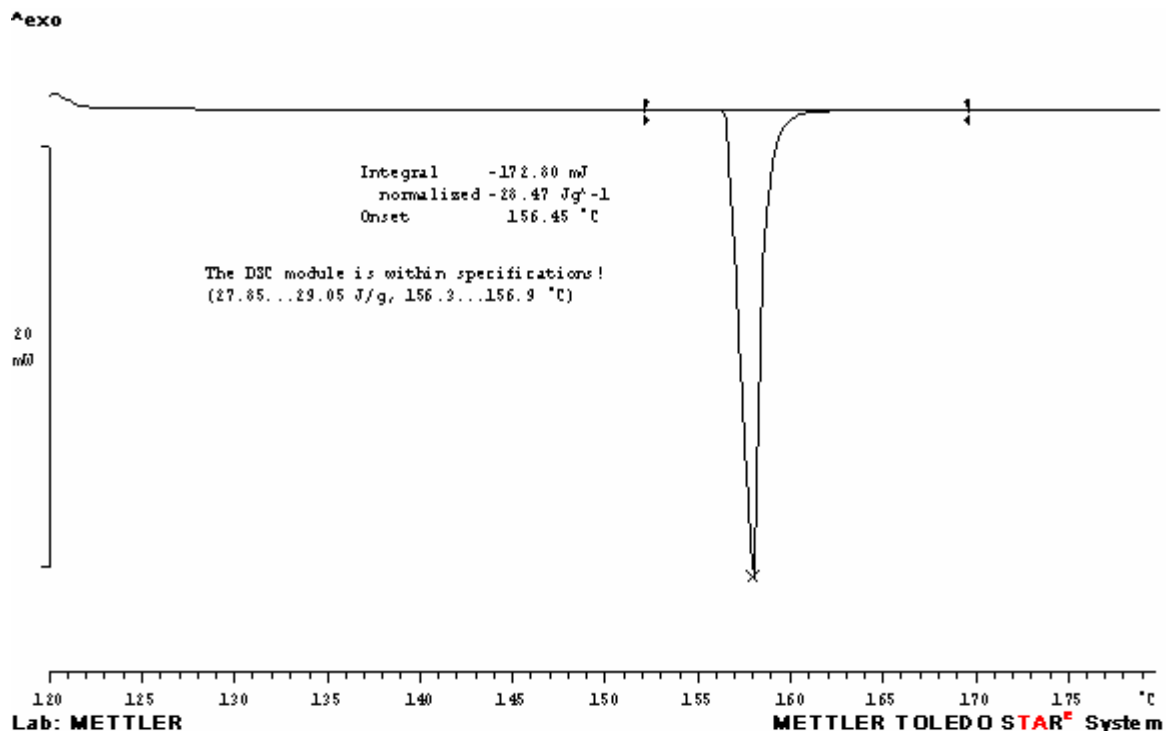
Kod DMK instrumenta mogu se kalibrirati:

- temperatura,
- karakteristike komore i
- DMK senzor, odnosno toplinski tok (engl. heat flow)

Kalibracija se provodi prije početka rada sa novim uređajem i onda kada provjera (tzv. *check*) nije dala rezultate u granicama tolerancije.

Kontrola pomoću indija ("In check") je uobičajena, brza i jednostavna metoda sa evaluacijom rezultata koje sustav automatski uspoređuje sa referentnim vrijednostima. U dobroj laboratorijskoj praksi "check" se izvodi jednom mjesečno. Provjera ili kontrola ("In check") se bazira na mjerenju termičkih svojstava indija visoke čistoće (početne temperature taljenja i topline taljenja indija):

- *onset* = 156,6 °C ± 0,3 °C,
- *heat flow* = 28,45 °C ± 0,6 J/g.



Slika 32. Kontrola DMK uređaja koji prikazuje taljenje indija.

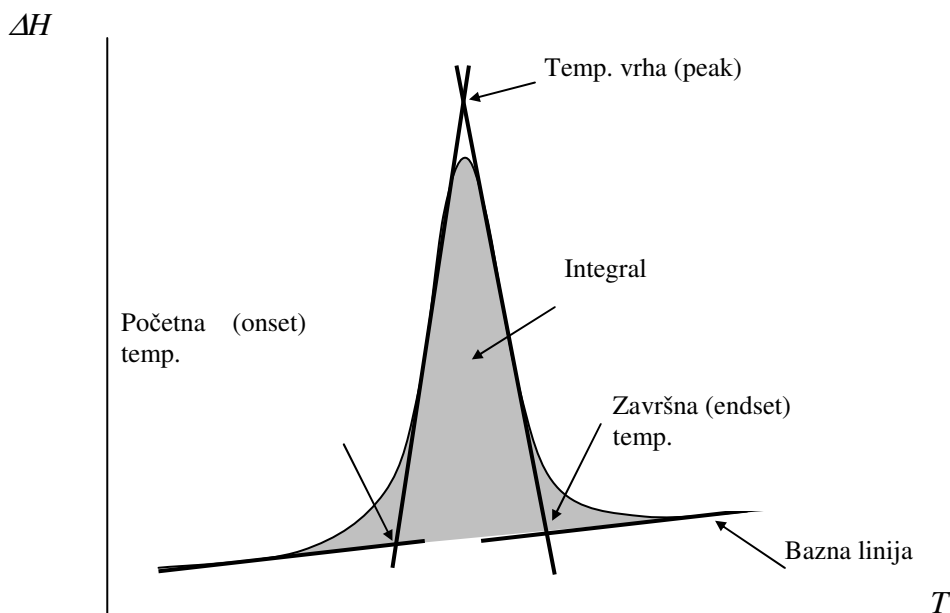
### *Određivanje temperature prijelaza*

Zahvaljujući STAR<sup>®</sup> software-u, u programu za evaluacije (engl. evaluation window) se nalaze numeričke evaluacije i grafički postupci pomoću kojih se obrađuju rezultati. Područje evaluacije može se odabrati crtanjem okvira u području u kojem se želi napraviti evaluacija ili pomoću "auto limita", koji omogućava automatsko određivanje termičkih promjena. Numeričke evaluacije obuhvaćaju početne i krajnje točke određenih promjena, integracije sa različitim baznim linijama, temperature vrha (pika) krivulje (engl. peak

temperature) sa i bez ekstrapolacije, itd. Na taj način se mogu kvantificirati izuzetno točno entalpije različitih promjena i mjeriti temperature reakcija. DMK instrument podešen je tako da osigurava pouzdano otkrivanje i najmanjih odstupanja od bazne linije kao početaka termičkih procesa. Bazna linija predstavlja dio DMK krivulje u kojem se ne odvijaju termičke promjene. U programu su ponuđene različite interpolacijske metode (linearna, horizontalna, integralna i dr.), budući da vrsta bazne linije određuje dobivene rezultate i prema tome mora biti pažljivo odabrana (ovisno o termičkom efektu ili promjeni koja se ispituje, odnosno dijelu krivulje koji se želi evaluirati) (146).

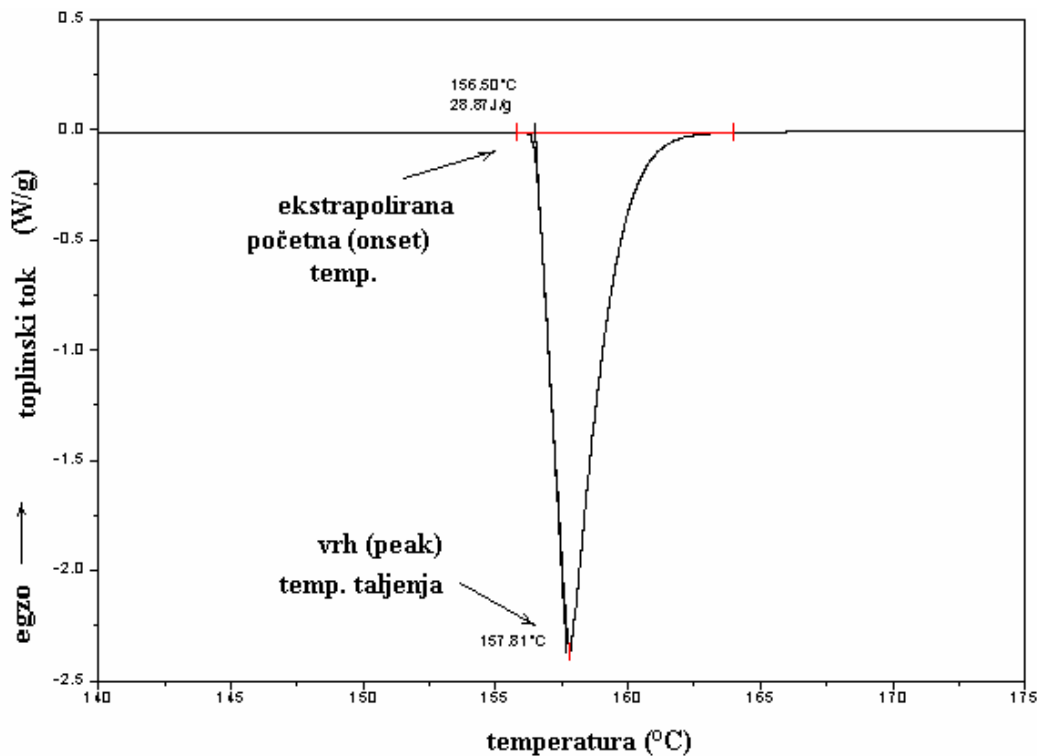
Pik (vrh) krivulje određen je:

- temperaturom pika (vrha krivulje) - temperatura koja odgovara maksimalnoj defleksiji DMK krivulje,
- početna (eng. *onset*) temperatura - temperatura kod koje je prisutno prvo odvajanje (defleksija, savijanje) krivulje od bazne linije,
- ekstrapolirana početna temperatura (engl. *extrapolated onset temperature*) - temperatura sjecišta ekstrapolirane bazne linije i uzlazne krivulje pika.



Slika 33. Određivanje početne, završne i temperature vrha neke promjene u uzorku (146).





Slika 34. Ekstrapolacija početne i temperature vrha (peak) krivulje taljenja indija (131).

U evaluacijama je vrlo bitno naznačiti koja točka DMK krivulje je upotrijebljena za dobivanje ekstrapolirane početne temperature. Početna temperatura se inače definira kao sjecište ekstrapolirane bazne linije i tangente povučene kroz točku infleksije DMK vrha (132). Drugi način je da se odredi početna vrijednost (eng. *threshold*) iznad bazne linije gdje se povuče tangenta DMK krivulje (umjesto tangente infleksije).

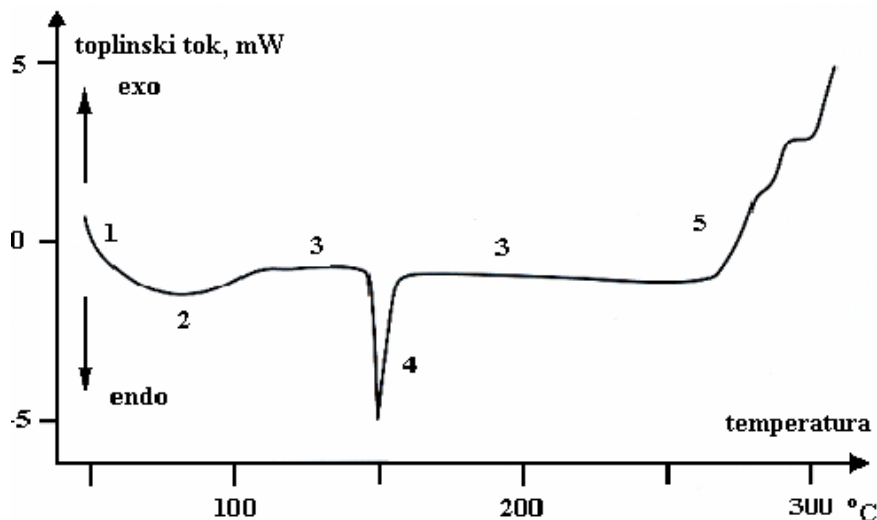
### ***Određivanje energije (topline) faznih promjena***

Princip mjerenja diferencijalne motridbene kalorimetrije je usporedba toplinskog toka između uzorka koji se mjeri i referentnog uzorka, tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka istom brzinom. DMK uređaj direktno mjeri stupanj toplinskog raspona ili entalpijsku apsorpciju uzorka u odnosu na referentni uzorak. Entalpija različitih promjena u analiziranom uzorku dobiva se integriranjem površine vrha (pika) krivulje. Krivulje mogu pokazati endotermnu ili egzotermnu promjenu, ovisno o procesu (tablica 13, slika 35). Kako je prosječna masa uzorka koja se koristi u DMK analizi mala, vrlo je važno izabrati reprezentativni uzorak zbog čega se preporučuju višestruki eksperimenti sa više uzoraka.

Prema standardima ICTA-e (International Confederation for Thermal Analysis) dogovorom je utvrđeno da endotermna reakcija ima vrh (pik) okrenut prema dolje, a egzotermna prema gore. Suprotno tome, prema DIN standardima (Deutsche Industrie Norm) endotermni pikovi se prikazuju prema gore te je stoga potrebno na svakoj krivulji naznačiti način prezentacije (146).

Tablica 13. Neki termički procesi sa entalpijskim pikovima (egzotermni i/ili endotermni) (131).

Proces	egzotermni	endotermni
Prijelaz krutina-krutina	*	*
Kristalizacija	*	
Taljenje		*
Isparavanje		*
Sublimacija		*
Adsorpcija	*	
Desorpcija		*
Sušenje		*
Dekompozicija	*	*
Reakcije krutina-krutina	*	*
Reakcije krutina-tekućina	*	*
Reakcije krutina-plin	*	*
Polimerizacija	*	
Katalitičke reakcije	*	



Slika 35. Karakteristična DMK krivulja zagrijavanja tvari u kristalnom obliku (131).

1. Početna infleksija krivulje, proporcionalna toplinskom kapacitetu uzorka.
2. Isparavanje vode.
3. Dio krivulje gdje nema termičkih promjena.
4. Vrh (peak) taljenja.
5. Početak oksidacije.

### 2.10.2. Termofizička svojstva hrane

Poznavanje termofizičkih svojstava hrane čini osnovu za utvrđivanje procesnih parametara, kao i učinkovitu provedbu toplinskih procesa (132). Hoće li se termofizičko svojstvo odrediti pomoću matematičkih modela ili uporabom eksperimentalnih metoda mjerenja, ovisit će o zahtjevu za točnošću i brzinu određivanja.

Toplinskim procesiranjem hrane dolazi do promjena u fizičkim i kemijskim svojstvima sastojaka hrane koja utječu na okus, izgled, teksturu i stabilnost. Većina prehrambenih proizvoda izložena je različitim temperaturnim promjenama tijekom procesiranja, transporta i skladištenja. Stoga je važno poznavanje utjecaja različitih toplinskih tretmana na svojstva hrane kako bi se optimirali procesni parametri, uvjeti skladištenja i time dobio proizvod odgovarajuće kakvoće. Kako bi se to ostvarilo, danas su razvijene pouzdane analitičke metode i tehnike koje omogućuju praćenje promjena u hrani uzrokovanih promjenom temperature.

Najraširenija termoanalitička tehnika danas je diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK). Kvantitativni podaci obuhvaćaju: entalpije pretvorbi, faznih prijelaza ili reakcija, mjerenja toplinskog kapaciteta, određivanja čistoće tvari i kvantitativne analize višekomponentnih smjesa (147).

## 2.11. Reološka svojstva hrane

Reologija je znanstvena disciplina koja se bavi tečenjem i deformacijom krutih i tekućih materijala (148, 149). Pod deformacijom se podrazumijeva promjena oblika i dimenzija nekog tijela pod utjecajem sile, a pod pojmom tečenja kontinuirana promjena deformacije s vremenom.

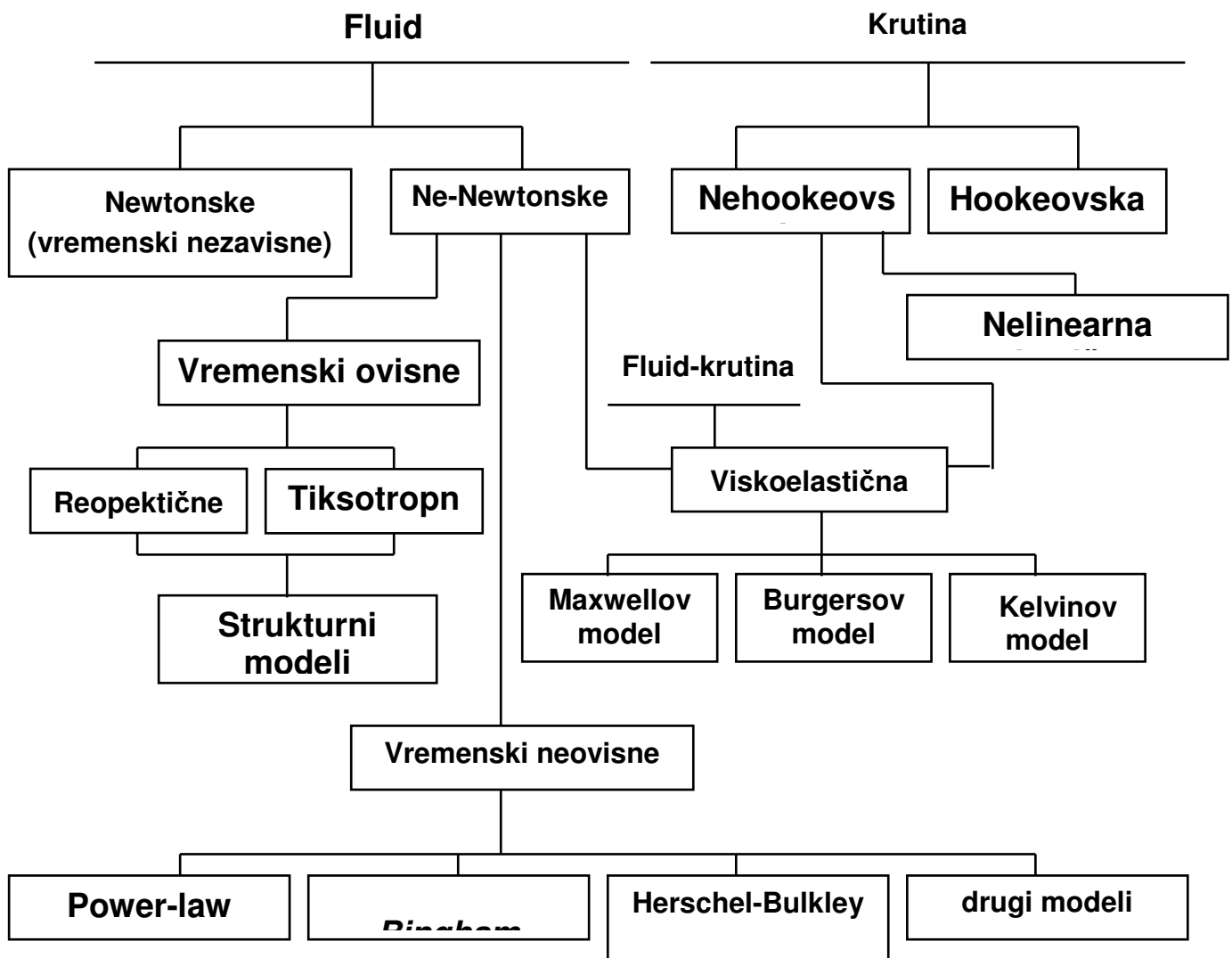
Poznavanje reoloških svojstava hrane od velikog je značenja, bilo da se radi o postizavanju određenog svojstva hrane, bilo da se radi o vođenju procesa pri proizvodnji hrane.

Reološki podaci potrebni su u proračunima koji uključuju široku primjenu procesne opreme kao što su cjevovodi, pumpe, ekstruderi, miješalice, izmjenjivači topline, homogenizatori, "on-line" viskozimetri i dr. (150). Osim u procesnom inženjerstvu, reologija se koristi i u razvoju novih proizvoda, definiranju parametara kakvoće, korelaciji sa senzorskom ocjenom hrane, itd. (151-154).

Tri su fundamentalna svojstva koja opisuju reološko ponašanje materijala: elastičnost, plastičnost i viskoznost (155). Biološki materijali rijetko pokazuju samo jedno od ovih ponašanja, budući da se radi o sustavima složenog sastava.

Elastičnost i plastičnost su osnovna reološka svojstva krutih materijala, a viskoznost tekućih (fluidi). Materijal je idealno elastičan kada se deformacija pojavi trenutačno s djelovanjem sile, a gubi se nakon prestanka njenog djelovanja. Ako materijal podliježe trajnoj deformaciji kada se postigne određeni prag naprezanja, za njega se kaže da pokazuje plastično ponašanje.

Jednostavna klasifikacija reološkog ponašanja materijala prikazana na slici 36 pokazuje Newtonsko ponašanje (idealno viskozni materijal) i Hookeovsko ponašanje (idealno elastičan materijal) kao dvije krajnosti na gornjoj lijevoj i desnoj strani slike. To znači da svi realni sustavi pokazuju i viskozno i elastično ponašanje, iako često dominira jedno od svojstava.



Slika 36. Reološko ponašanje materijala (156).

### *Čimbenici koji utječu na reološka svojstva*

Na reološka svojstva prehrambenih proizvoda utječu brojni čimbenici (156):

- temperatura,
- koncentracija otopine,
- pH,
- uvjeti pripreme i držanja ispitivanog materijala,
- brzina smicanja te
- vrijeme smicanja (kod sustava ovisnih o vremenu).

### 2.11.1. Reološka svojstva tekućih namirnica

#### *Viskoznost*

Većina tekućina pokazuje svojstvo idealne viskoznosti. Karakteristično svojstvo koje određuje tečenje bilo koje tekućine (fluida) je njena viskoznost, koja se može definirati kao otpor fluida smicanju njegovih čestica.

Newtonski viskozitet pokazuju oni sustavi kod kojih pri mirovanju nema jačih privlačnih sila i kod kojih se odigravaju elastični sudari. Sile otpora javljaju se tek pri protjecanju. Deformacija izazvana djelovanjem sile (naprezanja) se može izraziti kao gradijent brzine između dviju ploha. Viskoznost se može i matematički definirati Newtonovim zakonom:

$$\tau = \mu \cdot \left( -\frac{du}{dy} \right) = \mu \cdot D$$

$\tau$  – smično naprezanje (Pa),

$\mu$  – koeficijent viskoznosti (Pa s),

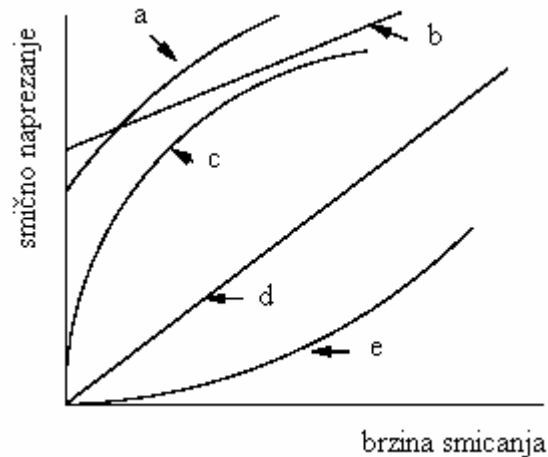
$-du / dy$  –  $D$  – brzina smicanja ( $s^{-1}$ )

Viskoznost u Newtonskim tekućinama ne predstavlja samo svojstvo materijala već je i njegova konstanta koja se mijenja samo sa promjenom temperature. Primjeri takvih fluida su voda, mlijeko, tekući med, itd. (148).

Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja, prikazan grafički predstavlja pravac koji proizlazi kroz ishodište, pri čemu se konstanta proporcionalnosti naziva koeficijent viskoznosti. Izrazi kao što su "apsolutna" i "dinamička" viskoznost te koeficijent viskoznosti su sinonimi za viskoznost kod Newtonskih sustava (tekućina) (148, 156).

Reološko ponašanje Ne-Newtonskih tekućina znatno se razlikuje od ponašanja Newtonskih tekućina. Viskoznost Ne-Newtonskih tekućina nije stalna i mijenja se sa promjenom brzine smicanja. Razlika između Newtonskih i Ne-Newtonskih tekućina zapaža se samo pri malim brzinama smicanja, tj. pri laminarnom gibanju, dok se pri turbulentnom gibanju i Ne-Newtonske tekućine ponašaju kao Newtonske. Odstupanje od Newtonovog zakona kod Ne-Newtonskih tekućina objašnjava se različitim utjecajima, kao na primjer međumolekularnim djelovanjem koje se mijenja pri protjecanju tekućine, utjecajem

koncentracije, veličinom i oblikom čestica i dr. Posljedica djelovanja ovih čimbenika je ta da viskoznost opada ili raste sa porastom brzine smicanja. Zbog toga, kod Ne-Newtonskih tekućina govorimo o prividnoj viskoznosti budući da se mijenja s brzinom smicanja, a u nekim slučajevima i sa vremenom.



Slika 37. Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja za Newtonske i Ne-Newtonske tekućine: a-Herschel-Bulkley, b-Bingham-plastična, c-pseudoplastična, d-Newtonska, e-dilatantna tekućina

Za opisivanje reoloških svojstava Ne-Newtonskih tekućina koriste se reološki parametri koeficijent konzistencije ( $k$ ) i indeks tečenja ( $n$ ). Izraz koji opisuje odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja većine Ne-Newtonskih tekućina je slijedeći:

$$\tau = k \cdot D^n$$

$\tau$  – napon smicanja (Pa),

$k$  – koeficijent konzistencije (Pas<sup>n</sup>),

$D$  – brzina smicanja (s<sup>-1</sup>),

$n$  – indeks tečenja.

Ne-Newtonske tekućine se prema Uliksonu mogu podijeliti u tri skupine:

1. Tekućine kod kojih se ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja ne mijenja s vremenom. To su pseudoplastične, dilatantne, Binghamove i tekućine mješovitog tipa
2. Tekućine kod kojih ovisnost napona smicanja o brzini smicanja ovisi o vremenu: To su tiksotropne i reopektične tekućine
3. Tekućine čija su svojstva također vremenski ovisna zbog toga što uslijed djelovanja sile naprezanja stalno s vremenom mijenjaju strukturu. To su viskoelastične tekućine

Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja kod Ne-Newtonskih tekućina predstavlja krivulju čiji oblik ovisi o vrsti tekućine.

### ***Tekućine čija svojstva ne ovise o vremenu***

#### ***Pseudoplastične tekućine***

To su tekućine kod kojih smično naprezanje znatno brže raste pri nižim brzinama smicanja nego pri višim. Kod beskonačno velike brzine smicanja pseudoplastične tekućine se ponašaju kao Newtonske tekućine.

Vrijednost indeksa tečenja za pseudoplastične tekućine kreće se u rasponu od 0 do 1.

#### ***Dilatantne tekućine***

To su tekućine kod kojih pri povećanju brzine smicanja naglo raste smično naprezanje, odnosno viskoznost te je otpor sustava mnogo veći pri većim brzinama nego pri manjim. Za ove tekućine je karakteristično da je vrijednost indeksa tečenja ( $n$ ) veća od 1.

#### ***Plastični sustavi***

Plastičnost se može definirati kao svojstvo materijala koje omogućava da se sustav deformira kontinuirano i nepovratno, bez raskidanja mase materijala, za sve primjene sile koje prelaze kritično naprezanje pod kojim dati sustav prelazi minimalno naprezanja koje je potrebno da započne gibanje. Kod plastičnih tekućina mora se postići određeni napon



smicanja tzv. prag naprezanja da bi se postiglo gibanje. Idealno plastično ponašanje dano je Binghamovskim izrazom:

$$\tau = k \cdot D + \tau_0$$

$\tau_0$  – prag naprezanja

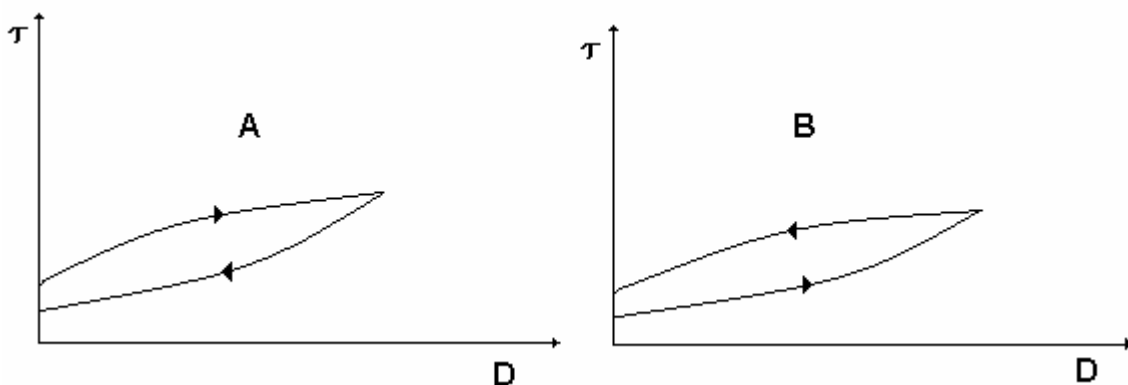
Tekućine koje podliježu takvom ponašanju nazivaju se Binghamovskim. U slučaju kad je naprezanje veće od  $\tau_0$  tekućine pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Ispod vrijednosti ovog naprezanja plastični sustavi se ne dovode u gibanje, već se deformiraju, a prestankom djelovanja sile ponovno poprime prvobitni oblik.

Neidealno plastično ponašanje dano je slijedećim izrazom a vrijedi za nebinghamovske tekućine:

$$\tau = k \cdot D^n + \tau_0$$

### *Tekućine čija se svojstva mijenjaju s vremenom*

Za ove tekućine karakteristično je da im viskoznost, osim o brzini smicanja, ovisi i o vremenu. Ovi sustavi mogu biti tiksotropni ili reopektični (slika 38).



Slika 38. Odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja kod tiksotropnih (A) i reopektičkih (B) tekućina.

### ***Tiksotropne tekućine***

Kod tiksotropnih tekućina unutarnji otpor ovisi o primijenjenom naprezanju, trajanju naprezanja i prethodnim deformacijama pri čemu dolazi do narušavanja strukture, a kao posljedica toga dolazi do pada viskoznosti. Po prestanku naprezanja dolazi do uspostavljanja strukture sustava i porasta viskoznosti.

Mjerilo tiksotropnosti sustava je površina tzv. tiksotropne petlje, kod koje uzlazna krivulja pokazuje početno stanje kada struktura nije razorena, a silazna krivulja razoreno stanje. Površina petlje predstavlja energiju potrebnu za razaranje tiksotropne strukture.

Za opisivanje pojave tiksotropije koriste se koeficijent tiksotropije  $K_t$  i koeficijent tiksotropnog razaranja  $K_{tr}$ .

$$K_t = \frac{1}{n} \sum_i^n (\tau_i' - \tau_i''); \quad K_{tr} = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{(\tau_i' - \tau_i'')}{\tau_i'}$$

$n$  – broj mjerenja

$\tau_i'$  – smično naprezanje pri uzlaznom mjerenju (Pa)

$\tau_i''$  – smično naprezanje pri silaznom mjerenju (Pa)

$K_{tr}$  – koeficijent tiksotropnog razaranja

### ***Reopektične tekućine***

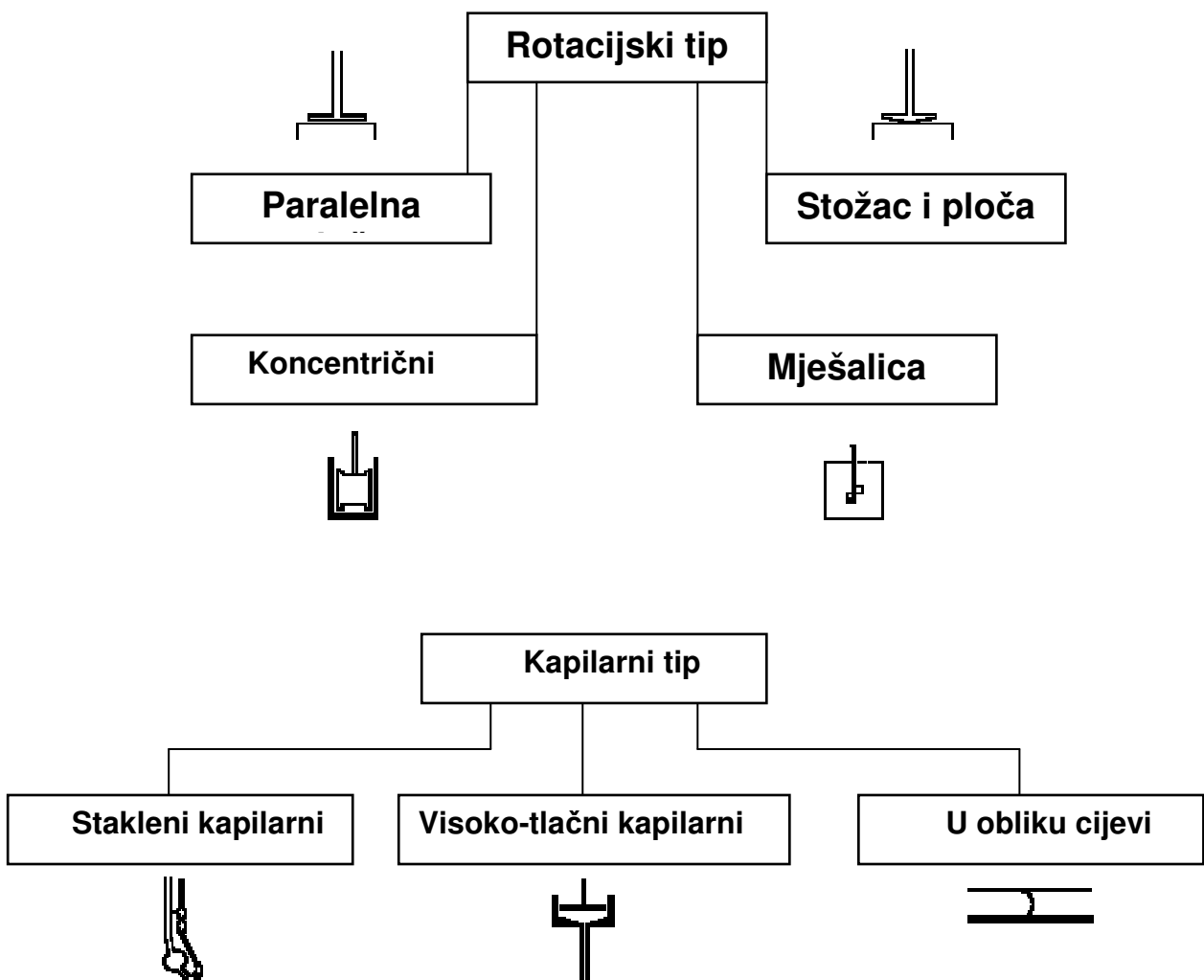
Kod ovih tekućina pri mehaničkom naprezanju dolazi do povećanja konzistencije. Antitiksotropija je pojava da pri djelovanju smicanja dolazi do porasta viskoznosti, a pri mirovanju do pada.

### ***Viskoelastične tekućine***

Primjenom smičnog naprezanja ove tekućine pokazuju elastično i plastično ponašanje. Razlika u odnosu na plastične je u tome što se oba navedena svojstva javljaju istovremeno, s time da nakon prestanka naprezanja smicanje u materijalu u potpunosti ne prestaje.

### 2.11.2. Uređaji za mjerenje reoloških svojstava

Za mjerenje reoloških svojstava postoje brojni tipovi instrumenata (reometara). U praksi se za mjerenje reoloških svojstava tekućina (fluida), kao i polutekuće hrane koriste instrumenti različite "geometrije", a najčešće se koriste dva osnovna tipa: rotacijski i kapilarni reometri (slika 39). Termin "viskozimetar" odnosi se u pravilu na sustave koji mjere samo viskoznost (156).



Slika 39. Najčešći tipovi instrumenata (reometara) za mjerenje reoloških svojstava (156).

## **Rotacijski reometri**

Za mjerenje viskoznosti najčešće se koriste rotacijski reometri (viskozimetri). Ovi reometri se sastoje od dva različita tijela od kojih jedno rotira, a međusobno su u vezi preko sloja tekućine kojoj se mjeri viskoznost. Ovisno o viskoznosti tekućine sa površine jednog mjernog tijela prenosi se na površinu drugog mjernog tijela obrtni moment. Mjerenje ovog obrtnog momenta, izazvanog unutarnjim otporom tekućine, dobivaju se podaci za izračunavanje viskoznosti.

S obzirom na izvedbu, rotacijski reometri mogu se podijeliti u tri supine:

1. reometri s koncentričnim cilindrima,
2. reometri sa stošcem i
3. reometri sa paralelnim pločama.

*Viskozimetar s koncentričnim cilindrima* potječe iz 1890. godine kada je Couvette razvio prvi viskozimetar ovog tipa od praktičnog značaja. Poznati su Stormerov viskozimetar, MacMichaelov i drugi. Ovaj tip uređaja može imati izvedbu kod koje rotira unutarnji cilindar, odnosno vanjski cilindar. Rotacijski viskozimetri sa koncentričnim cilindrima imaju veliku primjenu u mjerenju reoloških svojstava hrane, osobito "srednje" i "niske" viskoznosti.

Matematički izraz koji se primjenjuje za ovaj tip viskozimetra je slijedeći:

$$2\pi N' = \frac{n}{2} \left[ \frac{T}{2hK} \right]^{1/n} \left[ \frac{1}{r_u^{2/n}} - \frac{1}{r_v^{2/n}} \right]$$

$h$  – visina cilindra (m),

$r_u$  – polumjer unutarnjeg cilindra (m),

$r_v$  – polumjer vanjskog cilindra (m),

$N'$  – broj okretaja u jedinici vremena,

$T$  – zakretni moment (Nm).

Ako se iz eksperimentalnih podataka (za  $N'$  i  $T$ ) nacrtava pravac  $\log N'$  prema  $\log T$ , mogu se dobiti reološki parametri  $K$  i  $n$ . U tom slučaju,  $n$  je jednak nagibu dobivenog pravca, a  $k$  je jednako vrijednosti odsjeka na ordinati.

Kod Newtonskih tekućina  $n = 1$  te gore navedeni izraz poprima oblik:

$$\mu = \frac{T}{8\pi^2 h \cdot N'} \left[ \frac{1}{r_u^2} - \frac{1}{r_v^2} \right]$$

Kod Newtonskih tekućina vrijedi odnos  $K = n$ .

*Reometar sa stošcem i pločom* sastoji se od glatke ploče i rotirajućeg tijela u obliku stošca koji se nalazi pod malim kutom u odnosu na ploču (obično 2.5 do 3°). Pogodan je za mjerenja Ne-Newtonskih tekućina (157).

Brzina smicanja ovisi o kutnoj brzini i kutu koji zatvara stožac s pločom, a dana je slijedećim izrazom:

$$D = \frac{\omega}{\alpha}$$

$D$  – brzina smicanja ( $s^{-1}$ ),

$\omega$  – kutna brzina rotirajućeg stošca (radijani/s),

$\alpha$  – kut koji zatvaraju stožac i ploča (2,5 – 3°).

Napon smicanja se može odrediti iz izraza:

$$\tau = \frac{3T}{2 \cdot \pi \cdot r^3}$$

$\tau$  – napon smicanja ( $N/m^2$ ),

$T$  – zakretni moment (Nm),

$R$  – radijus ploče (m).

Prednost ovog uređaja je da se može koristiti za mjerenje reoloških svojstava različitih Ne-Newtonskih tekućina uz upotrebu male količine uzorka, ali nije pogodan za mjerenja suspenzija koje sadrže čestice većih dimenzija.

*Rotacijski reometar s paralelnim pločama* se u praksi rijetko koristi, iako pokazuje dobre rezultate u mjerenju reoloških svojstava, osobito suspenzija sa česticama većih dimenzija (157). Ovaj instrument se sastoji od dvije ploče od kojih jedna rotira konstantnom kutnom brzinom  $\omega$ , a brzina smicanja se mijenja od 0 u centru do maksimalne vrijednosti na vanjskom rubu ploče.

$$D_{\max} = \frac{r \cdot \omega}{h}$$

$h$  – razmak između ploča (m),

$r$  – radijus ploča (m).

Da bi se odredio napon smicanja i viskozitet tekućine potrebno je poznavati funkcionalnu ovisnost zakretnog momenta o  $D_{\max}$ .

Ta ovisnost je određena izrazom:

$$D_{\max} = \frac{3 \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot r^3} \left( 1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{d \cdot \ln T}{3 \cdot d \cdot \ln D_{\max}} \right)$$

### ***Kapilarni viskozimetri***

Kapilarni reometri mjere vrijeme pri kojem standardni volumen tekućine prolazi kroz kapilaru poznatih dimenzija. Princip rada kapilarnih viskozimetara temelji se na laminarnom toku fluida kroz kapilaru pri čemu se može primjeniti Poiseuilleov zakon:

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l V}$$

$Q$  – protok tekućine ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),

$\mu$  – viskoznost ( $\text{Ns}/\text{m}^2$ ),

$d$  – promjer kapilare (m),

$p$  – tlak koji tjera tekućinu kroz kapilaru ( $\text{N}/\text{m}^2$ ),

$r$  – polumjer kapilare (m),

$l$  – duljina kapilare (m).

Kapilarni viskozimetri mogu se podijeliti na tri glavna tipa: *stakleni kapilarni*, *visokotlačni kapilarni* i *viskozimetri u obliku cijevi*. Najčešće su u uporabi Ostwaldov viskozimetar, Ubbelohdeov, Lamb-Lewisov, Cannon-Fenskeov i drugi. Budući da tijekom mjerenja dolazi do različitih pogrešaka uslijed pojave turbulencije, klizanja na krajevima kapilare i drugim, često je potrebno izvršiti odgovarajuće korekcije. Zbog toga, ali i drugih ograničenja primjenu ovih viskozimetara potiskuje primjena rotacijskih viskozimetara.

## 2.12. Teksturalna svojstva hrane

Teksturalna svojstva hrane vrlo su važna i utječu na procesiranje, vijek trajnosti te na prihvatljivost proizvoda od strane potrošača (158, 159). Predstavljaju grupu fizikalnih svojstava koja proizlaze iz strukturalnih elemenata hrane, primarno se percipiraju dodirom, a povezana su s deformacijom, dezintegracijom i tečenjem hrane pod djelovanjem sile (160).

Tekstura hrane ima slijedeće karakteristike:

- To je grupa fizikalnih svojstava koja potječu iz strukture hrane.
- Pripada mehaničkoj i reološkoj grupi fizikalnih svojstava.
- Sastoji se od grupe svojstava, a ne od samo jednog svojstva.
- Tekstura se primarno percipira osjetilom dodira, obično u ustima, ali i drugi dijelovi tijela mogu biti uključeni (obično ruke).
- Nije povezana s osjetilima za okus i miris.
- Mjerenja su u funkciji sa masom, udaljenošću i vremenom.

Karakterizacija teksture obično se postiže na osnovi senzorske analize i instrumentalnih metoda. Senzorska analiza uključuje upotrebu osjetila za miris, okus, zvuk i dodir.

Kod instrumentalne analize teksture provodi se jedan ili više mehaničkih testova. Analize se provode pod definiranim i kontroliranim uvjetima te se stoga sve više upotrebljavaju.

### *Tekstura i procesiranje hrane*

Tekstura hrane proizlazi iz njezine strukture. Strukturalna organizacija na molekularnoj razini, mikroskopskoj razini i makroskopskoj razini u najvećoj mjeri određuju kvalitetu teksture. Procesi koji su potrebni da bi se postigla željena struktura hrane mogu biti vrlo skupi. Većina procesa se provodi u svrhu poboljšanja teksturalnih svojstava, ali ima i primjera gdje su promjene teksturalnih svojstava popratni rezultat procesiranja. Te promjene teksture su obično nepoželjne. Dobar primjer toga su jako omekšavanje i degradacija teksture prilikom konzerviranja, zamrzavanja ili radijacije kao procesa konzerviranja voća i povrća.

Hrana se može podijeliti u dvije kategorije ovisno o lakoći kontroliranja teksture:



1. *Prirodna hrana* je ona hrana kojoj originalna struktura ostaje netaknuta: riba, meso, voće, povrće itd.. Obično nema direktne kontrole nad teksturom te hrane, ali je moguće kontrolirati indirektno, npr. pravovremeno branje plodova voća ili povrća, itd.
2. *Formulirana hrana* je ona hrana koja se dobiva od različitih sastojaka kako bi se dobio prehrambeni proizvod koji se ne može pronaći u prirodi. Toj grupi priprada praktički bezbroj različitih proizvoda, npr. kruh, sladoled, majoneza, sir, margarin, konditorski proizvodi i mnogi drugi. Takvim proizvodima je moguće mijenjati formulaciju promjenom količine i kvalitete sastojaka te time postići željenu specifičnu teksturu i strukturu.

Veliki je broj dodataka, nazvanih teksturalni agensi među koje se ubrajaju nativni i modificirani škrobovi koji su dostupni prehrambenim tehnologizima kako bi osigurali željenu teksturu hrane koju očekuju potrošači.

### *Mjerenje teksture*

Teksturalna svojstva su u vezi s deformacijom, dezintegracijom i tečenjem hrane pod djelovanjem sile. Mjere se u funkciji vremena, mase i udaljenosti.

Obično se instrumentalno mjerenje teksture grupira na fundamentalne metode, instrumentalne metode ili empirijske metode. Fundamentalne metode se baziraju na fizikalnim svojstvima hrane. Razvijene su metode koje simuliraju žvakanje. Ovaj proces obično obuhvaća primjenjivanje kompresije na hranu na taj način da se simulira početna faza žvakanja. Takve metode obično imaju dobru korelaciju s senzorskim podacima. Empirijske metode obuhvaćaju podvrgavanje hrane sili primjenom uređaja koji imaju specifične karakteristike. Ova mjerenja se koriste za određene tipove prehrambenih proizvoda i teško ih je generalizirati.

Mjerenje teksture se bazira na mjerenju sile tlačenja-naprežanja ili mjerenju reoloških svojstava. Instrumenti za mjerenje teksture mogu se klasificirati na one koji mjere silu, udaljenost, vrijeme i energiju. Instrumenti koji mjere silu se najčešće primjenjuju u prehrambenoj industriji. Kod ovog načina mjerenja varijabla je sila dok su vrijeme i udaljenost konstantni. Postoje mnoge vrste instrumenata za mjerenje sile loma, ekstruzije, smicanja, drobljenja, rastezanja itd.

Instrumenti za mjerenje teksture se primjenjuju u razvoju novih proizvoda, poboljšanju postojećih, kontroli kvalitete i dr. (161).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Definiranje zadatka

Ciljevi ovoga istraživanja bili su:

1. Kemijskim postupkom modifikacije prirediti različite modifikate škroba tapioke i kukuruza acetiliranjem acetanhidridom;
2. Istražiti reološka i termofizikalna svojstva nativnih škrobova i dobivenih modifikata u svrhu definiranja moguće primjene;
3. Istražiti utjecaj različitih dodataka (hidrokoloida, šećera i proteina) na reološka i termofizikalna svojstva nativnih i acetiliranih škrobova tapioke i kukuruza.

Istraživanje je obuhvatilo:

- Pripravu modifikata škroba kukuruza i tapioke postupkom acetiliranja acetanhidridom. Pripravljene su različite modifikate škroba kukuruza i tapioke dodatkom različitih koncentracija acetanhidrida tijekom acetiliranja; 4, 6 i 8 % acetanhidrida (računato na suhu tvar škroba).
- Određivanje postotka acetiliranja i stupnja suspcitucije pripremljenih modificiranih škrobova.
- Određivanje svojstava želatinizacije pripremljenih modifikata primjenom diferencijalne motridbene kalorimetrije (DMK, Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>). Pri tom je mjereno temperaturno područje želatinizacije te entalpija želatinizacije škrobova.
- Određivanje stabilnosti gelova nativnih škrobova i gelova pripremljenih modifikata pomoću DMK, praćenjem retrogradacije nakon 7 i 14 dana čuvanja pri 4 i 25 °C. Pri tom je mjereno temperaturno područje taljenja nastalih kristala škroba te entalpija retrogradacije (proporcionalna udjelu retrogradiranog škroba).
- Primjenom rotacijskog viskozimetra (Brookfield Engineering Laboratories, DV-III+ Digital Rheometer) mjerena je viskoznost škrobnih suspenzija (nativnih i pripremljenih modificiranih škrobova) tijekom zagrijavanja te reološka svojstva škrobnih pasti (nativnih i pripremljenih modificiranih škrobova) pri 25 °C.
- Određivanje kapaciteta bubrenja, topljivosti te čvrstoće gelova pripremljenih modificiranih škrobova pomoću analizatora teksture TA.XT Plus, Stable microsystem.
- Istraživanje utjecaja dodataka (pektina, karagena, guarana, brašna sjemenki rogača, glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke u prahu) na želatinizaciju

nativnih škrobova kukuruza i tapioke primjenom DMK. Pri tom je mjereno temperaturno područje želatinizacije te entalpija želatinizacije škrobova.

- Istraživanje utjecaja dodataka (pektina, karagena, guarana, brašna sjemenki rogača, glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke u prahu) na stabilnosti gelova nativnih škrobova kukuruza i tapioke pomoću DMK, praćenjem retrogradacije nakon 7 i 14 dana čuvanja pri 4 i 25 °C. Pri tome je mjereno temperaturno područje taljenja nastalih kristala škroba te entalpija retrogradacije (proporcionalna udjelu retrogradiranog škroba).
- Primjenom rotacijskog viskozimetra (Brookfield Engineering Laboratories, DV-III+ Digital Rheometer) mjerio se utjecaj spomenutih dodataka na promjenu viskoznosti suspenzija nativnih škrobova kukuruza i tapioke tijekom zagrijavanja. Zatim se mjerio utjecaj istih dodataka na reološka svojstva pasti nativnih škrobova pri 25 °C.

Na osnovi dobivenih rezultata provela se odgovarajuća statistička obrada rezultata.

### 3.2. Materijali

Materijali korišteni u istraživanju:

- **Škrob kukuruza;** udio vode 10,7 %; proizvođač Maisita, Agrana, Austria.
- **Škrob tapioke;** udio vode 13,6 %; proizvođač International Starch Trading, Aarhus, Danska.
- **Pektin;** Classic AU 202; stupanj esterifikacije: 68-76 %; udio vode 4,08 %, proizvođač Herbstreith & Fox KG Neuenbürg, Austria
- **Guar;** udio vode 9,29 %; proizvođač Giulini Chemie Ludvigshafen, Njemačka.
- **Karagen;** Aquagel GU 805; udio vode 3,95 %; proizvođač Herbstreith & Fox KG Neuenbürg, Austria.
- **Brašno sjemenki rogača;** udio vode 12,37 %; proizvođač Giulini Chemie Ludvigshafen, Njemačka.
- **Trehaloza;** udio vode  $\leq 0,1$  %; proizvođač Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Njemačka.
- **Saharoza;** udio vode 0,07 %; Fluka, Buchs, Švicarska.
- **Glukoza;** udio vode 0,14 %; Fluka, Buchs, Švicarska.
- **Fruktoza;** udio vode  $\leq 0,1$  %; Fluka, Buchs, Švicarska.
- **Laktoza;** udio vode 1,52 %; Fluka, Buchs, Švicarska.
- **Sirutka u prahu;** laktoza 73-75 %; proteini 12-14 %; mliječne masti  $\leq 1$  %; udio vode 1,59 %; Zdenka, Veliki Zdenci Hrvatska.
- **Acetanhidrid;** «Kemika», Zagreb, Hrvatska.

### 3.3. Metode

#### 3.3.1. Određivanje termofizikalnih svojstava

##### *Aparatura*

Za određivanje termofizikalnih svojstava uzoraka korišten je kalorimetar Mettler-Toledo DSC model 822<sup>e</sup>, a mjerenja su se provodila u atmosferi dušika čistoće 5.0 (Linde). Uređaj je opremljen keramičkim senzorom FRS 5 sa 56 termoparova (Au/Au/Pd) te omogućuje izvođenje dinamičkih mjerenja u temperaturnom području od -150 do 500 °C i bazira se na DMK metodi toplinskog toka. Opremljen je STAR<sup>e</sup> software-om sa pet različitih programa koji su međusobno povezani preko baze podataka:

- Instalacijski program (engl. install window) sadrži sistemsku konfiguraciju i module pomoću kojih se definira mjerno područje, kalibracijski materijali, plinovi i posudice koje su u primjeni.
- Kontrolni modul program (engl. module control window) prikazuje modul povezan sa software-om, koji radi direktno preko kompjutera te pokazuje eksperiment koji je u tijeku te omogućava kreiranje jednostavnih metoda i eksperimenata za rutinske analize.
- Program za različite metode (engl. method window) omogućuje kreiranje temperaturnih programa mjerenja.
- Program za izvođenje eksperimenta (engl. experiment window) služi za odabir metode mjerenja sa unosom podataka specifičnim za eksperiment (ime uzorka, njegova masa, priprema uzorka).
- Evaluacijski program (engl. evaluation window) služi za analizu krivulja, tj. obradu rezultata.

U bazi podataka STAR<sup>e</sup> sustava su dostupne slijedeće kalibracijske metode: totalna kalibracija In/Zn; totalna kalibracija n-oktan/In; višestruka kalibracija temperature In/Zn (engl. multiple In/Zn); jednostruka kalibracija temperature sa In ili Zn (engl. single In; engl. single Zn); jednostruka kalibracija toplinskog toka sa In ili Zn (engl. heat flow single In; heat flow single Zn). U radu je korištena totalna kalibracija n-oktan/In, dok je kalibracija toplinskog toka napravljena sa indijem (In).

Kontrola ili provjera (tzv. check) pouzdanosti instrumenta (modula), koja određuje razliku izmjerene i određene referentne vrijednosti temperature ili toplinskog toka ispitivanog

referentnog materijala rađena je sa indijem jednom mjesečno i nakon punjenja kontejnera sa komprimiranim i tekućim dušikom.

U radu je korištena opcija hlađenja sa tekućim dušikom (kontejner od 100 L, Messer, Frankfurt).

Mjerenje se izvodi tako da se eksperimentalni parametri unose u kompjuter koji šalje temperaturni program za pojedine segmente (korake) mjernom modulu. Tijekom mjerenja, mjerni podaci se kontinuirano šalju od DSC 822<sup>e</sup> modula prema kompjuteru. Podaci su prezentirani kao «online» krivulje u kontrolnom modul programu («module control window»).



Slika 40. Diferencijalni motridbeni kalorimetar tip *DSC 822<sup>e</sup>*.

### ***Priprema uzoraka i mjerenje termofizikalnih svojstava (želatinizacije i retrogradacije)***

Za mjerenje termofizikalnih svojstava (želatinizacije i retrogradacije) upotrijebljene su odvage uzoraka između 10 do 20 mg.

Nativni ili modificirani škrobovi kukuruza ili tapioke izvagani su u standardnu aluminijsku posudu (40  $\mu$ L), a nakon toga se mikrošpicom dodavala destilirana voda ili odgovarajuća otopina (pektina, karagena, guar, brašna sjemenki rogača, saharoze, trehaloze,

glukoze, fruktoze, laktoze ili sirutke u prahu) kako bi se pripravila suspenzija sa određenim udjelom vode, škroba i dodataka:

1. Za kontrolne uzorke dodavana se destilirana voda kako bi se pripravile suspenzije koje sadrže 30 % ili 40 % škroba<sup>N</sup>. Škrob<sup>N</sup> – nativni škrob kukuruza ili tapioke).
2. Uzorci u kojima se mjerio utjecaj dodataka<sup>1</sup> na termofizikalna svojstva nativnih škrobova dodavale su se odgovarajuće otopine kako bi se pripravile suspenzije koje sadrže; voda : škrob<sup>N</sup> = 7 : 3 i 0,5 ili 1,25 % dodataka<sup>1</sup> (računato na suhu tvar škroba). Dodaci<sup>1</sup> – pektin, karagen, guar i brašno sjemenki rogača.
3. Uzorci u kojima se mjerio utjecaj dodataka<sup>2</sup> na termofizikalna svojstva nativnih škrobova dodavane su odgovarajuće otopine kako bi se pripravile suspenzije koje sadrže; voda : škrob<sup>N</sup> = 6 : 4 i 20 % dodataka<sup>2</sup> (računato na suhu tvar škroba). Dodaci<sup>2</sup> – saharoza, trehaloza, glukoza, fruktoza, laktoza ili sirutka u prahu.
4. Za mjerenje termofizikalnih svojstava pripremljenih modificiranih škrobova dodavala se destilirana vode kako bi se pripravile suspenzije koje sadrže 30 % modificiranog škroba kukuruza ili tapioke.

Posudica sa uzorkom se nakon vaganja hermetički zatvorila i ostavila 24 sata na sobnoj temperaturi, kako bi se uzorak uravnotežio prije mjerenja DMK instrumentom.

Kod mjerenja svojstava želatinizacije uzorci su bili podvrgnuti temperaturnom programu zagrijavanja od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min. Nakon zagrijavanja uzorak se ohladio u DMK instrumentu na 25 °C, izvadio iz uređaja i čuvao 7 ili 14 dana pri 4 °C, odnosno pri 25 °C, nakon čega se mjerila retrogradacija škroba. Retrogradacija škroba mjerila se pomoću DMK uređaja. Uzorci su se podvrgnuli temperaturnom programu zagrijavanja od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

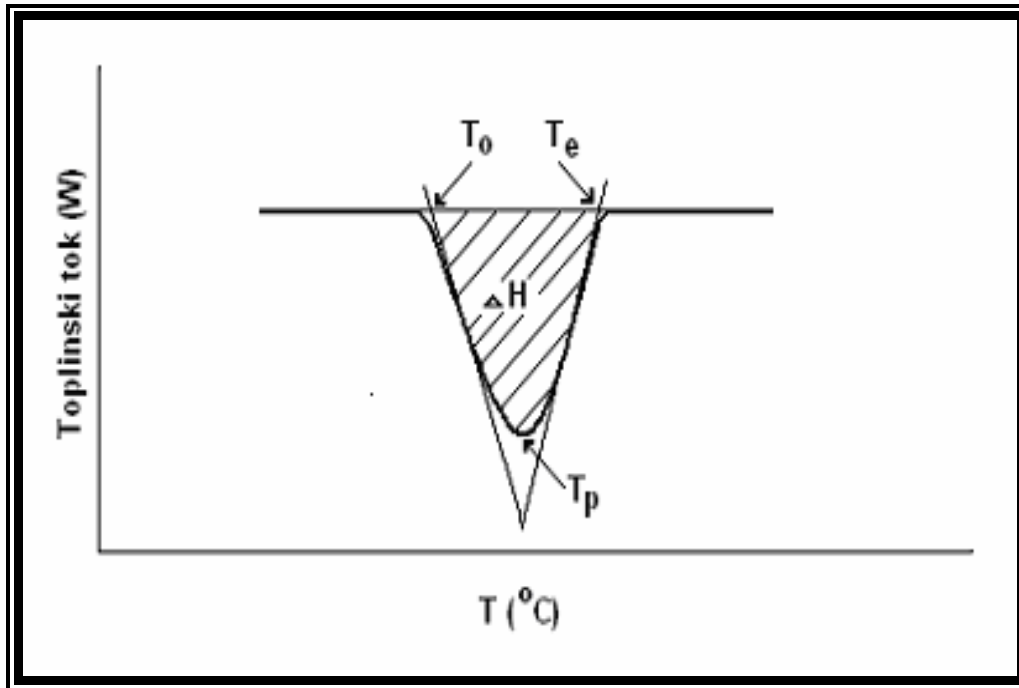
Za svaki uzorak provedena su tri mjerenja.

Kao rezultat mjerenja dobivene su krivulje želatinizacije, odnosno retrogradacije.



### *Određivanje parametara želatinizacije i retrogradacije*

DMK parametri želatinizacije i retrogradacije: promjene entalpije ( $\Delta H$ ), temperatura početka procesa ( $T_0$ ), temperatura vrha krivulje ( $T_p$ ) i temperatura završetka ( $T_e$ ) su dobiveni iz DMK egzotermne krivulje želatinizacije, odnosno retrogradacije škroba pomoću «STARe» softvera.



Slika 41. Egzotermna DMK krivulja i parametri koji su određivani pomoću STAR<sup>e</sup> softvera.

### **3.3.2. Mjerenje reoloških svojstava**

Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je rotacijskim viskozimetru, model DV III+ Digital Rheometer, Brookfield Engineering Laboratories (SAD) primjenom koncentričnog cilindra SC4-27 i SC4-29. Viskozimetar je povezan sa računalom, koje preko software-a Rheocalc 2.4 upravlja mjerenjem i vrši obradu podataka.



Slika 42. Rotacijski viskozimetar DV III+ Brookfield.

### ***Priprema uzoraka i mjerenje reoloških svojstava***

Nativni ili modificirani škrobovi kukuruza ili tapioke dodavani su u destiliranu vodu ili odgovarajuću otopinu pektina, karagena, guaru, brašna sjemenki rogača, saharoze, trehaloze, glukoze, fruktoze, laktoze ili sirutke u prahu kako bi se pripravila suspenzija sa određenim udjelom vode, škroba i dodataka:

1. Za kontrolne uzorke pripravljane su suspenzije koje sadrže 4 ili 5 % škroba<sup>N</sup>. Škrob<sup>N</sup> – nativni škrob kukuruza ili tapioke.
2. Uzorci u kojima se mjerio utjecaj dodataka<sup>1</sup> na reološka svojstva nativnih škrobova pripravljane su suspenzije koje sadrže 4 % škroba<sup>N</sup> i 5 ili 12,5 % dodataka<sup>1</sup> (računato na suhu tvar škroba). Dodaci<sup>1</sup> – pektin, karagen, guar i brašno sjemenki rogača.
3. Uzorci u kojima se mjerio utjecaj dodataka<sup>2</sup> na reološka svojstva nativnih škrobova pripravljane su suspenzije koje sadrže 5 % škroba<sup>N</sup> i 10 % dodataka<sup>2</sup>. Dodaci<sup>2</sup> – saharoza, trehaloza, glukoza, fruktoza, laktoza ili sirutka u prahu.
4. Za mjerenje reoloških svojstava pripremljenih modificiranih škrobova pripravljane su 5 % suspenzije.

Nakon pripreme u čaši (50 cm<sup>3</sup>), suspenzija se (20 g) miješala na magnetskoj miješalici 30 minuta pri 400 o/min. Nakon miješanja, uzorak se odmah podvrgnuo mjerenju reoloških svojstava.

Mjerenje utjecaja zagrijavanja na reološka svojstva uzoraka škrobnih suspenzija provelo se zagrijavanjem suspenzija od 25 do 66 °C brzinom od 3,3 °C/min, potom od 66 do 90 °C brzinom od 1°C/min, pri okretaju mjernog tijela viskozimetra od 220 okr/min. Odmah nakon zagrijavanja nastala pasta se ohlaila na 25 °C te se pri toj temperaturi provelo mjerenje reoloških svojstava tako da se brzina smicanja uvećavana od 1 do 250 okr/min. Nakon provedenog uzlaznog mjerenja provedelo se i povratno mjerenje.

Za svaki uzorak provedena su dva mjerenja.

### ***Obrada rezultata***

Reološki parametri (koeficijent konzistencije i indeks tečenja) izračunati su na osnovi ovisnosti smičnog napreznja o brzini smicanja. *Power-law model* korišten je za izračun reoloških parametara škrobnih pasti pri 25 °C:

$$\tau = k \cdot \gamma^n$$

gdje je:  $\tau$  – napon smicanja (Pa);  $k$  – koeficijent konzistencije (Pas<sup>n</sup>);  $\gamma$  – brzina smicanja (s<sup>-1</sup>);  $n$  – indeks tečenja.

Koeficijent konzistencije ( $k$ ) jednak je antilogaritmu konstantne linearne regresije logaritamske vrijednosti smičnog napreznja ( $\tau$ ) i brzini smicanja ( $D$ ), a indeks tečenja ( $n$ ) je jednaka koeficijentu linearne regresije.

*Prividna viskoznost*,  $\mu$  (Pas) pri 100 s<sup>-1</sup> izračunata je primjenom izraza:

$$\mu = k \cdot \gamma^{n-1}$$

### *Priprema otopina dodataka<sup>1</sup> i dodataka<sup>2</sup> za mjerenje termofizikalnih i reoloških svojstava*

Dodaci<sup>1</sup>:

- pektin;
- karagen;
- guar;
- brašno sjemenki rogača.

Dodaci<sup>1</sup> otapani su u vrućoj destiliranoj vodi uz miješanje na magnetskoj miješalici, vodeći pri tome računa o topljivosti pojedinog hidrokoloida. Za mjerenje termofizikalnih i reoloških svojstava pripravljane su 0,2, odnosno 0,5 %-tne otopine.

Dodaci<sup>2</sup>:

- saharoza;
- trehaloza;
- glukoza;
- fruktoza;
- laktoza;
- sirutka u prahu.

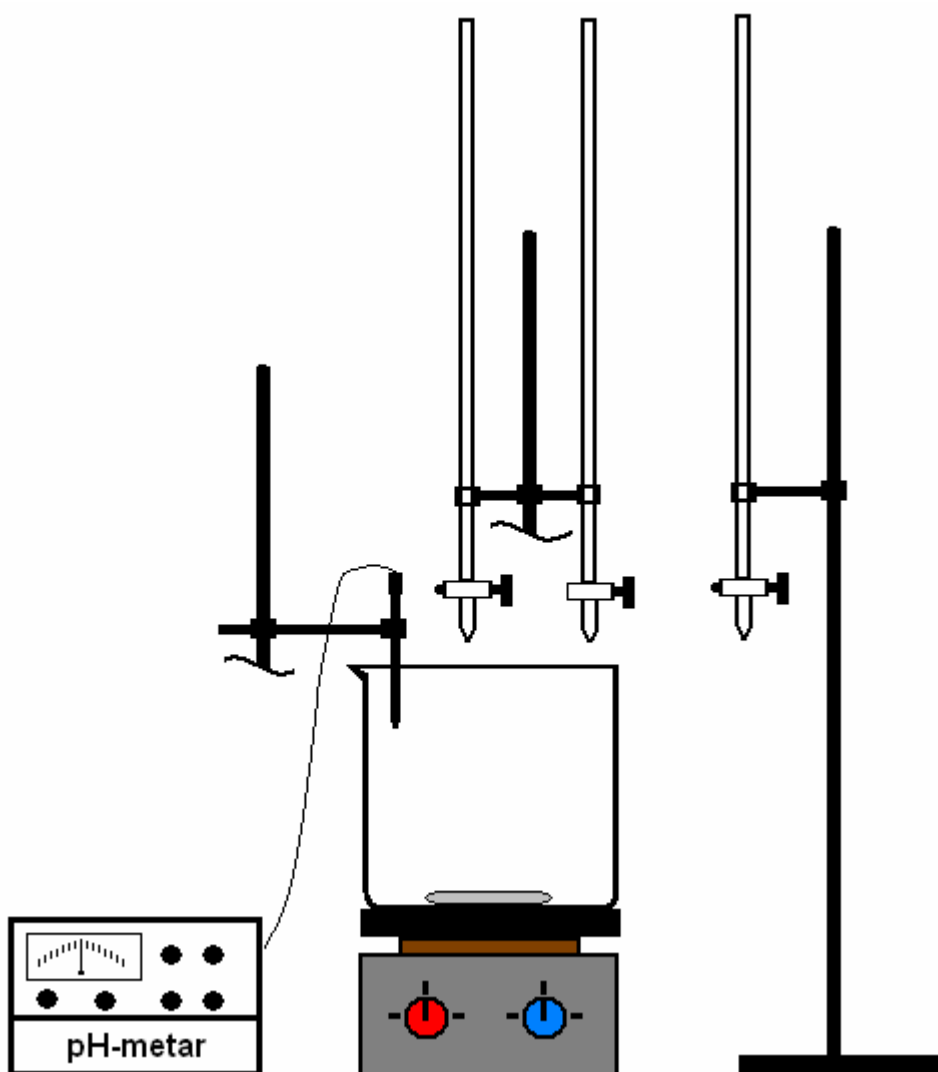
Dodaci<sup>2</sup> otapani su u toploj destiliranoj vodi uz miješanje na magnetskoj miješalici. Za mjerenje termofizikalnih svojstava pripravljane su 11,76 %-tne otopine, a za mjerenje reoloških svojstava 5 %-tne otopine.

#### **3.3.3. Modificiranje škroba kukuruza i tapioke acetiliranjem acetanhidridom**

Aparatura u kojem je provedeno acetiliranje kukuruznog i tapiokinog škroba izrađena je u laboratoriju Katedre za tehnologiju ugljikohidrata, Prehrambeno-tehnološkog fakulteta u Osijeku (slika 43). Sastoji se iz reakcione posude koja je smještena na magnetskoj miješalici. Kako bi se pratio pH tokom reakcije u posudu sa škrobnom suspenzijom uronjena je elektroda pH-metra. Na stalcima iznad posude smještene su tri birete. U jednoj se nalazila otopina NaOH ( $0.45 \text{ mol/dm}^3$ ), u drugoj otopina HCl ( $1 \text{ mol/dm}^3$ ) te u trećoj acetanhidrid.

Škrobovi su acetilirani sa acetanhidridom pri sobnoj temperaturi. Priređena su po tri različita modifikata kukuruznog i tapiokinog škroba, tako što se acetiliranje provelo s trima različitim koncentracijama acetanhidrida:

1. 4 % acetanhidrida (računato na suhu tvar škroba).
2. 6 % acetanhidrida (računato na suhu tvar škroba).
3. 8 % acetanhidrida (računato na suhu tvar škroba).



Slika 43. Aparatura za acetiliranje škroba.

### *Postupak acetiliranja*

Priredila se škrobna suspenzija dodatkom 100 g (suhe tvari) škroba (tapioke ili kukuruza) u 225 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Prije dodavanja kemikalija suspenzija se miješala 30 minuta na magnetskoj miješalici radi homogenizacije. Također, tijekom modifikacije

suspenzija se konstantno miješala. Nakon homogenizacije, pH suspenzije se podesio na 8,0 dodatkom NaOH (0,45 mol/dm<sup>3</sup>) te se kap po kap dodavao acetanhidrid (4, 6 ili 8 %) uz istodobno održavanje pH vrijednosti u granicama od 8,0 – 8,5 dodavanjem NaOH (0,45 mol/dm<sup>3</sup>). Nakon što se dodala sva količina acetanhidrida, reakcijska smjesa se miješala još 10 minuta. Ukupno vrijeme reakcije kod svih uzoraka bilo je 35±2 min. Nakon 10 minuta miješanja modificirane se zaustavilo sniženjem pH smjese na 4,5 dodatkom otopine HCl (1 mol/dm<sup>3</sup>). Nakon završetka modifikacije škroba, škrobna suspenzija se filtrirala na Buchnerovom lijevku pomoću vakuum sisaljke. Modificirani škrob se na Buchnerovom lijevku ispirao sa oko 1 dm<sup>3</sup> destilirane vode. Tako pripremljeni modificirani škrobovi sušeni su na sobnoj temperaturi.

### **3.3.4. Određivanje postotka acetiliranja (%Acet) i stupnja susstitucije (SS) pripremljenih modificiranih škrobova**

Odvagalo se 5 g suhe tvari škroba u Erlenmayerovu tikvicu, dodalo se 50 mL vode i suspenzija se dobro promiješala. Zatim se dodalo nekoliko kapi indikatora fenolftaleina i titriralo sa NaOH (0,1 mol/dm<sup>3</sup>) do nastanka stalne ružičaste boje. Nakon toga, dodalo se 25 cm<sup>3</sup> NaOH (0,45 mol/dm<sup>3</sup>). Tikvica se zatvorila gumenim čepom, a zatim se smjesa miješala na magnetskoj miješalici jedan sat te potom titrirala s 0.2 N HCl (0.2 mol/dm<sup>3</sup>) do nestanka ružičaste boje. Zabilježen je volumen utrošene HCl (0.2 mol/dm<sup>3</sup>) za titraciju (**s**).

Za svaki modificirani škrob rađene su tri probe.

#### *Slijepa proba*

Posupak se provodio isto kao za modificirane škrobove, ali sa nativnim škrobovima. Zabilježen je volumen utrošene 0,2 N HCl za titraciju slijepa probe (**b**).

#### ***Obrada rezultata***

Postotak acetiliranja, %Acet (%) računao se prema formuli:

$$\%Acet = \frac{[(b - s) * N * 0.043 * 100]}{w}$$

b – mL 0,2 N HCl utrošeno za titriranje slijepa probe

s - mL 0,2 N HCl utrošeno za titriranje uzoraka

N – Koncentracija HCl za titraciju (0,2 mol/dm<sup>3</sup>)

w – masa suhe tvari odvaganeog škroba za analizu [g]

Stupanj susptitucije (*DS*) se računao prema formuli:

$$DS = \frac{(162 * \% Acet)}{[4300 - (42 * \% Acet)]}$$

### 3.3.5. Određivanje kapaciteta bubrenja ( *KB* ) i indeksa topljivosti ( *IT* ) škrobova

Nativni ili modificirani škrobovi kukuruza ili tapioke dodavani su u destiliranu vodu (u Erlenmeyer-ovoj tikvici) kako bi se pripravila 1,0 %-tna suspenzija. Suspenzija se potom zagrijavala na temperaturama od 55 do 90 °C, u rasponu od 10 °C, u trajanju od 30 minuta u vodenoj kupelji s treslicom. Želatinizirani škrob se potom ohladio na sobnu temperaturu, vagao te se dodala eventualno isparena voda, nakon čega se uzorak dobro homogenizirao. Tako priređen gel prenio se u kivete i centrifugirao pri 4000 okretaja u trajanju od 30 minuta. Nakon završetka centrifugiranja, supertant se dekantirao, a ostatak tekućine iz kivete uklonio se filter papirom. Kivete s gelom izvagale su te je određena suha tvar supertanta (*W<sub>s</sub>*), sušenjem na 105 °C do konstantne mase.

Za svaki uzorak provedena su tri mjerenja.

#### ***Obrada rezultata***

*Kapacitet bubrenja*, *KB* (g hidratiziranih molekula / g suhe tvari škroba) računat je prema formuli:

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

*W<sub>G</sub>* – masa gela [g]

*W<sub>STG</sub>* – masa suhe tvari u gelu [g]

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

$$IT = \left( \frac{W_s}{W_o} \right) \cdot 100$$

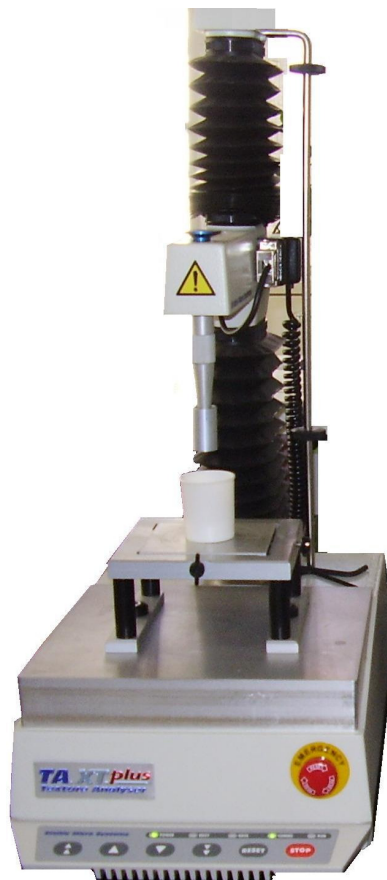
Ws – udio suhe tvari u supernatantu ( % )

Wo – udio suhe tvari u početnoj suspenziji (1.0 % )

### 3.3.6. Određivanje teksture škrobnih gelova

#### *Aparatura*

Za određivanje teksturalnih svojstava uzoraka koristio se uređaj TA-XT Plus, Stable microsystem, Velika Britanija (slika 44).



Slika 44. Uređaj Texture analyzer TA-XT plus.



## ***Priprema škrobnih gelova i mjerenje teksture***

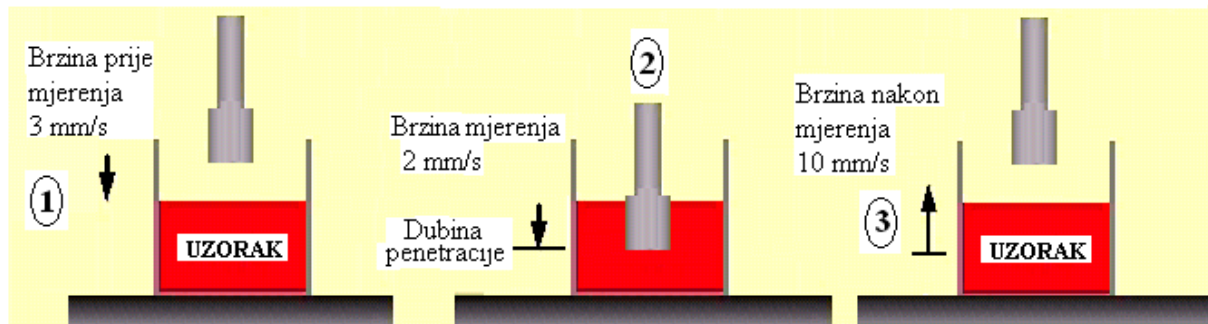
Od nativnih i modificiranih škrobova kukuruza i tapioke priređene su 11 %-tne suspenzije. Suspenzije su potom zagrijavane na temperaturi od 95 °C u trajanju od 30 minuta u vodenoj kupelji uz konstantno miješanje. Želatinizirani škrob se ohladio na sobnu temperaturu, vagan te se dodala eventualno isparena voda. Nakon toga smjesa se dobro homogenizirala. Tako priređen gel prenosio se u plastične posude sljedećih dimenzija: promjer = 35 mm; visina = 50 mm. U svaku posudicu vagalo se 35 g gela. Tekstura gelova mjerila se nakon 24 sata. Uzorak se analizirao nakon 24 sata kako bi se uklonili mjehurići zraka uklopljeni tijekom pripreme gelova.

Postupak analiza strukture gela provodio se pomoću cilindričnog nastavka dimenzija: promjer = 20 mm; visina = 30 mm.

Metoda mjerenja (slika 45):

1. Brzina prije mjerenja – 3 mm/s;
2. Brzina mjerenja (tijekom penetracije) – 2 mm/s;
3. Brzina nakon mjerenja – 10 mm/s.

Dubina penetracije mjernog tijela tijekom mjerenja iznosila je 20 mm, a sila mjerenja 1 g.



Slika 45. Prikaz mjerenja teksture gelova pomoću cilindričnog nastavka.

## **Statistička obrada podataka**

Izračunate su srednje vrijednosti i standardna devijacija izmjerenih, odnosno izračunatih parametara u svim uzorcima. Rezultati su analizirani pomoću Fisher LSD testa ( $p < 0,05$ ). Za obradu podataka korišten je program Statistica 7.0.

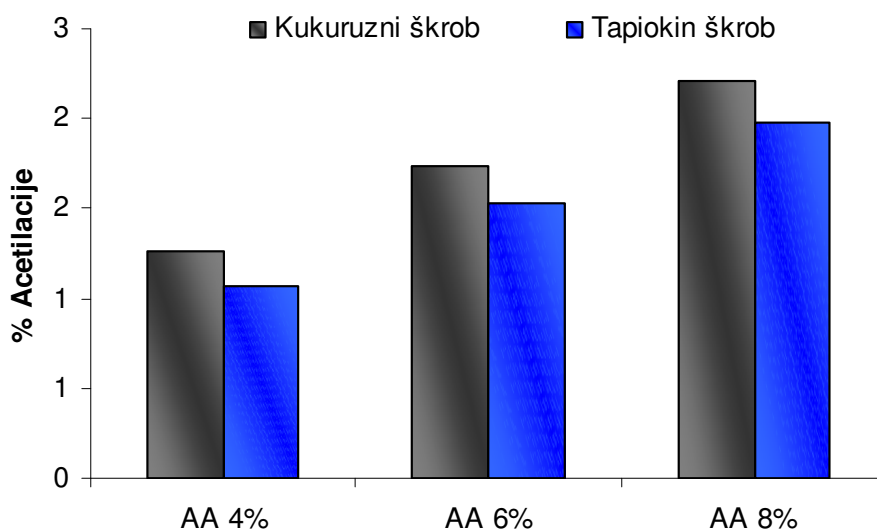
## **4. REZULTATI**

Tablica 14. Postotak acetiliranja i stupanj supstitucije (DS) modificiranih škrobova kukuruza dobivenih dodatkom različite koncentracije acetanhidrida tijekom modificiranja: 4 % (KAC4), 6 % (KAC6) i 8 % (KAC8) na s.tv. škroba.

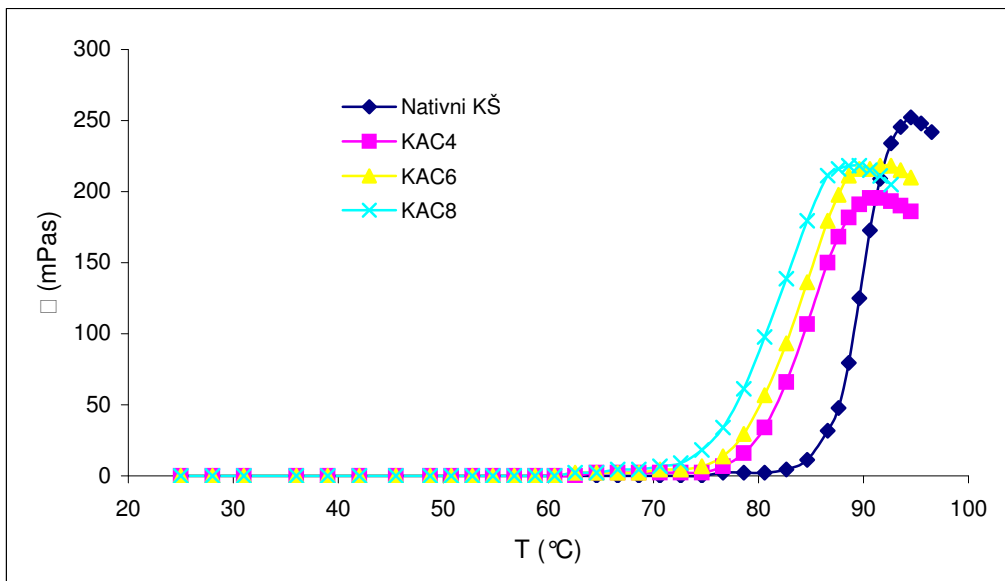
Modificirani škrobovi	% Acetiliranja	Stupanj supstitucije (DS)
KAC4	1,257	0,048
KAC6	1,739	0,067
KAC8	2,212	0,085

Tablica 15. Postotak acetiliranja i stupanj supstitucije (DS) modificiranih škrobova tapioke dobivenih dodatkom različite koncentracije acetanhidrida tijekom modificiranja: 4 % (TAC4), 6 % (TAC6) i 8 % (TAC8) na s.tv. škroba.

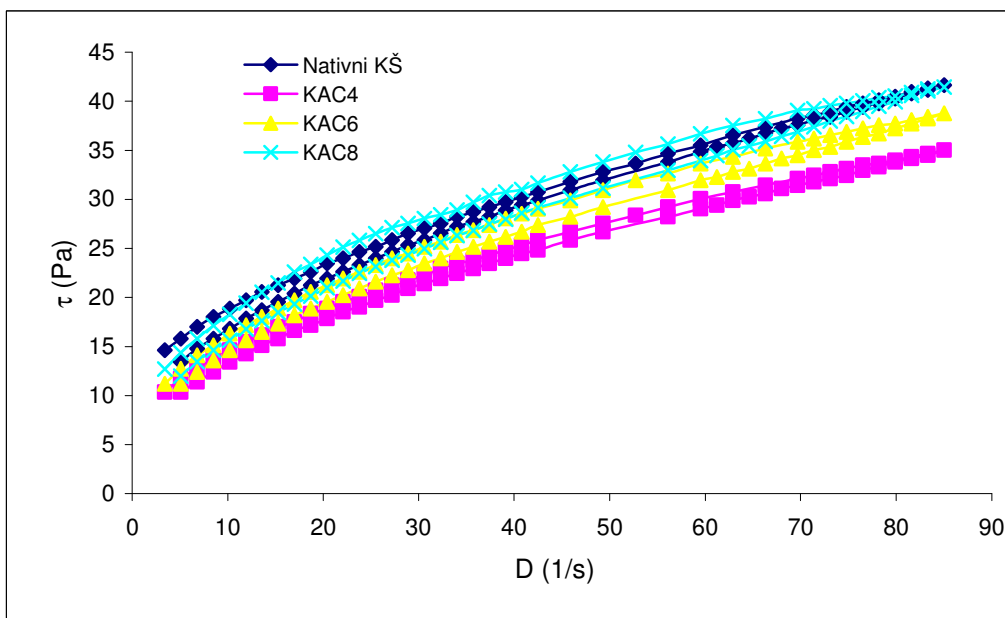
Modificirani škrobovi	% Acetiliranja	Stupanj supstitucije (DS)
TAC4	1,065	0,041
TAC6	1,532	0,059
TAC8	1,979	0,076



Slika 46. Postotak acetilacije modificiranih škrobova kukuruza i tapioke pripravljenih acetiliranjem uz dodatak 4, 6 i 8 % acetanhidrida (AA) na suhu tvar škroba.



Slika 47. Promjena viskoznosti suspenzija nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (5 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.

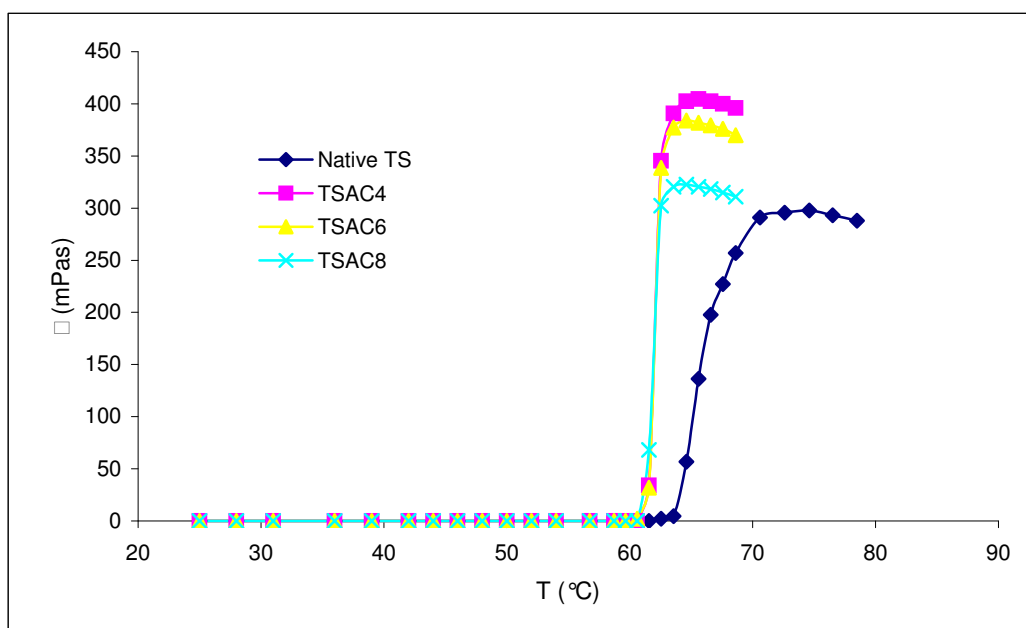


Slika 48. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (5 %). KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenja su provedena pri 25 °C.

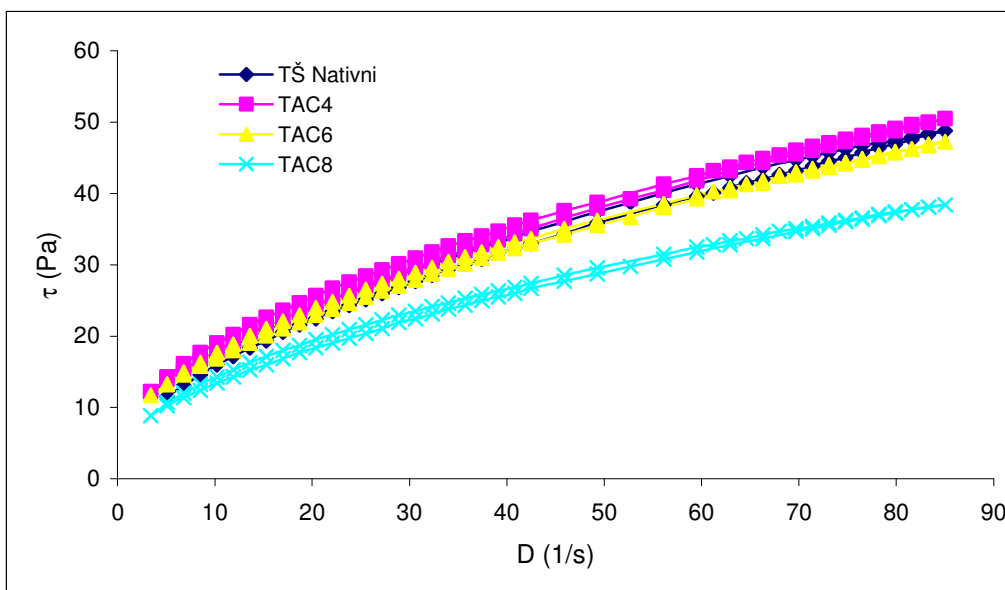
Tablica 16. Reološki parametri pasti nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (5 %). KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Reološka svojstva mjerena su pri 25 °C.

Uzorak	n	k [Pas <sup>n</sup> ]	$\mu$ (pri 100 s <sup>-1</sup> ) [Pas]	R <sup>2</sup>
Nativni KŠ	0,351±0,01	8,400±0,05	0,423±0,05	0,986
KAC4	0,398±0,04	5,853±0,11	0,366±0,08	0,995
KAC6	0,402±0,06	6,433±0,21	0,409±0,09	0,998
KAC8	0,380±0,04	7,677±0,14	0,442±0,05	0,999

“Power-law” parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije;  $\mu$ , prividna viskoznost; R<sup>2</sup>, koeficijent determinacije.



Slika 49. Promjena viskoznosti suspenzija nativnog i modificiranih škrobova tapioke (5 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.

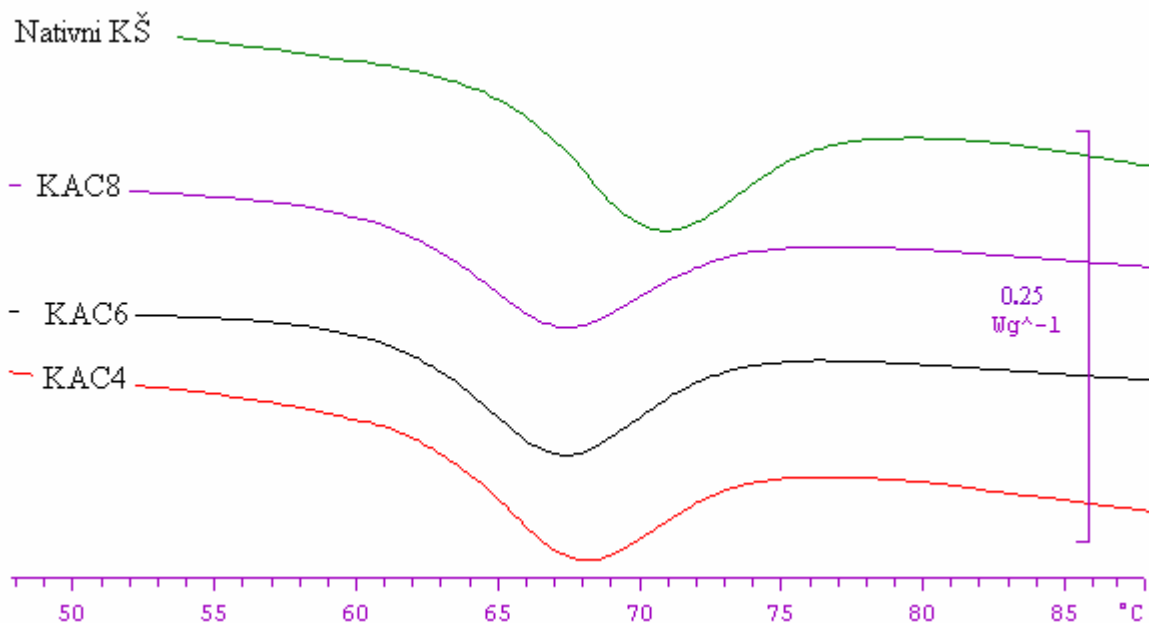


Slika 50. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti nativnog i modificiranih škrobova tapioke (5 %). TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenja su provedena pri 25 °C.

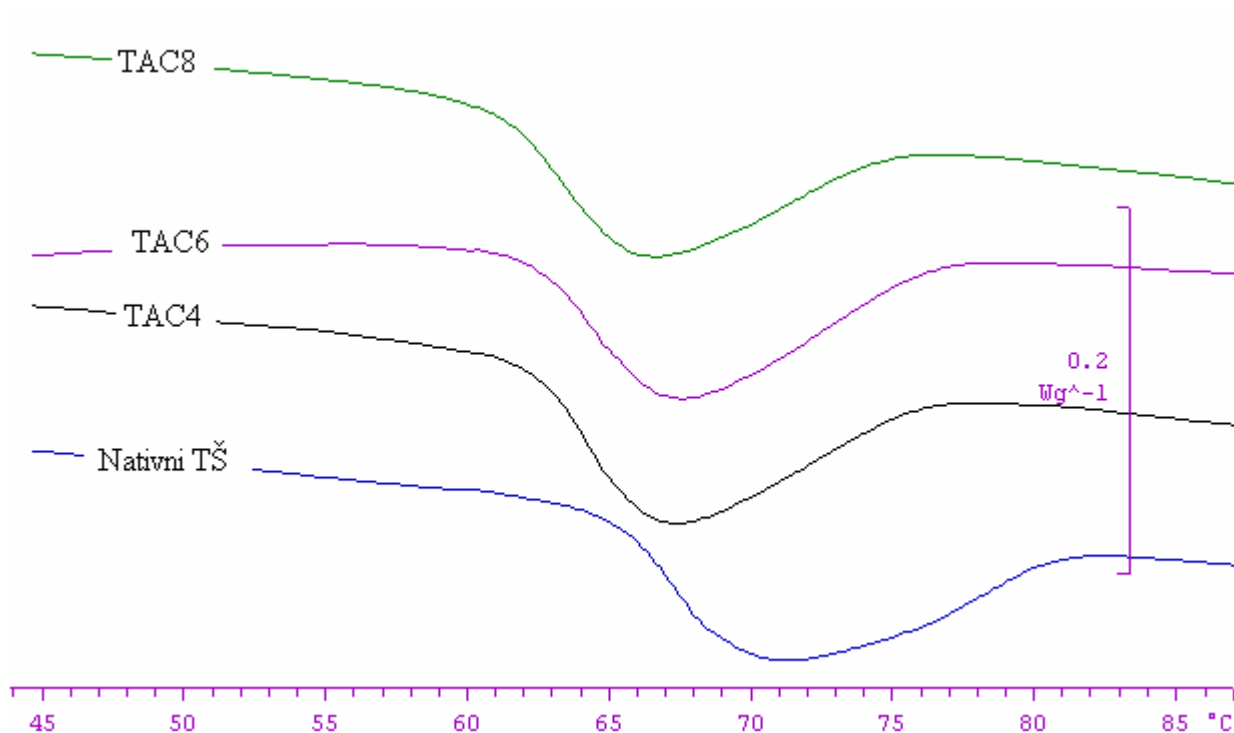
Tablica 17. Reološki parametri pasti nativnog i modificiranih škrobova tapioke (5 %). TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Reološka svojstva mjerena su pri 25 °C.

Uzorak	n	k [Pas <sup>n</sup> ]	$\mu$ (pri 100 s <sup>-1</sup> ) [Pas]	R <sup>2</sup>
Nativna tapioka	0,476±0,02	5,847±0,07	0,524±0,03	0,997
TAC4	0,481±0,02	5,829±0,11	0,534±0,05	0,996
TAC6	0,475±0,04	5,603±0,09	0,499±0,03	0,996
TAC8	0,490±0,05	4,276±0,08	0,408±0,02	0,997

“Power-law” parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistentnosti;  $\mu$ , prividna viskoznost; R<sup>2</sup>, koeficijent determinacije.



Slika 51. Krivulje želatinizacije suspenzija nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (30 %). KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.



Slika 52. Krivulje želatinizacije suspenzija nativnog i modificiranih škrobova tapioke (30 %). TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.

Tablica 18. DMK parametri želatinizacije suspenzija nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (30 %). KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	$T_o$ [°C]	$T_p$ [°C]	$T_e$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
Nativni KŠ	65,1±0,19	70,5±0,18	76,3±0,18	11,2±0,19	10,53±0,05
KAC4	62,1±0,06	67,6±0,02	73,6±0,06	11,5±0,06	10,03±0,08
KAC6	61,4±0,06	67,2±0,08	73,1±0,13	11,7±0,09	9,74±0,01
KAC8	61,1±0,01	67,1±0,03	73,2±0,08	12,1±0,05	9,63±0,09

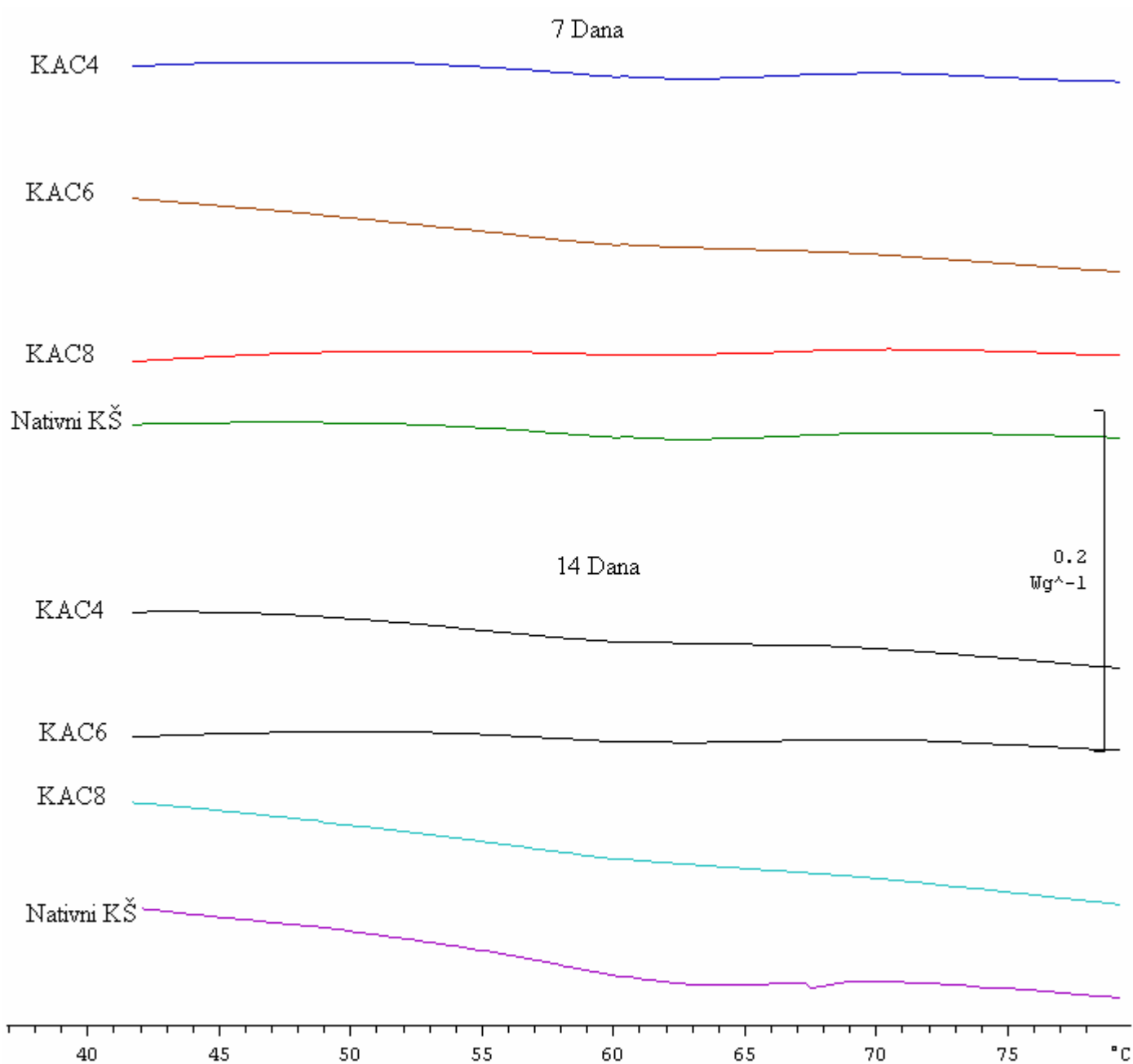
DMK parametri želatinizacije:  $T_o$ , početna temperatura;  $T_p$ , temperatura vrha;  $T_e$ , završna temperatura;  $\Delta T$ , raspon želatinizacije ( $T_e - T_o$ );  $\Delta H$ , entalpija želatinizacije.

Tablica 19. Parametri želatinizacije suspenzija nativnog i modificiranih škrobova tapioke (30 %). TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	$T_o$ [°C]	$T_p$ [°C]	$T_e$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
Nativni TŠ	65,0 <sup>a</sup> ±0,03	70,5 <sup>a</sup> ±0,03	80,5±0,06	15,5±0,05	14,74±0,28
TAC4	62,3 <sup>b</sup> ±0,06	67,1 <sup>b</sup> ±0,09	76,0±0,09	13,7±0,07	13,45±0,11
TAC6	62,2 <sup>c</sup> ±0,05	67,1 <sup>b</sup> ±0,02	75,9±0,11	13,7±0,08	13,37±0,03
TAC8	61,1 <sup>d</sup> ±0,06	66,2 <sup>c</sup> ±0,09	74,9±0,13	13,8±0,09	12,33±0,14

DMK parametri želatinizacije:  $T_o$ , početna temperatura;  $T_p$ , temperatura vrha;  $T_e$ , završna temperatura;  $\Delta T$ , raspon želatinizacije ( $T_e - T_o$ );  $\Delta H$ , entalpija želatinizacije.



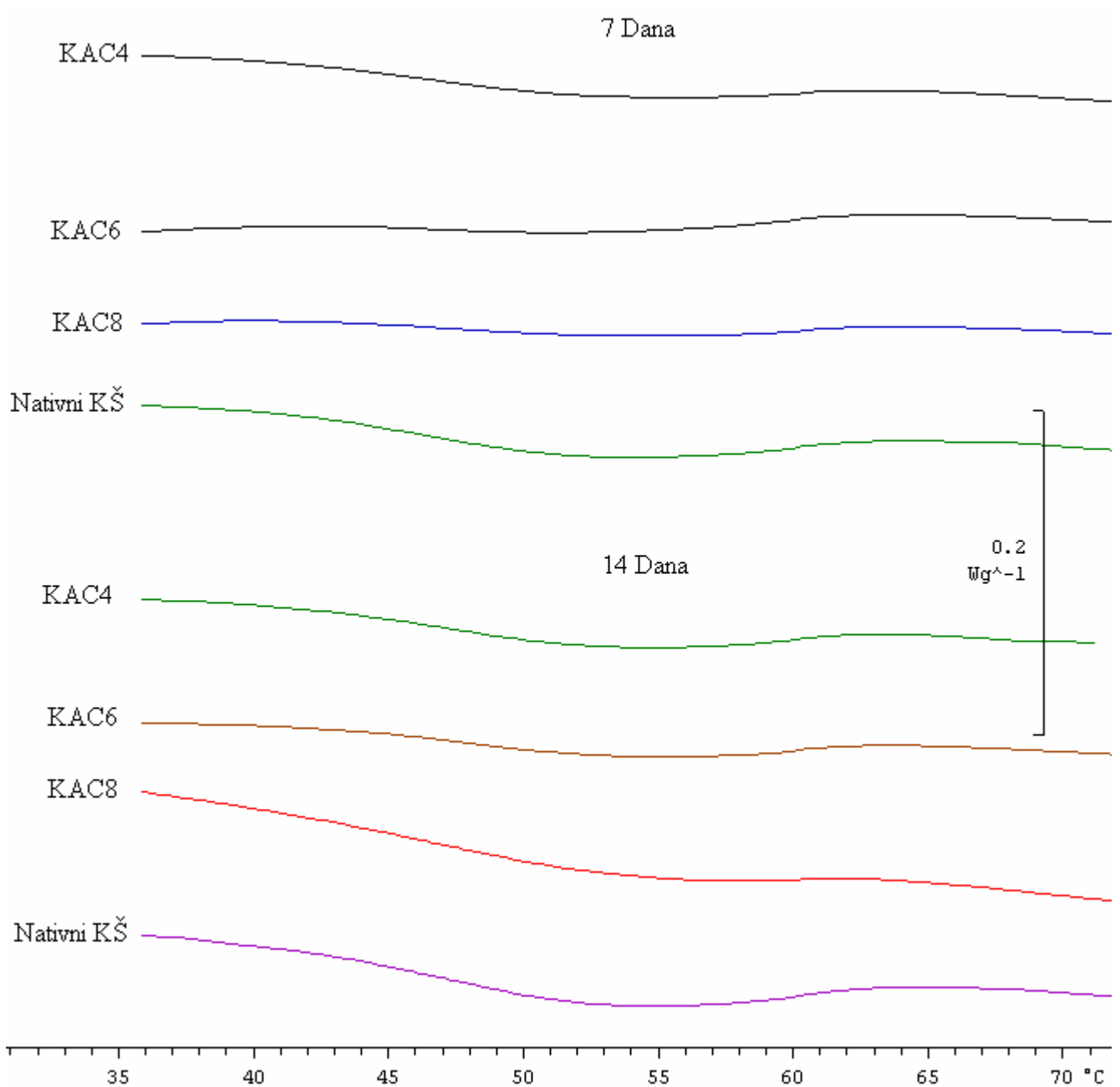


Slika 53. Krivulje retrogradacije gelova nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.

Tablica 20. Retrogradacija gelova nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	$T_o$ [°C]	$T_p$ [°C]	$T_e$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
Nakon 7 dana pri 25 °C				
Nativni KŠ	53,0±0,07	62,3±0,18	69,4±0,05	1,21±0,06
KAC4	52,5±0,19	60,2±0,16	67,7±0,25	0,70±0,02
KAC6	52,0±0,17	59,9±0,16	68,1±0,11	0,57±0,01
KAC8	54,5±0,14	59,9±0,16	67,9±0,19	0,52±0,01
Nakon 14 dana pri 25 °C				
Nativni KŠ	53,4±0,03	62,2±0,08	69,5±0,03	2,45±0,03
KAC4	54,0±0,09	62,0±0,13	69,1±0,17	1,04±0,03
KAC6	54,2±0,04	59,8±0,05	68,2±0,17	0,64±0,03
KAC8	54,9±0,10	59,8±0,02	68,1±0,29	0,53±0,03

DMK parametri retrogradacije:  $T_o$ , početna temperatura;  $T_p$ , temperatura vrha;  $T_e$ , završna temperatura;  $\Delta H$ , entalpija retrogradacije.

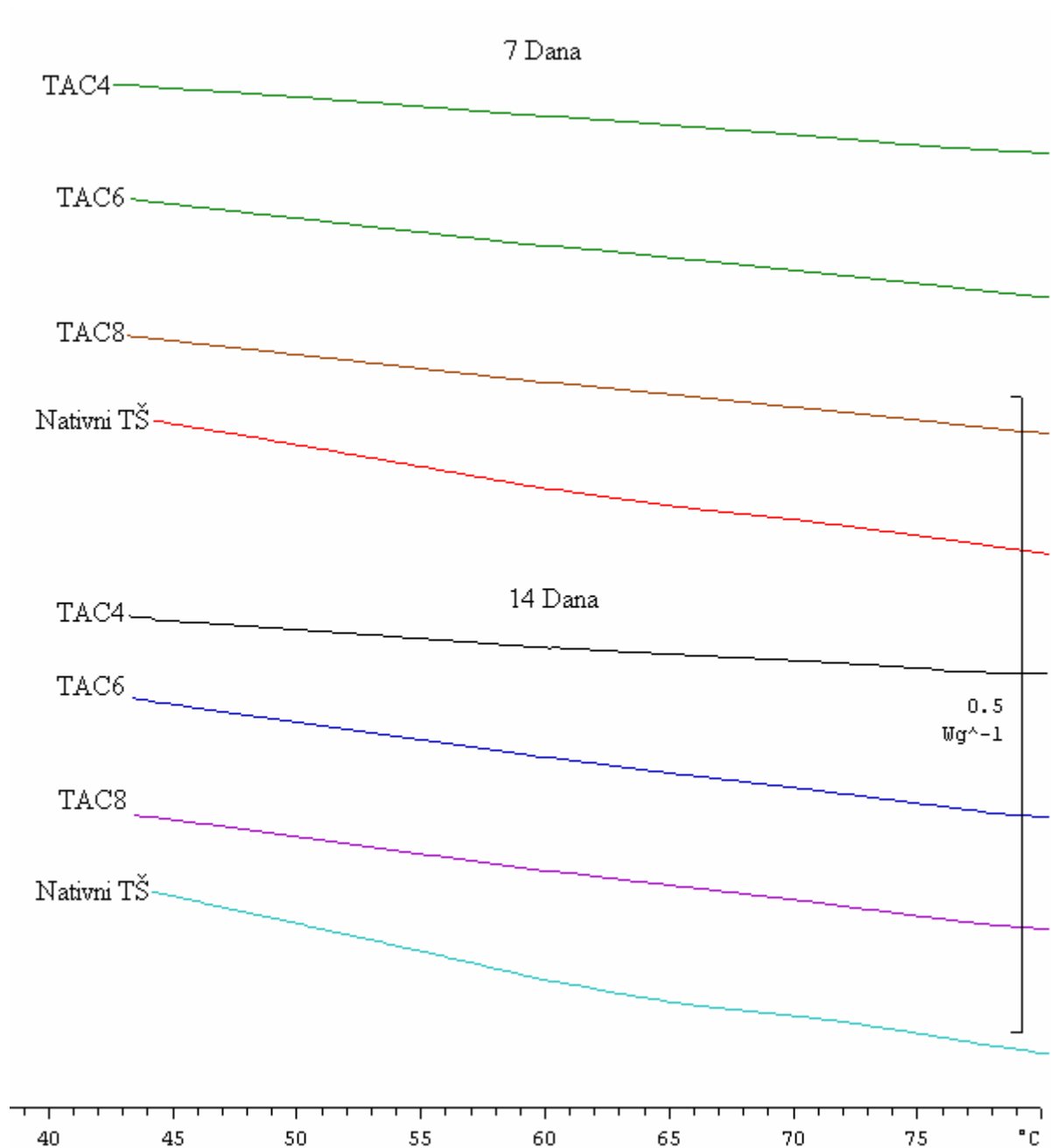


Slika 54. Krivulje retrogradacije gelova nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.

Tablica 21. Retrogradacija gelova nativnog i modificiranih škrobova kukuruza (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. KAC4-dodatak 4 %, KAC6-dodatak 6 % i KAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 4 °C				
Nativni KŠ	42,0±0,07	52,4±0,18	62,1±0,05	5,03±0,05
KAC4	42,9±0,14	52,2±0,09	61,1±0,27	2,67±0,03
KAC6	42,9±0,11	52,4±0,09	61,3±0,14	2,10±0,08
KAC8	43,4±0,21	52,9±0,03	61,4±0,16	1,82±0,03
Nakon 14 dana pri 4 °C				
Nativni KŠ	41,9±0,20	52,7±0,09	62,5±0,07	6,26±0,10
KAC4	40,9±0,17	52,3±0,06	61,5±0,18	4,03±0,07
KAC6	41,9±0,06	52,5±0,16	61,3±0,29	3,37±0,04
KAC8	41,6±0,16	52,4±0,26	60,4±0,17	3,14±0,04

DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.

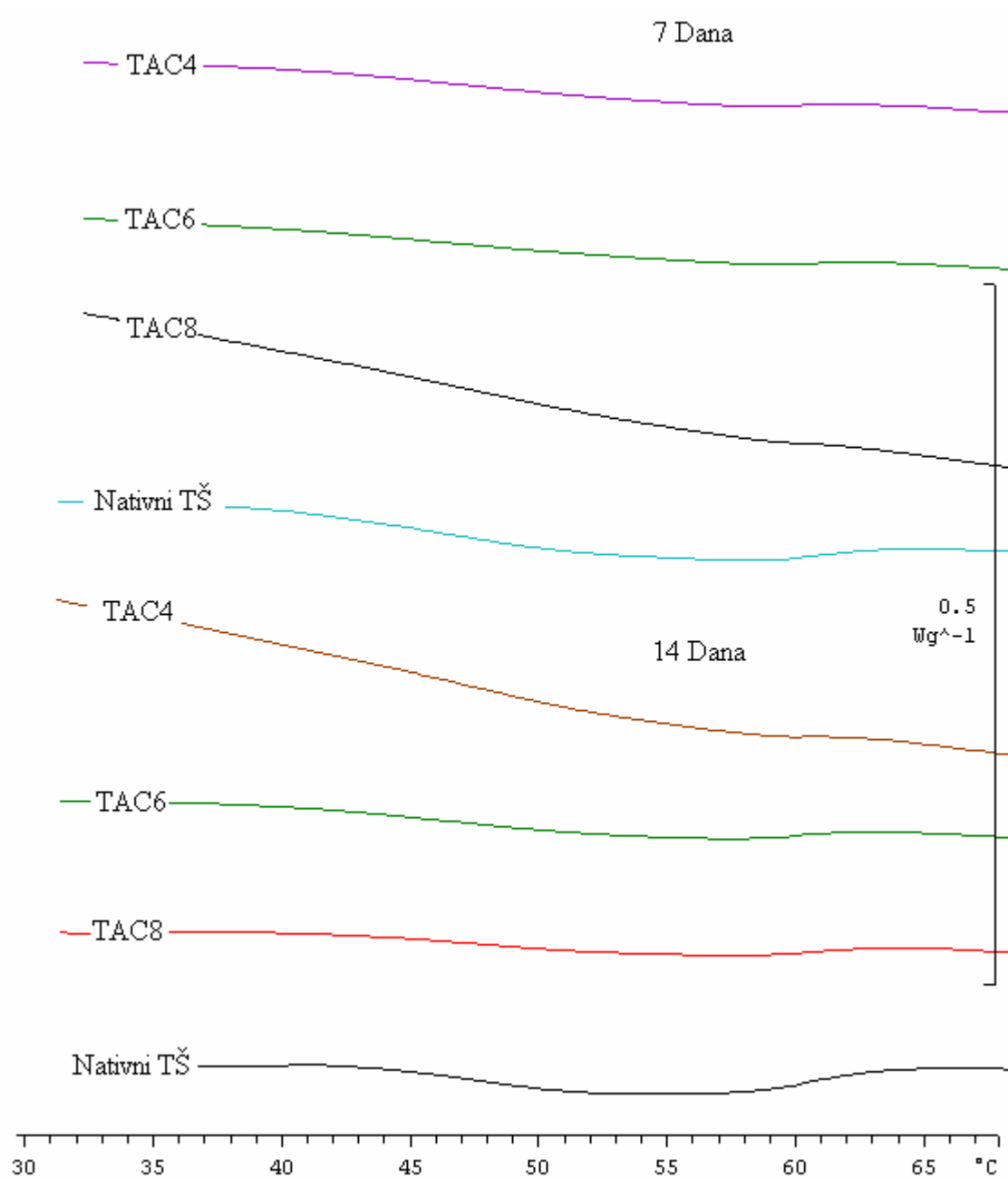


Slika 55. Krivulje retrogradacije gelova nativnog i modificiranih škrobova tapioke (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.

Tablica 22. Retrogradacija gelova nativnog i modificiranih škrobova tapioke (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 25 °C				
Nativni TŠ	52,3±0,08	59,8±0,08	69,3±0,12	0,80±0,04
TAC4	n.z.	n.z.	n.z.	n.z.
TAC6	n.z.	n.z.	n.z.	n.z.
TAC8	n.z.	n.z.	n.z.	n.z.
Nakon 14 dana pri 25 °C				
Nativni TŠ	52,2±0,06	63,0±0,27	70,6±0,34	1,49±0,15
TAC4	51,2±0,22	59,8±0,01	69,6±0,08	0,49±0,03
TAC6	51,1±0,15	59,9±0,17	69,3±0,24	0,32±0,01
TAC8	n.z.	n.z.	n.z.	n.z.

DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije. n.z. – nije zabilježena.



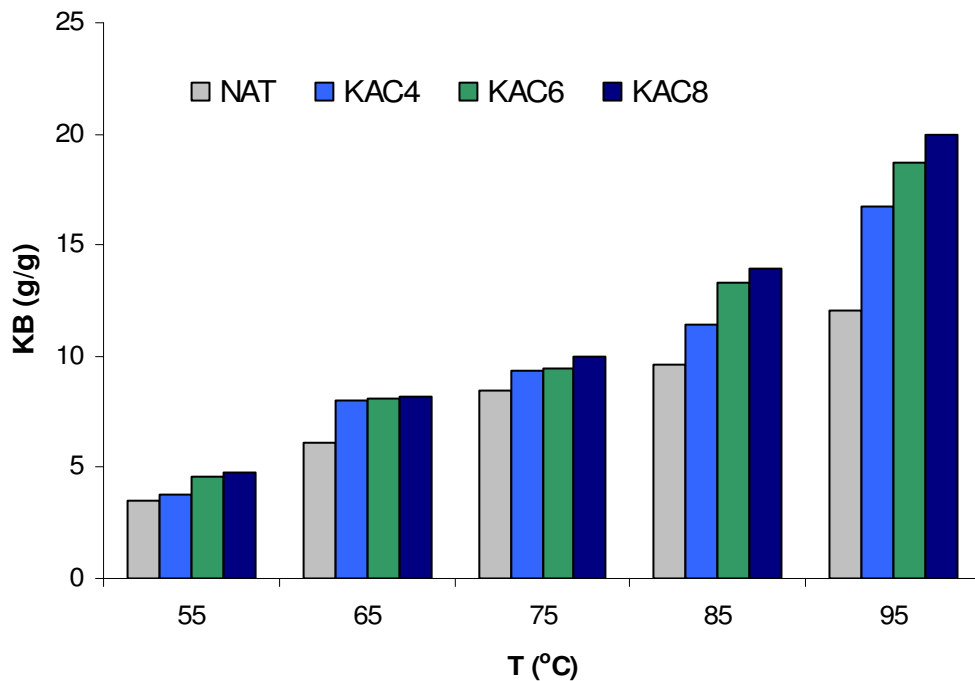
Slika 56. Krivulje retrogradacije gelova nativnog i modificiranih škrobova tapioke (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja.

Tablica 23. Retrogradacija gelova nativnog i modificiranih škrobova tapioke (30 %) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. TAC4-dodatak 4 %, TAC6-dodatak 6 % i TAC8-dodatak 8 % acetanhidrida na s. tv. škroba tijekom modificiranja. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

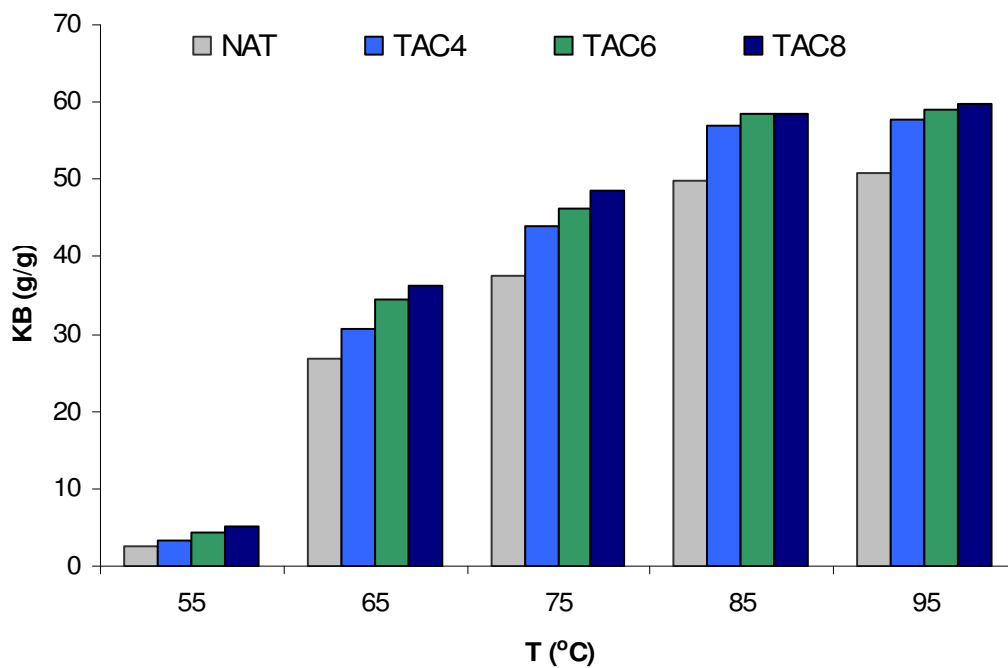
Uzorak	$T_o$ [°C]	$T_p$ [°C]	$T_e$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
Nakon 7 dana pri 4 °C				
Nativni TŠ	42,4±0,43	53,1±0,33	62,4±0,41	4,57±0,07
TAC4	42,8±0,19	55,6±0,23	61,5±0,05	1,70±0,03
TAC6	42,3±0,18	55,2±0,11	61,5±0,07	1,58±0,02
TAC8	42,7±0,11	54,5±0,12	60,6±0,37	1,46±0,05
Nakon 14 dana pri 4 °C				
Nativni TŠ	42,4±0,07	53,1±0,18	62,7±0,11	6,12±0,07
TAC4	42,2±0,28	52,6±0,37	61,5±0,15	3,44±0,05
TAC6	41,9±0,21	53,3±0,18	61,6±0,03	2,77±0,06
TAC8	42,8±0,14	53,4±0,16	61,6±0,21	2,13±0,07

DMK parametri retrogradacije:  $T_o$ , početna temperatura;  $T_p$ , temperatura vrha;  $T_e$ , završna temperatura;  $\Delta H$ , entalpija retrogradacije.

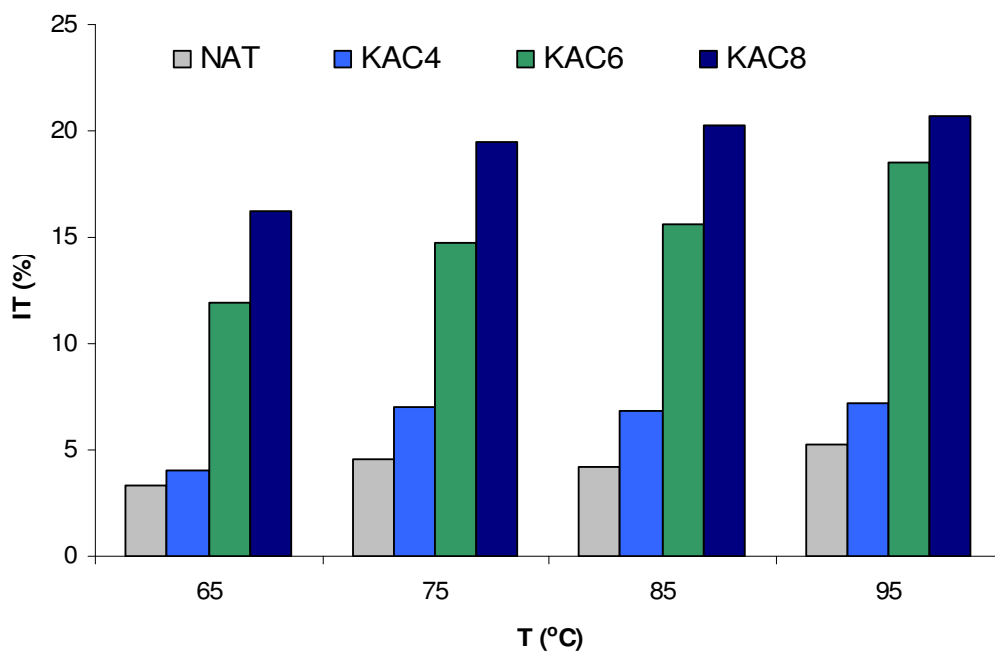




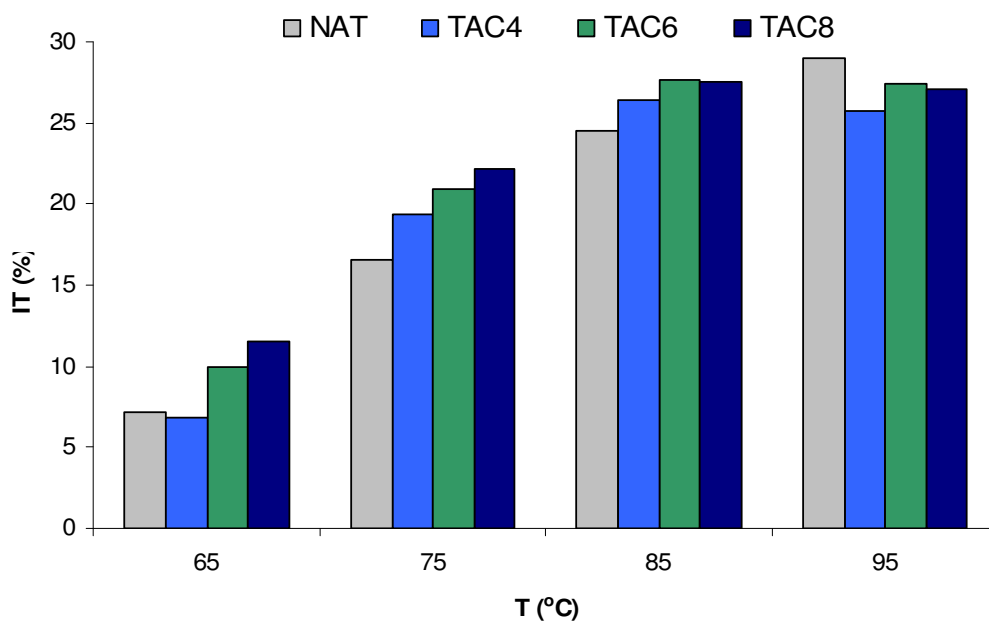
Slika 57. Kapacitet bubrenja (KB) nativnog (NAT) i modificiranih (KAC4, KAC6 i KAC8) škrobova kukuruza pri različitim temperaturama.



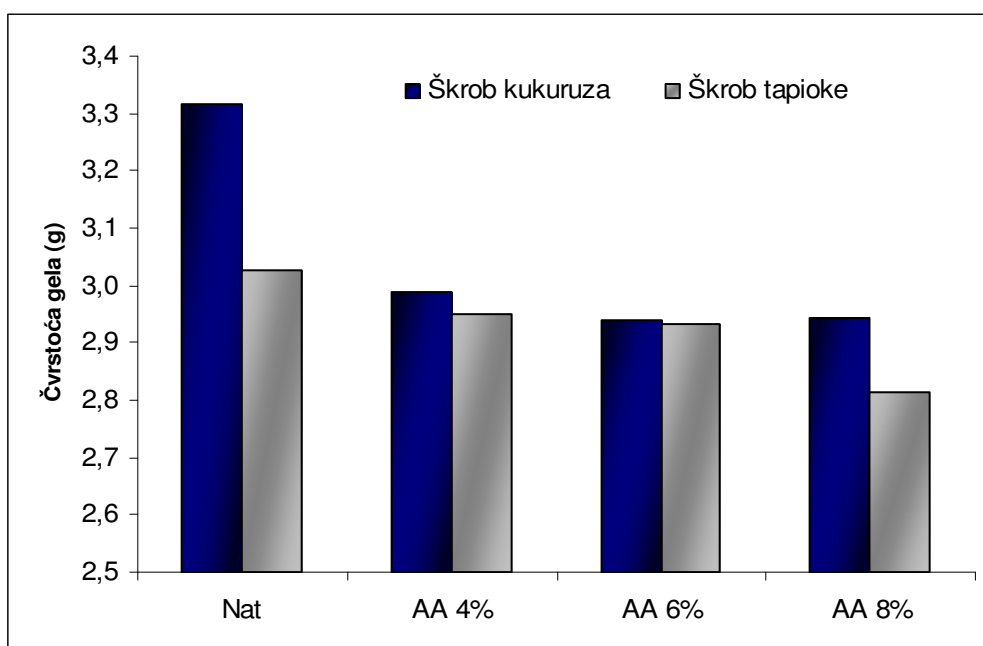
Slika 58. Kapacitet bubrenja (KB) nativnog (NAT) i modificiranih (TAC4, TAC6 i TAC8) škrobova tapioke pri različitim temperaturama.



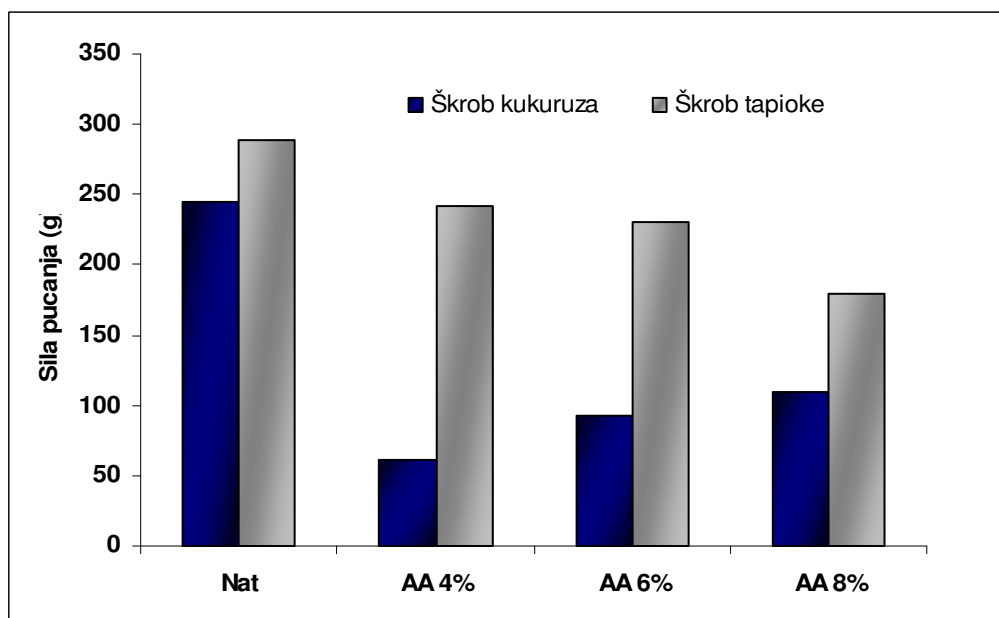
Slika 59. Indeks topljivosti (IT) nativnog (NAT) i modificiranih (KAC4, KAC6 i KAC8) škrobova kukuruza pri različitim temperaturama.



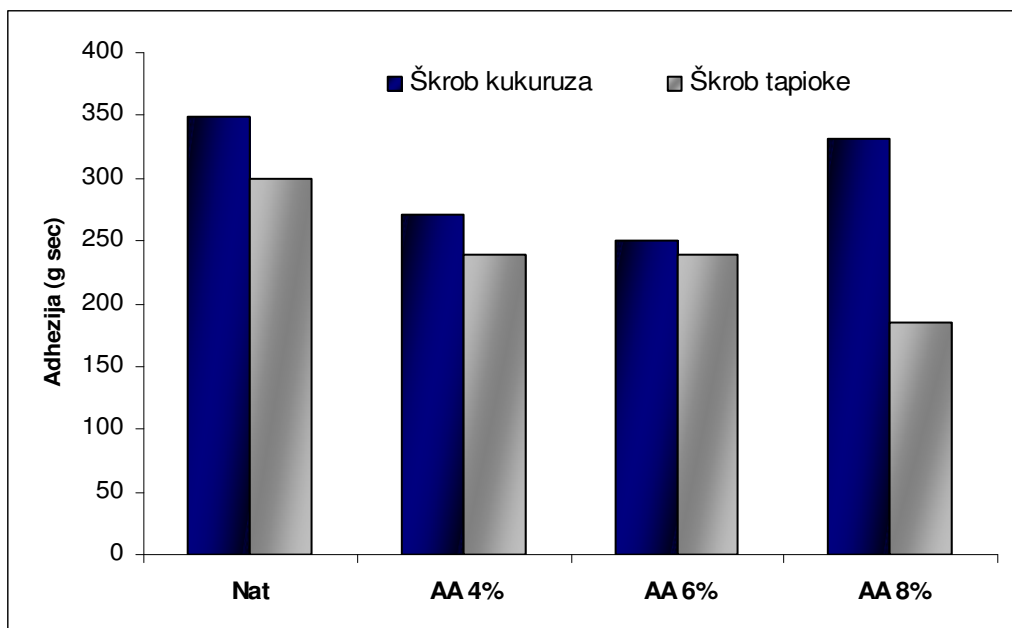
Slika 60. Indeks topljivosti (IT) nativnog (NAT) i modificiranih (TAC4, TAC6 i TAC8) škrobova tapioke pri različitim temperaturama.



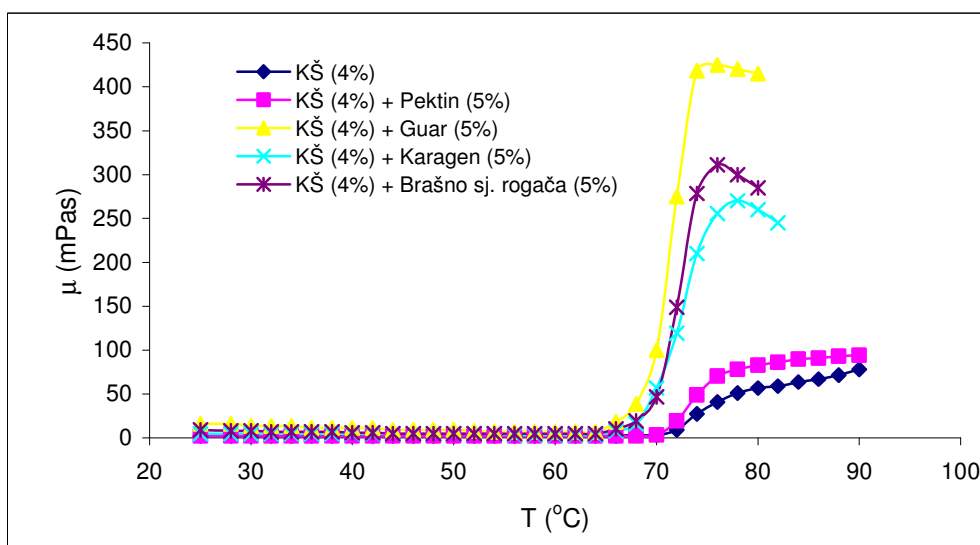
Slika 61. Čvrstoća gelova (11 %) nativnih i acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke.



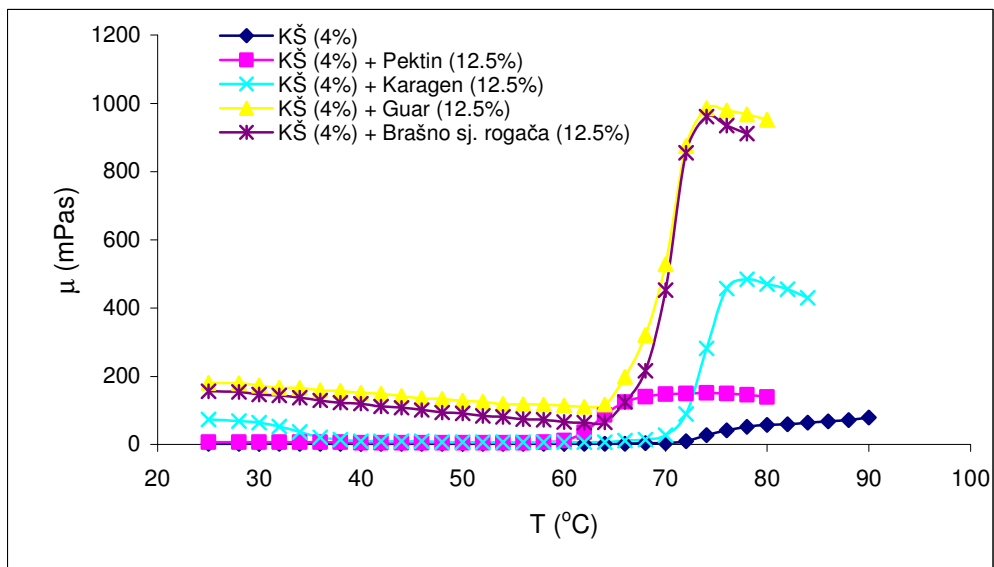
Slika 62. Sile pucanja gelova (11 %) nativnih i acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke.



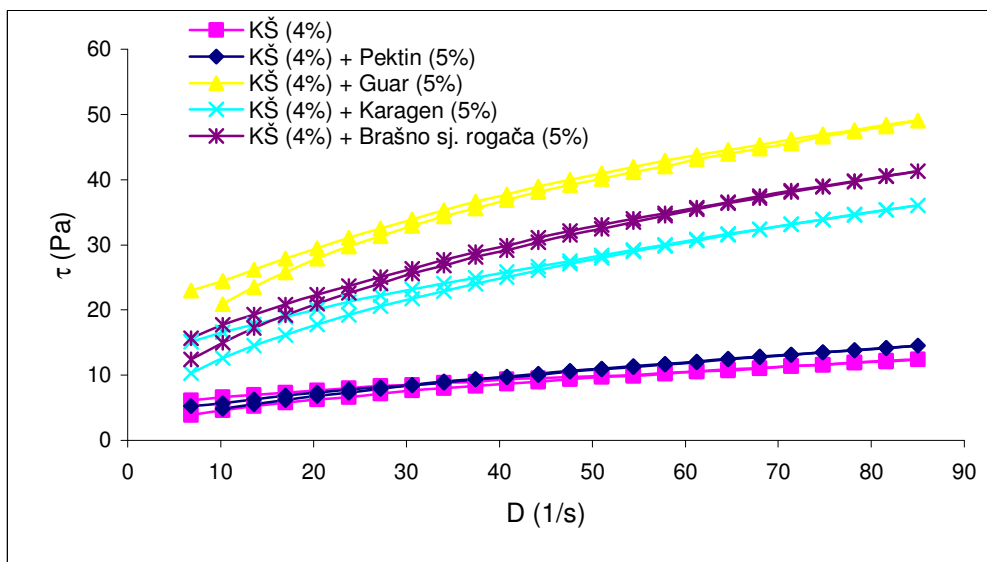
Slika 63. Adhezija gelova (11 %) nativnih i acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke.



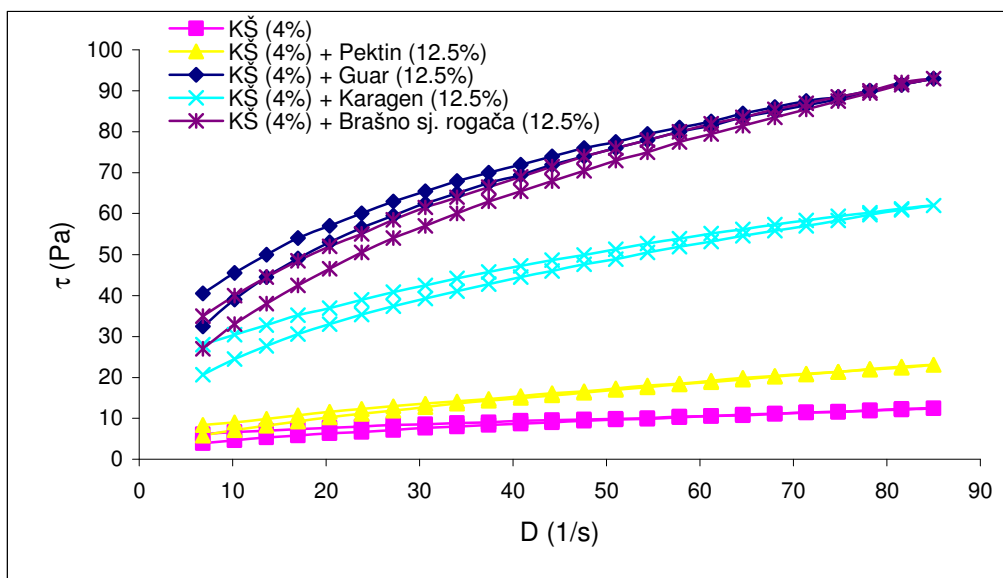
Slika 64. Utjecaj dodatka pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (5 %) na promjenu viskoznosti suspenzija škroba kukuruza (4 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). KŠ-kukuruzni škrob.



Slika 65. Utjecaj dodatka pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (12,5 %) na promjenu viskoznosti suspenzija škroba kukuruza (4 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). KŠ-kukuruzni škrob.



Slika 66. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti kukuruznog škroba (4 %) bez i uz dodatak pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (5 %). Mjerenja su provedena pri 25 °C. KŠ-kukuruzni škrob.



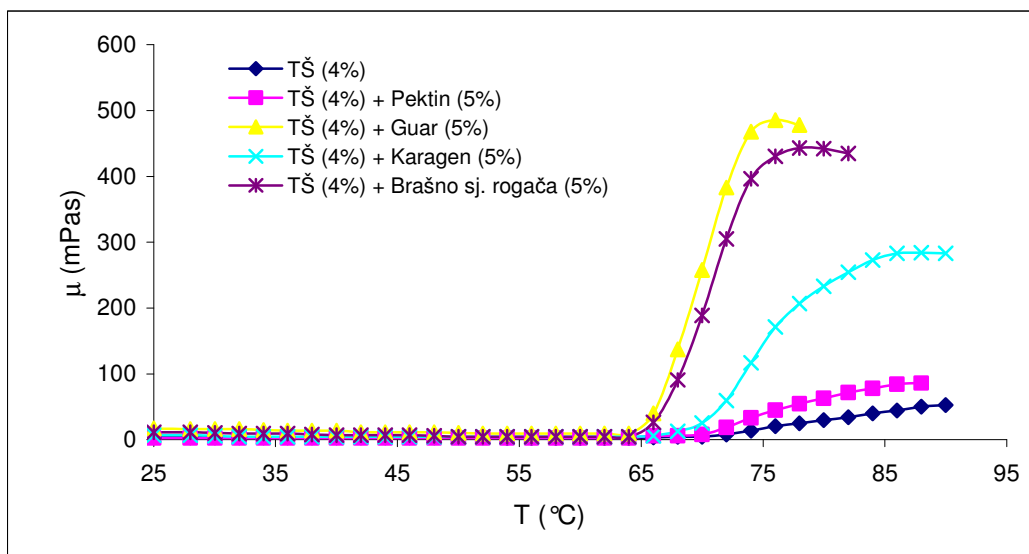
Slika 67. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti kukuruznog škroba (4 %) bez i uz dodatak pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (12,5 %). Mjerenja su provedena pri 25 °C. KŠ-kukuruzni škrob.

Tablica 24. Reološki parametri pasti kukuruznog škroba (4 %) bez i uz dodatak pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (5 i 12,5 %). Reološka svojstva mjerena su pri 25 °C.

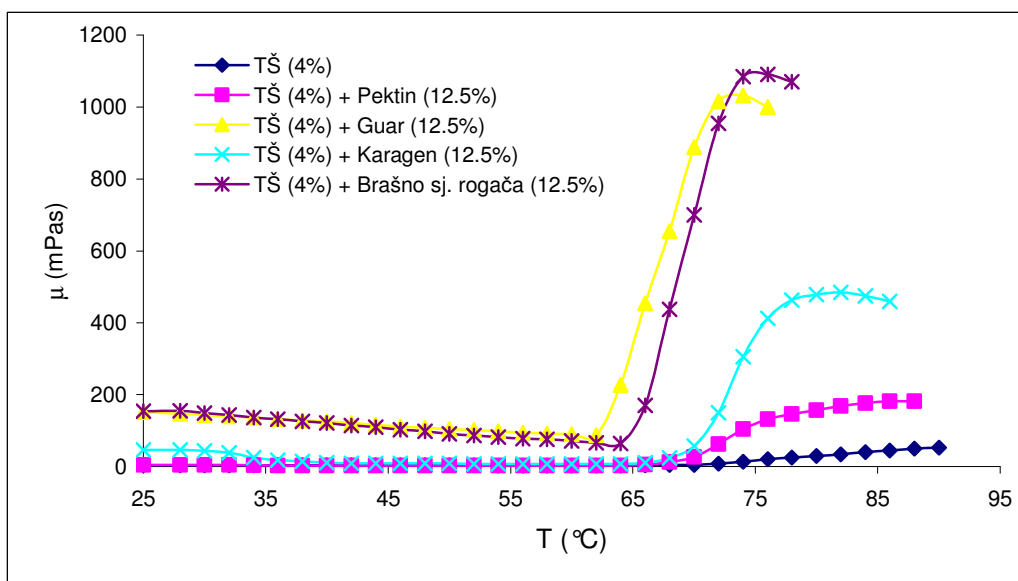
Uzorak	n	k [Pas <sup>n</sup> ]	$\mu$ (pri 100 s <sup>-1</sup> ) [Pas]	R <sup>2</sup>
KŠ	0,282±0,031	3,319±0,433	0,123±0,033	0,983
KŠ+Pek (5 %)	0,425±0,024	2,099±0,402	0,147±0,012	0,987
KŠ+Pek (12,5 %)	0,432±0,015	3,205±0,106	0,235±0,024	0,986
KŠ+Kar (5 %)	0,361±0,014	6,954±0,136	0,367±0,016	0,985
KŠ+Kar (12,5 %)	0,341±0,038	13,085±0,146	0,634±0,104	0,994
KŠ+Gua (5 %)	0,352±0,002	10,390±0,328	0,525±0,011	0,999
KŠ+Gua (12,5%)	0,336±0,032	23,320±0,372	1,101±0,181	0,999
KŠ+BSR (5 %)	0,401±0,007	6,835±0,238	0,433±0,001	0,995
KŠ+BSR (12,5 %)	0,398±0,028	17,872±0,136	1,125±0,154	0,998

KŠ-kukuruzni škrob; Pek-pektin; Kar-karagen; Gua-guar; BSR-brašno sjemenki rogača.

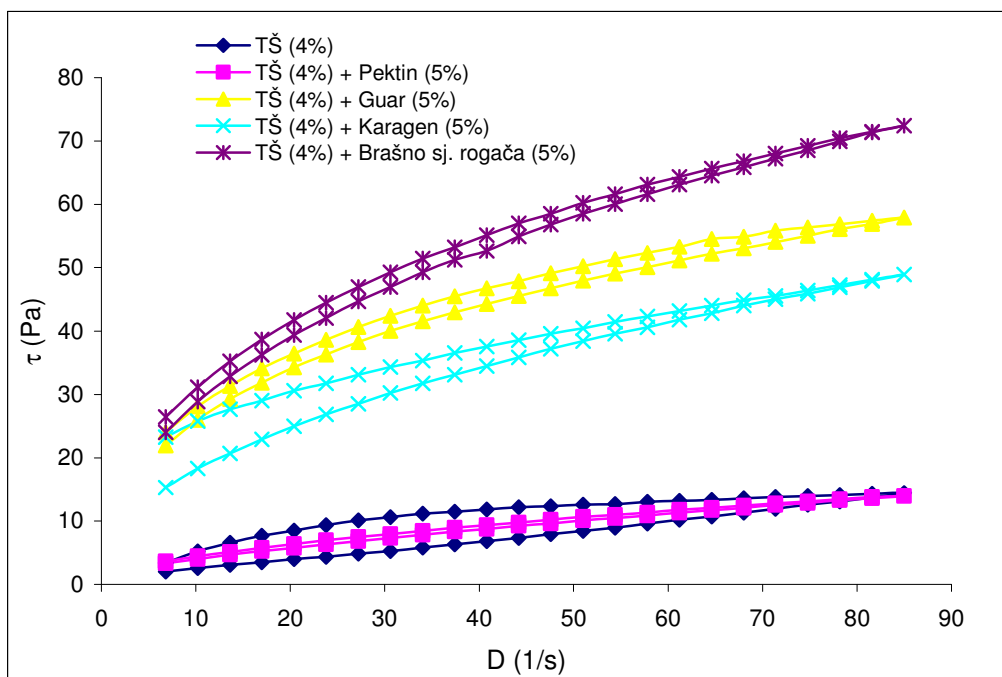
“Power-law” parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzinzinstencije;  $\mu$ , prividna viskoznost; R<sup>2</sup>, koeficijent determinacije.



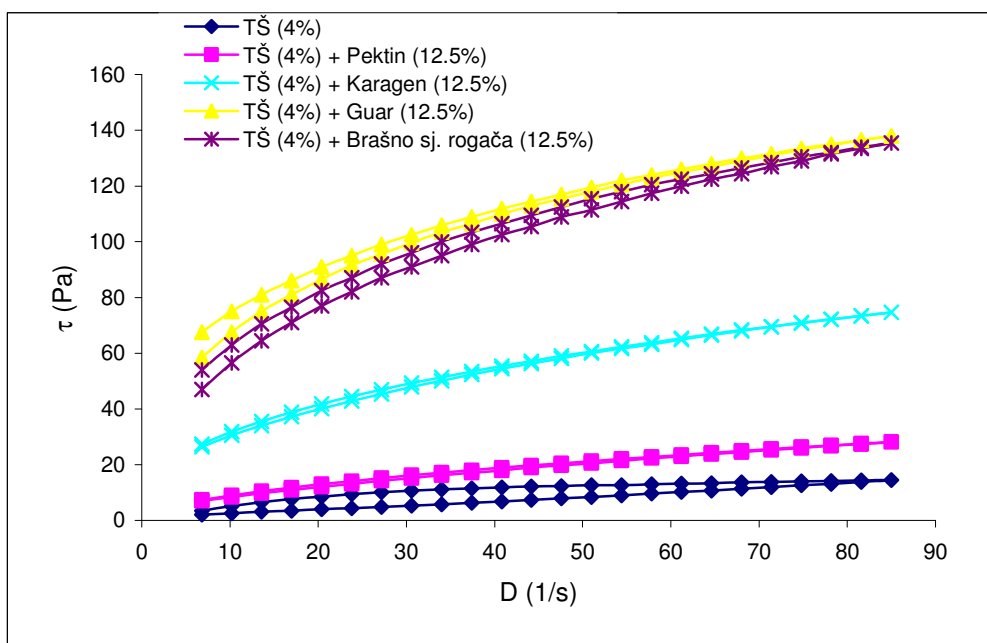
Slika 68. Utjecaj dodatka pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (5 %) na promjenu viskoznosti suspenzija škroba tapioke (4 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). TŠ-škrob tapioke.



Slika 69. Utjecaj dodatka pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (12,5 %) na promjenu viskoznosti suspenzija škroba tapioke (4 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). TŠ-škrob tapioke.



Slika 70. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti škroba tapioke (4 %) bez i uz dodatak pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (5 %). Mjerenja su provedena pri 25 °C. TŠ-škrob tapioke.



Slika 71. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti škroba tapioke (4 %) bez i uz dodatak pektina, guara, karagena i brašna sjemenki rogača (12,5 %). Mjerenja su provedena pri 25 °C. TŠ-škrob tapioke.

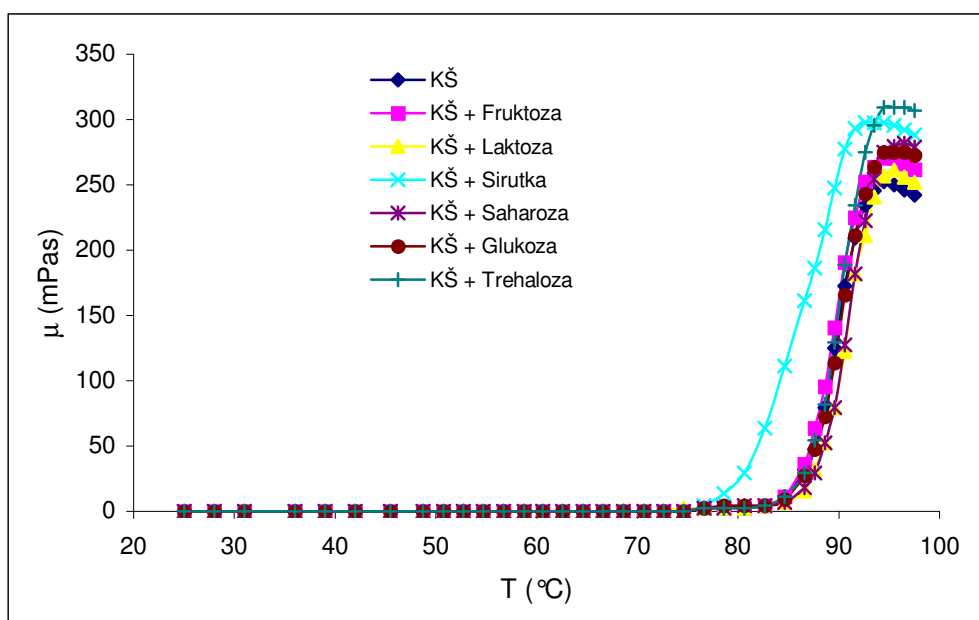


Tablica 25. Reološki parametri pasti škroba tapioke (4 %) bez i uz dodatak pektina, guaru, karagena i brašna sjemenki rogača (5 i 12,5 %). Reološka svojstva mjerena su pri 25 °C.

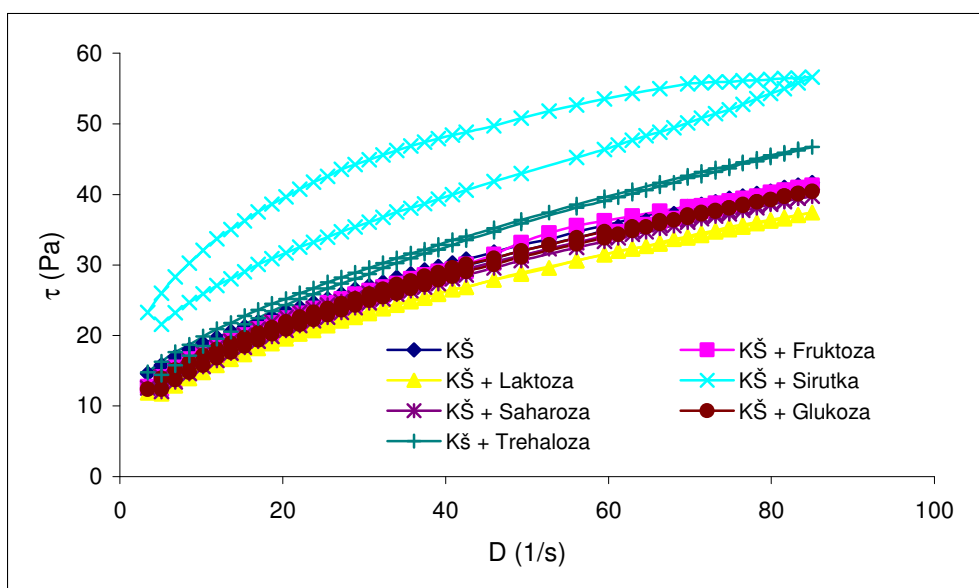
Uzorak	n	k [Pas <sup>n</sup> ]	$\mu$ (pri 100 s <sup>-1</sup> ) [Pas]	R <sup>2</sup>
TŠ	0,393±0,01	2,646±0,19	0,162±0,02	0,961
TŠ+Pek (5 %)	0,605±0,02	0,931±0,03	0,152±0,02	0,999
TŠ+Pek (12,5 %)	0,590±0,01	2,055±0,15	0,312±0,04	0,999
TŠ+Kar (5 %)	0,443±0,02	10,930±0,27	0,499±0,03	0,999
TŠ+Kar (12,5 %)	0,316±0,02	11,620±0,27	0,843±0,09	0,995
TŠ+Gua (5 %)	0,336±0,01	13,286±0,33	0,626±0,01	0,997
TŠ+Gua (12,5 %)	0,294±0,03	41,038±0,37	1,592±0,18	0,999
TŠ+BSR (5 %)	0,392±0,01	12,830±0,24	0,779±0,01	0,999
TŠ+BSR (12,5 %)	0,356±0,03	31,473±0,14	1,623±0,15	0,998

TŠ- škrob tapioke; Pek-pektin; Kar-karagen; Gua-guar; BSR-brašno sjemenki rogača.

“Power-law” parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije;  $\mu$ , prividna viskoznost; R<sup>2</sup>, koeficijent determinacije.



Slika 72. Utjecaj dodatka saharoze, fruktoze, laktoze, glukoze, sirutke i trehaloze (škrob : dodaci = 1 : 2) na promjenu viskoznosti suspenzija kukuruznog škroba (5 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). KŠ-kukuruzni škrob.

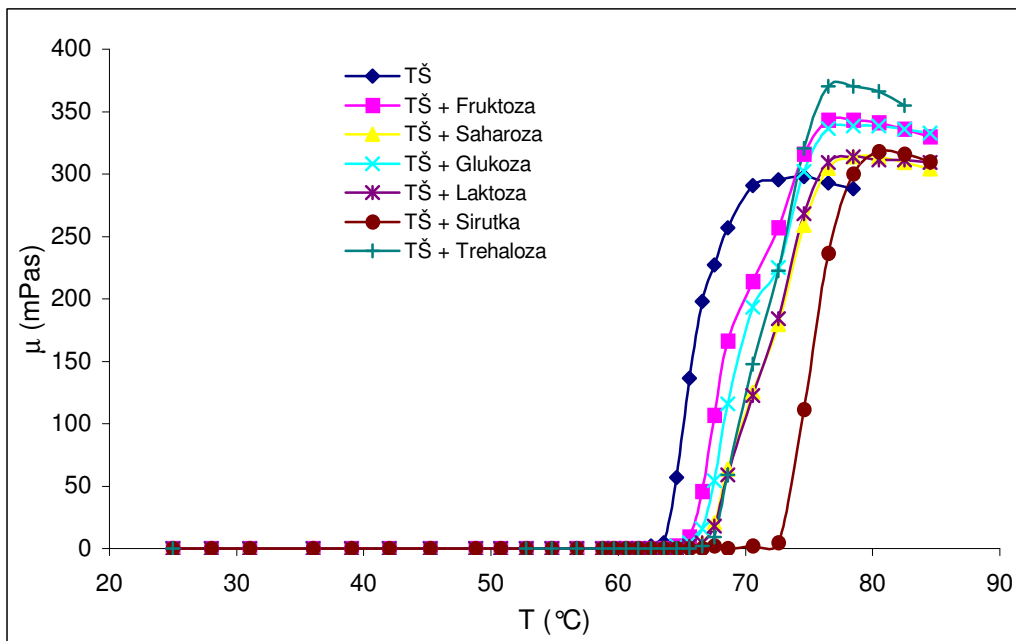


Slika 73. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti škroba kukuruza (5 %) bez i uz dodatak saharoze, fruktoze, laktoze, glukoze, sirutke i trehaloze (škrob : dodaci = 1 : 2). Mjerenja su provedena pri 25 °C. KŠ-kukuruzni škrob.

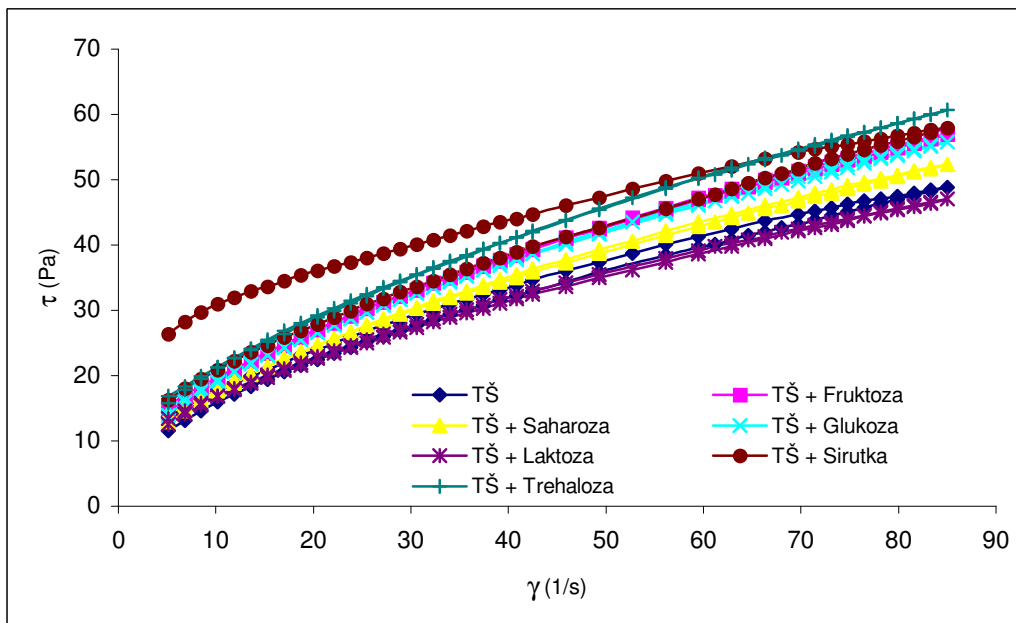
Tablica 26. Reološki parametri pasti škroba kukuruza (5 %) bez i uz dodatak saharoze, fruktoze, laktoze, glukoze, sirutke i trehaloze (škrob : dodaci = 1 : 2). Reološka svojstva mjerena su pri 25 °C.

Uzorak	n	k [Pas <sup>n</sup> ]	$\mu$ (pri 100 s <sup>-1</sup> ) [Pas]	R <sup>2</sup>
KŠ	0,351±0,01	8,400±0,05	0,423±0,05	0,986
KŠ + Fruktioza	0,391±0,05	7,119±0,12	0,431±0,08	0,991
KŠ + Laktoza	0,379±0,02	6,631±0,01	0,379±0,04	0,988
KŠ + Sirutka	0,281±0,01	16,846±0,09	0,614±0,02	0,995
KŠ + Saharozna	0,372±0,02	7,413±0,22	0,411±0,09	0,995
KŠ + Glukoza	0,389±0,07	7,003±0,14	0,420±0,07	0,993
KŠ + Trehaloza	0,383±0,03	8,238±0,25	0,481±0,10	0,989

“Power-law” parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzistencije;  $\mu$ , prividna viskoznost; R<sup>2</sup>, koeficijent determinacije. KŠ-kukuruzni škrob.



Slika 74. Utjecaj dodatka saharoze, fruktoze, laktoze, glukoze, sirutke i trehaloze (škrob : dodaci = 1 : 2) na promjenu viskoznosti suspenzija škroba tapioke (5 %) tijekom zagrijavanja (od 25 do 90 °C). TŠ-škrob tapioke.

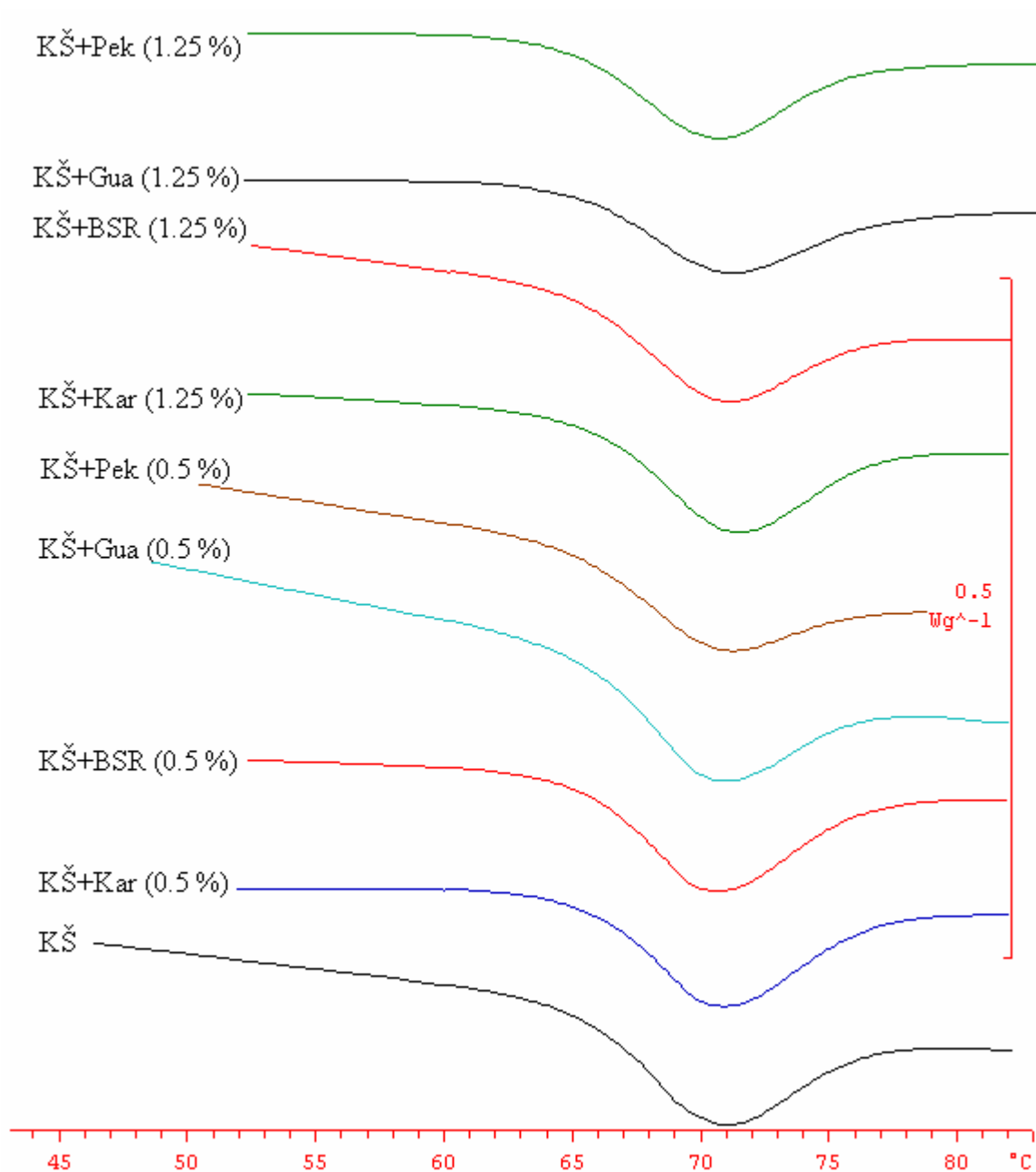


Slika 75. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja pasti škroba tapioke (5 %) bez i uz dodatak saharoze, fruktoze, laktoze, glukoze, sirutke i trehaloze (škrob : dodaci = 1 : 2). Mjerenja su provedena pri 25 °C. TŠ-škrob tapioke.

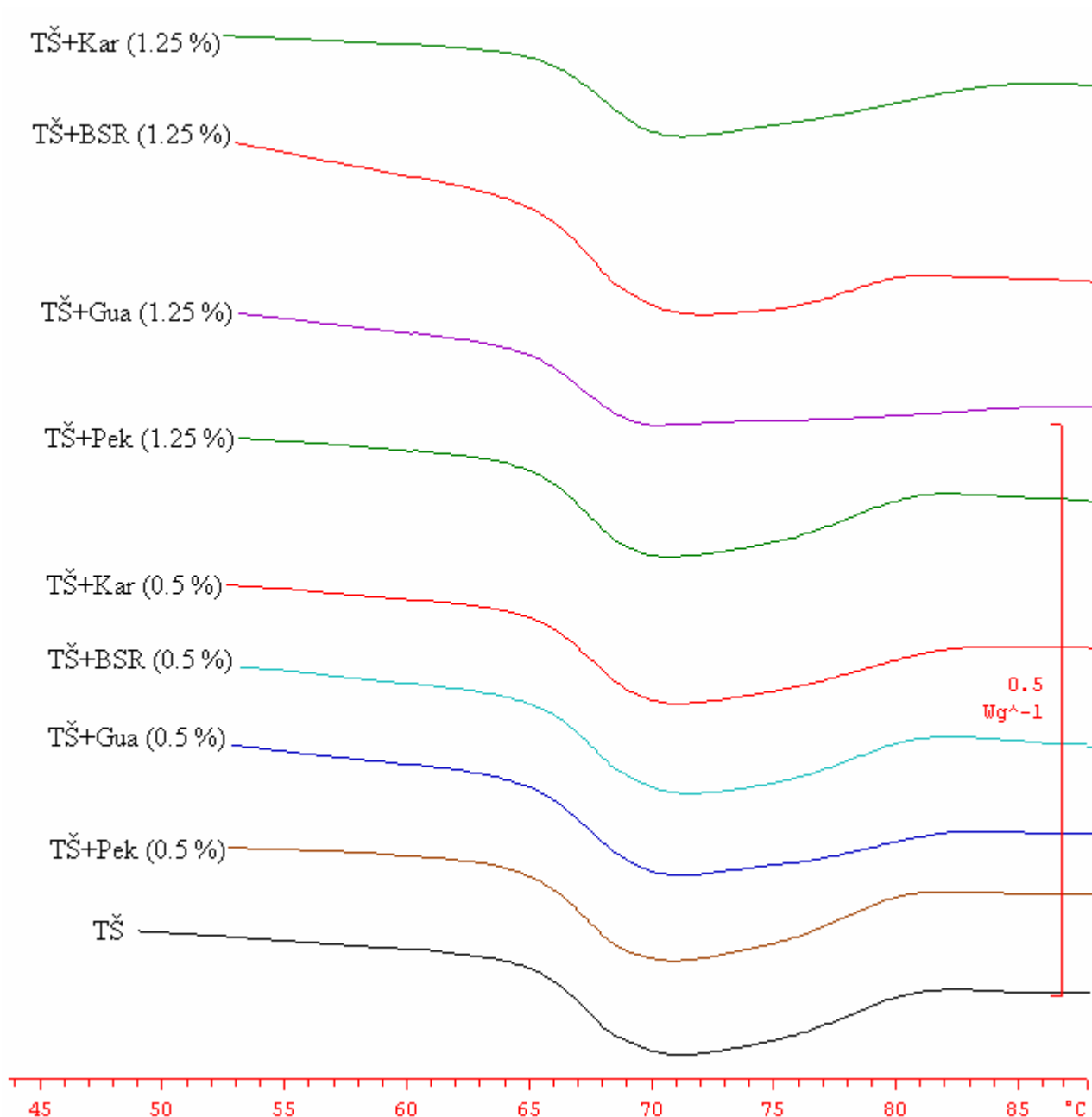
Tablica 27. Reološki parametri pasti škroba tapioke (5 %) bez i uz dodatak saharoze, fruktoze, laktoze, glukoze, sirutke i trehaloze (škrob : dodaci = 1 : 2). Reološka svojstva mjerena su pri 25 °C.

Uzorak	n	k [Pas <sup>n</sup> ]	μ (pri 100 s <sup>-1</sup> ) [Pas]	R <sup>2</sup>
TŠ	0,476±0,02	5,847±0,07	0,524±0,03	0,997
TŠ + Fruktoza	0,491±0,05	6,305±0,09	0,605±0,04	0,996
TŠ + Saharozna	0,495±0,05	5,708±0,13	0,558±0,09	0,996
TŠ + Glukoza	0,491±0,03	6,200±0,17	0,595±0,06	0,996
TŠ + Laktoza	0,472±0,08	5,599±0,15	0,492±0,07	0,994
TŠ + Sirutka	0,293±0,04	15,265±0,15	0,588±0,05	0,982
TŠ + Trehaloza	0,485±0,06	7,652±0,19	0,714±0,05	0,995

“Power-law” parametri: n, indeks tečenja; k, koeficijent konzinstencije; μ, prividna viskoznost; R<sup>2</sup>, koeficijent determinacije. TŠ-škrob tapioke.



Slika 76. Krivulje želatinizacije suspenzija škroba kukuruza (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua). Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C. KŠ-kukuruzni škrob.



Slika 77. Krivulje želatinizacije suspenzija škroba tapioke (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua). Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C. TŠ-škrob tapioke.

Tablica 28. Parametri želatinizacije suspenzija škroba kukuruza (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua).

Uzorak	$T_o$ [°C]	$T_p$ [°C]	$T_e$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
KŠ	65,1±0,19	70,5±0,18	76,3±0,18	10,53±0,05
KŠ+Pek 0,5 %	64,9±0,08	70,4±0,07	76,9±0,06	8,63±0,03
KŠ+Pek 1,25 %	64,8±0,04	70,4±0,05	76,5±0,06	9,61±0,06
KŠ+Kar 0,5 %	65,5±0,24	70,7±0,11	76,8±0,03	10,71±0,06
KŠ+Kar 1,25 %	65,5±0,22	71,1±0,08	77,0±0,13	10,19±0,08
KŠ+BSR 0,5 %	65,3±0,11	70,2±0,10	76,4±0,18	11,07±0,02
KŠ+BSR 1,25 %	65,2±0,16	70,8±0,19	76,9±0,16	9,98±0,10
KŠ+Gua 0,5 %	65,1±0,17	70,4±0,03	76,3±0,14	9,98±0,06
KŠ+Gua 1,25 %	64,9±0,17	70,8±0,22	77,7±0,18	8,87±0,11

KŠ – kukuruzni škrob. DMK parametri želatinizacije:  $T_o$ , početna temperatura;  $T_p$ , temperatura vrha;  $T_e$ , završna temperatura;  $\Delta H$ , entalpija želatinizacije.

Tablica 29. Parametri želatinizacije suspenzija škroba tapioke (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua).

Uzorak	$T_o$ [°C]	$T_p$ [°C]	$T_e$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]
TŠ	65,0±0,03	70,5±0,03	80,5±0,06	14,74±0,28
TŠ+Pek 0,5 %	64,8±0,20	70,3±0,19	80,2±0,13	14,69±0,22
TŠ+Pek 1,25 %	65,0±0,06	70,4±0,17	80,6±0,13	12,84±0,02
TŠ+Kar 0,5 %	65,1±0,11	70,5±0,07	81,9±0,07	14,61±0,25
TŠ+Kar 1,25 %	65,3±0,08	70,6±0,09	83,5±0,01	14,14±0,04
TŠ+BSR 0,5 %	65,3±0,08	70,8±0,09	80,8±0,11	14,61±0,08
TŠ+BSR 1,25 %	65,3±0,20	70,8±0,16	80,7±0,20	14,04±0,14
TŠ+Gua 0,5 %	64,9±0,20	70,2±0,19	82,6±0,19	14,26±0,18
TŠ+Gua 1,25 %	64,8±0,08	69,8±0,19	86,1±0,07	13,28±0,11

TŠ – škrob tapioke. DMK parametri želatinizacije:  $T_o$ , početna temperatura;  $T_p$ , temperatura vrha;  $T_e$ , završna temperatura;  $\Delta H$ , entalpija želatinizacije.

Tablica 30. Retrogradacija gelova škroba kukuruza (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Hidrokoloide su dodavani u udjelima 0,5 i 1,25 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 25 °C				
KŠ	53,0±0,07	62,3±0,18	69,4±0,05	1,21±0,06
KŠ+Pek 0,5 %	53,9±0,11	62,1±0,21	69,2±0,04	1,12±0,06
KŠ+Pek 1,25 %	54,2±0,09	62,3±0,18	69,0±0,12	1,04±0,08
KŠ+Kar 0,5 %	54,6±0,15	62,3±0,04	69,2±0,20	1,02±0,05
KŠ+Kar 1,25 %	54,2±0,12	62,6±0,18	69,1±0,09	0,84±0,04
KŠ+BSR 0,5 %	53,8±0,25	61,9±0,19	69,4±0,17	1,19±0,02
KŠ+BSR 1,25 %	54,0±0,16	62,2±0,11	69,9±0,02	1,08±0,02
KŠ+Gua 0,5 %	53,7±0,21	62,2±0,24	70,1±0,21	1,20±0,06
KŠ+Gua 1,25 %	53,8±0,19	61,9±0,04	69,6±0,25	1,16±0,01
Nakon 14 dana pri 25 °C				
KŠ	53,4±0,03	62,2±0,08	69,5±0,03	2,45±0,03
KŠ+Pek 0,5 %	54,1±0,13	62,2±0,07	69,5±0,04	2,31±0,08
KŠ+Pek 1,25 %	54,3±0,17	62,4±0,22	69,8±0,11	2,03±0,14
KŠ+Kar 0,5 %	54,3±0,17	62,1±0,11	69,5±0,09	2,39±0,19
KŠ+Kar 1,25 %	54,2±0,17	62,5±0,17	69,3±0,08	2,18±0,02
KŠ+BSR 0,5 %	54,0±0,11	62,5±0,15	69,9±0,11	2,15±0,07
KŠ+BSR 1,25 %	54,6±0,06	62,5±0,22	69,7±0,20	1,86±0,11
KŠ+Gua 0,5 %	53,9±0,02	61,9±0,22	69,6±0,06	2,40±0,01
KŠ+Gua 1,25 %	54,4±0,19	62,3±0,17	69,5±0,38	2,04±0,02

KŠ – kukuruzni škrob. DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.



Tablica 31. Retrogradacija gelova škroba kukuruza (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Hidrokoloidi su dodavani u udjelima 0,5 i 1,25 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Sample	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 4 °C				
KŠ	42,0±0,07	52,4±0,18	62,1±0,05	5,03±0,05
KŠ+Pek 0,5 %	42,2±0,12	52,4±0,08	61,7±0,11	4,25±0,09
KŠ+Pek 1,25 %	42,4±0,18	52,3±0,19	61,9±0,13	4,19±0,07
KŠ+Kar 0,5 %	42,2±0,22	52,2±0,08	61,9±0,14	4,42±0,04
KŠ+Kar 1,25 %	42,3±0,19	52,7±0,18	62,1±0,21	4,40±0,02
KŠ+BSR 0,5 %	42,8±0,14	51,9±0,18	61,4±0,04	3,37±0,05
KŠ+BSR 1,25 %	43,2±0,04	52,6±0,29	61,7±0,35	3,17±0,04
KŠ+Gua 0,5 %	42,1±0,20	52,4±0,23	62,5±0,12	4,70±0,10
KŠ+Gua 1,25 %	42,1±0,21	52,2±0,07	61,8±0,23	3,72±0,06
Nakon 14 dana pri 4 °C				
KŠ	41,9±0,20	52,7±0,09	62,5±0,07	6,26±0,10
KŠ+Pek 0,5 %	42,5±0,24	52,4±0,09	61,4±0,02	5,21±0,08
KŠ+Pek 1,25 %	42,6±0,12	52,3±0,14	61,8±0,16	5,08±0,03
KŠ+Kar 0,5 %	42,2±0,05	52,7±0,09	61,9±0,07	5,37±0,07
KŠ+Kar 1,25 %	42,6±0,18	52,7±0,20	62,1±0,04	5,31±0,02
KŠ+BSR 0,5 %	42,9±0,04	52,4±0,15	61,6±0,27	4,92±0,03
KŠ+BSR 1,25 %	43,1±0,04	52,2±0,09	60,5±0,06	3,88±0,15
KŠ+Gua 0,5 %	42,8±0,15	52,8±0,18	62,2±0,17	5,34±0,04
KŠ+Gua 1,25 %	42,9±0,18	52,4±0,22	62,0±0,04	5,27±0,03

KŠ – kukuruzni škrob. DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.

Tablica 32. Retrogradacija gelova škroba tapioke (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Hidrokoloidi su dodavani u udjelima 0,5 i 1,25 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

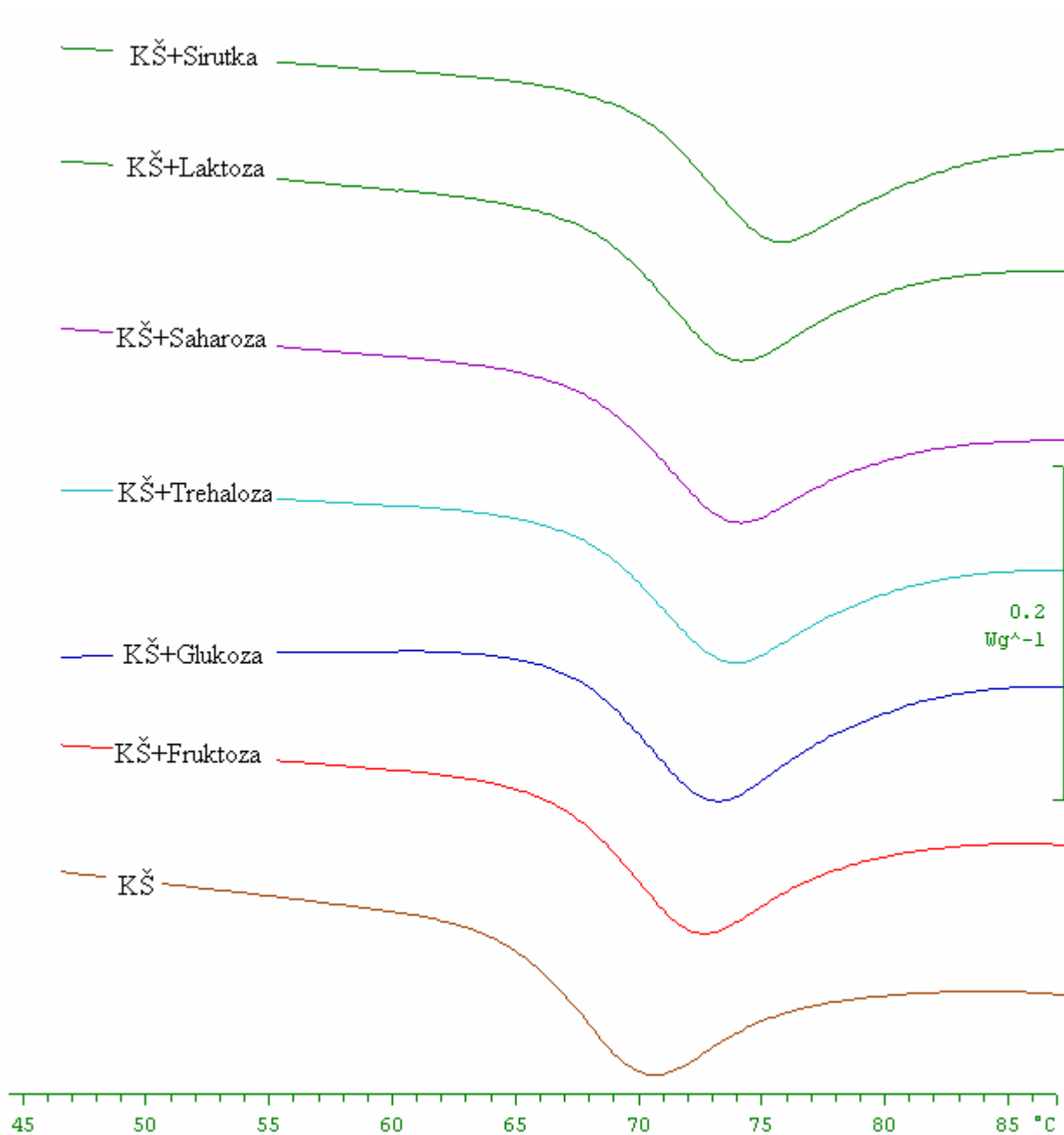
Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 25 °C				
TŠ	52,3±0,08	59,8±0,08	69,3±0,12	0,80±0,04
TŠ+Pek 0,5 %	54,7±0,11	59,8±0,04	69,6±0,21	0,58±0,04
TŠ+Pek 1,25 %	53,5±0,08	59,7±0,02	70,7±0,23	0,56±0,11
TŠ+Kar 0,5 %	54,5±0,13	59,8±0,10	69,4±0,29	0,44±0,06
TŠ+Kar 1,25 %	54,3±0,13	59,8±0,05	69,9±0,03	0,49±0,07
TŠ+BSR 0,5 %	54,0±0,22	59,9±0,09	69,4±0,19	0,48±0,02
TŠ+BSR 1,25 %	54,7±0,09	59,8±0,02	68,7±0,12	0,49±0,07
TŠ+Gua 0,5 %	54,0±0,28	59,8±0,03	69,0±0,23	0,41±0,09
TŠ+Gua 1,25 %	53,7±0,18	59,9±0,09	69,1±0,28	0,45±0,04
Nakon 14 dana pri 25 °C				
TŠ	52,2±0,06	63,0±0,27	70,6±0,34	1,49±0,15
TŠ+Pek 0,5 %	54,7±0,19	63,1±0,21	69,4±0,10	0,88±0,09
TŠ+Pek 1,25 %	55,2±0,16	63,5±0,08	69,7±0,33	0,79±0,02
TŠ+Kar 0,5 %	54,6±0,36	63,2±0,25	70,4±0,19	1,18±0,06
TŠ+Kar 1,25 %	54,1±0,17	62,8±0,01	69,7±0,03	1,20±0,06
TŠ+BSR 0,5 %	54,1±0,03	63,5±0,09	70,9±0,04	1,18±0,01
TŠ+BSR 1,25 %	54,1±0,02	63,0±0,25	70,1±0,08	1,42±0,17
TŠ+Gua 0,5 %	55,2±0,24	63,4±0,09	70,4±0,07	1,10±0,07
TŠ+Gua 1,25 %	53,8±0,21	62,8±0,27	69,6±0,25	1,12±0,05

TŠ – škrob tapioke. DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.

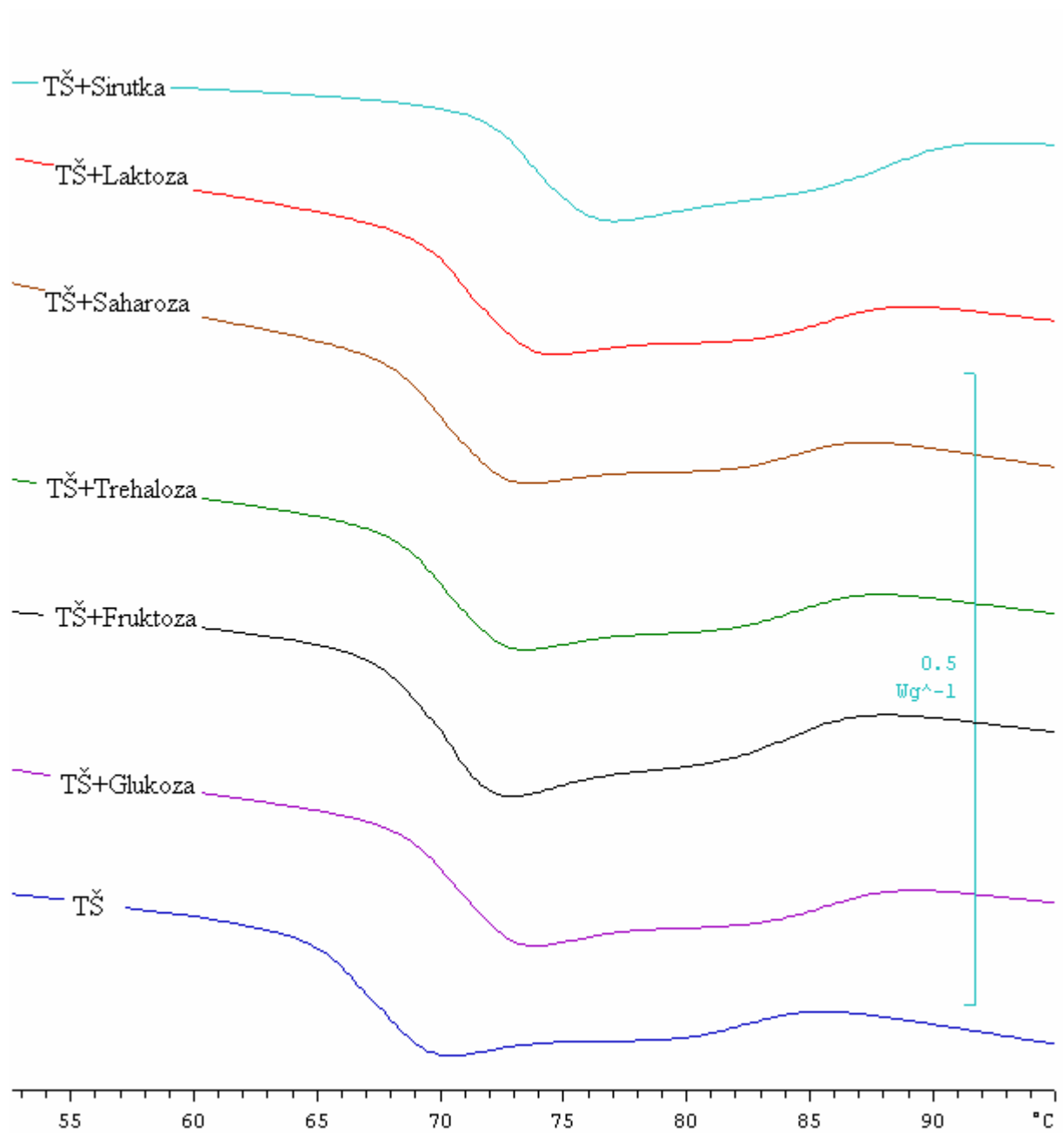
Tablica 33. Retrogradacija gelova škroba tapioke (30 %) bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), brašna sjemenki rogača (BSR) i guara (Gua) nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Hidrokoloide su dodavani u udjelima 0,5 i 1,25 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>0</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 4 °C				
TŠ	42,4±0,43	53,1±0,33	62,4±0,41	4,57±0,07
TŠ+Pek 0,5 %	43,4±0,19	53,1±0,53	61,8±0,05	3,75±0,14
TŠ+Pek 1,25 %	42,6±0,42	53,7±0,25	62,9±0,52	3,56±0,13
TŠ+Kar 0,5 %	44,0±0,20	54,6±0,20	62,8±0,17	3,79±0,03
TŠ+Kar 1,25 %	41,4±0,23	52,8±0,32	62,2±0,35	3,73±0,31
TŠ+BSR 0,5 %	43,4±0,09	53,9±0,21	62,8±0,24	3,80±0,16
TŠ+BSR 1,25 %	43,5±0,23	53,6±0,09	62,2±0,17	3,98±0,05
TŠ+Gua 0,5 %	42,0±0,15	53,5±0,23	62,8±0,11	3,94±0,11
TŠ+Gua 1,25 %	41,0±0,19	52,9±0,25	62,6±0,22	4,27±0,07
Nakon 14 dana pri 4 °C				
TŠ	42,4±0,07	53,1±0,18	62,7±0,11	6,12±0,07
TŠ+Pek 0,5 %	43,1±0,31	53,9±0,30	62,6±0,31	5,40±0,15
TŠ+Pek 1,25 %	42,8±0,35	53,4±0,45	62,5±0,16	5,34±0,15
TŠ+Kar 0,5 %	42,6±0,35	52,9±0,10	62,7±0,20	5,56±0,16
TŠ+Kar 1,25 %	42,7±0,07	53,1±0,30	62,6±0,15	5,63±0,10
TŠ+BSR 0,5 %	42,1±0,11	52,9±0,16	62,7±0,22	5,76±0,02
TŠ+BSR 1,25 %	42,1±0,22	53,0±0,10	62,7±0,13	5,74±0,10
TŠ+Gua 0,5 %	42,4±0,02	52,7±0,22	62,1±0,25	5,06±0,17
TŠ+Gua 1,25 %	42,4±0,02	53,2±0,26	62,4±0,07	5,53±0,17

TŠ – škrob tapioke. DMK parametri retrogradacije: T<sub>0</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.



Slika 78. Krivulje želatinizacije suspenzija škroba kukuruza (40 %) bez i uz dodatak sirutke, laktoze, saharoze, trehaloze, glukoze i fruktoze. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C. KŠ-kukuruzni škrob.



Slika 79. Krivulje želatinizacije suspenzija škroba tapioke (40 %) bez i uz dodatak sirutke, laktoze, saharoze, trehaloze, fruktoze i glukoze. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C. TŠ-škrob tapioke.

Tablica 34. Parametri želatinizacije suspenzija škroba kukuruza (40 %) bez i uz dodatak trehaloze, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze i sirutke. Udio dodataka 20 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
KŠ	64,7±0,02	70,3±0,06	77,5±0,05	9,68±0,03
KŠ+Trehaloza	67,6±0,14	73,5±0,18	81,4±0,18	11,07±0,07
KŠ+Glukoza	67,2±0,11	72,9±0,12	80,5±0,14	11,14±0,08
KŠ+Fruktoza	66,7±0,06	72,3±0,01	79,8±0,08	10,72±0,04
KŠ+Saharoza	67,9±0,15	73,8±0,19	81,6±0,18	9,42±0,03
KŠ+Laktoza	67,9±0,15	73,8±0,19	81,6±0,18	9,42±0,03
KŠ+Sirutka	69,6±0,09	75,6±0,17	84,4±0,15	11,45±0,03

KŠ – kukuruzni škrob. DMK parametri želatinizacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija želatinizacije.

Tablica 35. Parametri želatinizacije suspenzija škroba tapioke (40 %) bez i uz dodatak trehaloze, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze i sirutke. Udio dodataka, 20 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
TŠ	64,8±0,07	69,9±0,12	84,6±0,07	14,31±0,09
TŠ+Trehaloza	68,0±0,02	72,9±0,03	86,5±0,09	14,36±0,10
TŠ+Glukoza	68,2±0,12	73,5±0,08	87,9±0,11	15,88±0,07
TŠ+Fruktoza	67,4±0,14	72,6±0,11	86,6±0,18	14,65±0,04
TŠ+Saharoza	65,6±0,17	73,7±0,16	87,5±0,06	15,49±0,11
TŠ+Laktoza	69,1±0,09	73,9±0,12	88,2±0,15	15,46±0,06
TŠ+Sirutka	72,3±0,09	76,9±0,10	90,3±0,08	15,46±0,04

TŠ – škrob tapioke. DMK parametri želatinizacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija želatinizacije.

Tablica 36. Retrogradacija gelova škroba kukuruza (40 %) bez i uz dodatak trehaloze, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze i sirutke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Udio dodataka 20 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 25 °C				
KŠ	52,2±0,11	61,3±0,08	69,9±0,21	3,54±0,07
KŠ+Trehaloza	53,1±0,19	62,3±0,04	70,7±0,21	3,26±0,04
KŠ+Glukoza	52,5±0,11	61,9±0,18	71,5±0,07	4,05±0,01
KŠ+Fruktoza	52,7±0,12	62,4±0,11	72,1±0,15	4,17±0,03
KŠ+Saharoza	53,2±0,04	61,9±0,04	70,9±0,13	3,06±0,07
KŠ+Laktoza	53,2±0,15	62,1±0,10	71,3±0,09	3,67±0,05
KŠ+Sirutka	52,7±0,18	62,3±0,03	71,7±0,15	4,34±0,03
Nakon 14 dana pri 25 °C				
KŠ	51,9±0,07	61,6±0,07	70,6±0,09	5,34±0,03
KŠ+Trehaloza	52,8±0,16	62,6±0,18	71,1±0,25	4,92±0,07
KŠ+Glukoza	52,9±0,15	62,7±0,17	71,6±0,05	5,47±0,04
KŠ+Fruktoza	53,3±0,10	63,2±0,08	72,4±0,09	5,57±0,08
KŠ+Saharoza	53,3±0,10	62,6±0,17	71,3±0,19	4,40±0,01
KŠ+Laktoza	53,8±0,03	62,9±0,14	71,8±0,11	4,86±0,03
KŠ+Sirutka	53,9±0,05	63,1±0,12	71,8±0,04	5,14±0,12

KŠ – kukuruzni škrob. DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.

Tablica 37. Retrogradacija gelova škroba kukuruza (40 %) bez i uz dodatak trehaloze, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze i sirutke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Udio dodataka 20 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 4 °C				
KŠ	41,7±0,03	52,1±0,08	63,4±0,15	5,64±0,01
KŠ+Trehaloza	42,0±0,03	53,1±0,08	65,1±0,02	5,45±0,02
KŠ+Glukoza	41,9±0,19	53,1±0,02	65,0±0,11	5,42±0,02
KŠ+Fruktoza	43,2±0,13	53,5±0,15	65,9±0,19	5,33±0,05
KŠ+Saharoza	41,6±0,15	52,3±0,05	65,6±0,10	4,66±0,03
KŠ+Laktoza	42,7±0,15	54,3±0,10	65,6±0,19	5,86±0,03
KŠ+Sirutka	43,3±0,09	54,3±0,19	65,6±0,19	5,33±0,03
Nakon 14 dana pri 4 °C				
KŠ	41,4±0,09	51,8±0,11	64,0±0,12	6,17±0,06
KŠ+Trehaloza	42,1±0,02	53,2±0,26	65,1±0,02	6,15±0,20
KŠ+Glukoza	41,9±0,24	53,2±0,08	65,1±0,21	6,06±0,12
KŠ+Fruktoza	43,1±0,09	53,8±0,01	66,0±0,12	6,69±0,08
KŠ+Saharoza	41,8±0,16	52,9±0,14	65,4±0,19	5,76±0,04
KŠ+Laktoza	42,9±0,06	53,7±0,13	66,1±0,16	6,50±0,03
KŠ+Sirutka	42,6±0,15	53,5±0,16	65,3±0,17	5,99±0,03

KŠ – kukuruzni škrob. DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.



Tablica 38. Retrogradacija gelova škroba tapioke (40 %) bez i uz dodatak trehaloze, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze i sirutke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Dodaci su dodani 20 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 25 °C				
TŠ	49,8±0,12	59,9±0,21	70,7±0,13	5,27±0,08
TŠ+Trehaloza	52,1±0,19	62,4±0,29	72,0±0,18	3,76±0,19
TŠ+Glukoza	51,1±0,08	60,8±0,17	72,3±0,14	4,60±0,12
TŠ+Fruktoza	51,7±0,18	61,9±0,08	72,4±0,07	4,64±0,12
TŠ+Saharoza	50,7±0,04	61,5±0,19	72,6±0,09	4,82±0,08
TŠ+Laktoza	50,5±0,11	62,1±0,22	72,7±0,18	4,93±0,04
TŠ+Sirutka	51,8±0,21	62,3±0,08	73,1±0,14	4,84±0,07
Nakon 14 dana pri 25 °C				
TŠ	52,4±0,17	62,3±0,16	71,3±0,13	5,8±0,11
TŠ+Trehaloza	53,7±0,15	63,2±0,21	72,5±0,12	5,06±0,07
TŠ+Glukoza	52,1±0,08	62,9±0,09	72,6±0,08	6,48±0,06
TŠ+Fruktoza	51,8±0,12	62,6±0,05	73,0±0,05	6,43±0,07
TŠ+Saharoza	52,5±0,09	62,7±0,12	72,5±0,11	5,81±0,12
TŠ+Laktoza	51,8±0,03	61,9±0,21	72,1±0,07	6,46±0,08
TŠ+Sirutka	53,2±0,14	63,2±0,07	72,7±0,11	5,71±0,04

TŠ – škrob tapioke. DMK parametri retrogradacije: T<sub>o</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.

Tablica 39. Retrogradacija gelova škroba tapioke (40 %) bez i uz dodatak trehaloze, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze i sirutke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Dodaci su dodani 20 % na suhu tvar škroba. Mjerenje je provedeno pomoću DMK zagrijavanjem uzoraka od 25 do 95 °C.

Uzorak	T <sub>0</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>e</sub> [°C]	ΔH[J/g]
Nakon 7 dana pri 4 °C				
TŠ	39,9±0,14	53,7±0,04	64,1±0,11	5,99±0,09
TŠ+Trehaloza	42,0±0,03	53,1±0,08	65,1±0,23	5,45±0,02
TŠ+Glukoza	42,3±0,18	53,8±0,06	67,0±0,15	5,83±0,11
TŠ+Fruktoza	42,9±0,25	53,4±0,27	65,9±0,03	5,27±0,10
TŠ+Saharoza	42,1±0,21	53,5±0,20	66,5±0,06	6,34±0,08
TŠ+Laktoza	42,6±0,18	52,5±0,14	66,4±0,18	6,39±0,07
TŠ+Sirutka	41,2±0,07	51,5±0,17	68,1±0,22	5,32±0,05
Nakon 14 dana pri 4 °C				
TŠ	39,9±0,07	50,9±0,13	64,6±0,12	7,47±0,11
TŠ+Trehaloza	41,3±0,07	52,8±0,21	65,8±0,04	7,19±0,08
TŠ+Glukoza	40,1±0,14	51,9±0,08	66,6±0,09	7,44±0,08
TŠ+Fruktoza	40,9±0,18	52,3±0,02	66,1±0,17	6,71±0,03
TŠ+Saharoza	41,9±0,21	52,8±0,21	66,9±0,08	7,34±0,04
TŠ+Laktoza	40,7±0,08	52,3±0,11	67,1±0,07	7,76±0,05
TŠ+Sirutka	40,9±0,25	52,7±0,17	67,3±0,14	7,18±0,10

TŠ – škrob tapioke. DMK parametri retrogradacije: T<sub>0</sub>, početna temperatura; T<sub>p</sub>, temperatura vrha; T<sub>e</sub>, završna temperatura; ΔH, entalpija retrogradacije.

Tablica 40. Utjecaj trehaloze, glukoze, fruktoze, saharoze, laktoze i sirutke na retrogradaciju škroba kukuruza i tapioke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C.

Dodatak	KŠ pri 4 °C		TŠ pri 4 °C		KŠ pri 25 °C		TŠ pri 25 °C	
	7	14	7	14	7	14	7	14
Trehaloza	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Glukoza	↓	↓	↓	↓	▲	▲	↓	▲
Fruktoza	↓	▲	↓	↓	▲	▲	↓	▲
Saharoza	↓	↓	▲	↓	↓	↓	↓	▲
Laktoza	▲	▲	▲	▲	▲	↓	↓	▲
Sirutka	↓	↓	↓	↓	▲	↓	↓	↓

KŠ – Kukuruzni škrob; TŠ –Škrob tapioke; ▲ - porast retrogradacije; ↓ - sniženje retrogradacije.

## **5. RASPRAVA**

## *Utjecaj acetiliranja na reološka i termofizikalna svojstva škroba tapioke i kukuruza*

Škrobovi kukuruza i tapioke acetilirani su sa acetanhidridom. Brojni znanstvenici koristili su također ovaj reagens za modificiranje škroba (51, 54, 56, 60, 170). Priređeno je po tri različita modifikata oba škroba, tako što je acetiliranje provedeno s tri različite koncentracije acetanhidrida: 4 %, 6 % i 8 % (računato na suhu tvar škroba). Pripravljene škrobovi označavani su kako je prikazano u tablici 41.

Tablica 41. Oznake pripremljenih modificiranih škrobova kukuruza i tapioke.

Dodatak acetanhidrida	Škrob kukuruza	Škrob tapioke
4 %	KAC4	TAC4
6 %	KAC6	TAC6
8 %	KAC8	TAC8

*Postotak acetiliranja (%Acet) i stupanj supstitucije (DS) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke*

U tablicama 14 i 15 prikazan je postotak acetiliranja i stupanj supstitucije pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke. Iz rezultata vidljivo je da se povećanjem udjela acetanhidrida, a pri istim ostalim uvjetima tijekom modifikacije dobiju modificirani škrobovi sa većim %Acet i DS. Xu i sur. (51) proučavali su utjecaj koncentracije acetanhidrida i vremena reakcije na stupanj supstitucije i iskorištenje reakcije visoko-amiloznog kukuruznog škroba. Rezultati su pokazali da se povećanjem udjela acetanhidrida i vremena reakcije, povećava stupanj supstitucije (DS). Iskorištenje reakcije (RE) se povećavalo sa povećanjem vremena reakcije, a smanjivalo povećanjem udjela acetanhidrida.

%Acet bio je u rasponu od 1,065-1,979 % za škrobove tapioke te 1,257-2,212 % za škrobove kukuruza. Liu i sur. (171) pripremljali su acetilirane škrobove voštanog i običnog kukuruznog škroba dodatkom 10 % acetanhidrida u 31 %-tnu suspenziju, pri čemu su dobili modificirane škrobove %Acet 2,71-4,22 %. Betancur-Ancona i sur. (172) su dobili %Acet u rasponu 1,5-2,34 % za modificirane škrobove biljke *Canavalia*, pripremljenih dodavanjem različitih koncentracija acetanhidrida, pri različitom vremenu reakcije i pH.

Na slici 46 uspoređeni su %Acet pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke. Vidljivo je da su pri istim uvjetima modifikacije škroba kukuruza i tapioke dobiveni acetilirani kukuruzni škrobovi sa višim %Acet.

## *Reološka svojstva pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke*

Reološka svojstva pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke mjerena su rotacijskim viskozimetrom. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 66 °C brzinom od 3,3 °C/min, potom od 66 do 90 °C brzinom od 1°C/min pri okretaju mjernog tijela viskozimetra od 220 okr/min.

Odmah nakon zagrijavanja nastala pasta ohlađena je na 25 °C te je pri toj temperaturi provedeno mjerenje reoloških svojstava tako da se brzina smicanja povećavala od 1 do 250 okr/min. Nakon provedenog uzlaznog mjerenja provedeno je i povratno mjerenje.

Na slici 47 prikazani su rezultati mjerenja viskoznosti suspenzija nativnog i modificiranih škrobova kukuruza tijekom zagrijavanja. Acetilirani škrobovi kukuruza želatinizirali su pri nižim temperaturama s tim da je sniženje veće s višim %Acet. Do sniženja temperature želatinizacije dolazi zbog uklapanja acetatnih skupina u molekule škroba, naročito u amorfne dijelove što rezultira slabljenju međusobne povezanosti molekula vodikovim vezama (52). Navedeno svojstvo je jedno od mnogih prednosti koja se postižu acetiliranjem škroba.

Modificirani škrobovi kukuruza imaju nešto veći raspon želatinizacije u odnosu na nativne škrobove kukuruza (krivulje želatinizacije acetiliranih škrobova kukuruza imaju „blaži“ porast viskoznosti od krivulje nativnog škroba). Navedeni rezultati dobiveni su i kod mjerenja svojstava želatinizacije sa DMK. Modificirani škrobovi imali su manji porast viskoznosti tijekom zagrijavanja nakon temperature želatinizacije.

Na slici 48 i u tablici 16 prikazani su reološki parametri pasti nativnog i modificiranih škrobova kukuruza mjereni pri 25 °C. Iz rezultata je vidljivo da acetilirani škrobovi imaju niže koeficijente konzistencije od nativnog škroba s tim da je sniženje izraženije sa smanjenjem %Acet. Prividna viskoznost pasti acetiliranih škrobova KAC4 i KAC6 bila je niža, a KAC6 viša u odnosu na nativni škrob.

Na slici 49 prikazana je promjena viskoznosti suspenzija nativnog i modificiranih škrobova tapioke tijekom zagrijavanja. Vidljivo je da acetilirani škrobovi želatiniraju pri nižim temperaturama i imaju manji temperaturni raspon želatinizacije (oštriji porast viskoznosti). Za razliku od acetiliranih kukuruznih škrobova, acetilirani škrobovi tapioke imali su višu vrijednost viskoznosti tijekom zagrijavanja nakon temperature želatinizacije s tim da je pri nižim %Acet porast izraženiji. Porast, odnosno sniženje viskoznosti škrobnih pasti nakon acetiliranja ovisi o vrsti škroba te uvjetima acetiliranja (64).

Na slici 50 i u tablici 17 prikazani su reološki parametri pasti nativnog i modificiranih škrobova tapioke mjereni pri 25 °C. Iz rezultata je vidljivo da povećanjem %Acet dolazi do sniženja koeficijenta konzistencije pasti škroba tapioke: TAC8 (4,28 Pas<sup>n</sup>) < TAC6 (5,6 Pas<sup>n</sup>) < TAC4 (5,83 Pas<sup>n</sup>) < nativni škrob (5,85 Pas<sup>n</sup>). Prividna viskoznost pasti acetiliranih škrobova TAC6 i TAC8 bila je niža, a TAC4 viša u odnosu na nativni škrob.

#### *Svojstva želatinizacije pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke*

Svojstva želatinizacije suspenzija (30 %) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke mjerena su pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK). Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije želatinizacije ( $\Delta H_g$ ) suspenzija pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke (30 %) prikazani su na slikama 51 i 52 te u tablicama 18 i 19. Iz rezultata je vidljivo da su acetilirani škrobovi kukuruza i tapioke (KAC4, KAC6, KAC8, TAC4, TAC6 i TAC8) imali niže temperature želatinizacije.

Modificirani kukuruzni škrobovi imali su za 3 do 4 °C niže temperature želatinizacije od nativnog škroba. Najnižu početnu temperaturu je imao škrob KAC8 (61,1 °C), dok su ostale temperature želatinizacije modificiranih škrobova bile približno jednakih vrijednosti. Entalpije želatinizacije acetiliranih škrobova kukuruza također su bile niže u odnosu na nativni: KAC8 (9,63 J/g) < KAC6 (9,74 J/g) < KAC4 (10,03 J/g) < nativni škrob (10,53 J/g). Sniženje entalpije želatinizacije acetiliranjem objavili su Betancur i sur. (172) te Singh i sur. (54) za škrobove krumpira i biljke *Canavalia ensiformis*. Raspon želatinizacije ( $T_e-T_o$ ) modificiranih škrobova blago je porastao porastom %Acet.

Modificirani škrobovi tapioke također su imali niže temperature želatinizacije od nativnog škroba, pri čemu je sniženje bilo izraženije kod završnih temperatura želatinizacije. Početne temperature želatinizacije acetiliranih škrobova tapioke iznosile su između 61,1 – 62,3 °C, (nativni 65,0 °C), a završne između 74,9 – 76 °C, (nativni 80,5 °C). Entalpije želatinizacije acetiliranih škrobova tapioke također su bile niže u odnosu na nativni: TAC8 (12,33 J/g) < TAC6 (13,37 J/g) < TAC4 (13,45 J/g) < nativni škrob (14,74 J/g). Raspon želatinizacije modificiranih škrobova bio je za oko 1,5 °C manji nego kod nativnog škroba.

## *Svojstva retrogradacije pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke*

Retrogradacija gelova (30 %) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke mjerena je pomoću DMK. Retrogradacija je mjerena nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C, odnosno pri 25 °C. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije retrogradacije ( $\Delta H_r$ ) gelova (30 %) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C prikazani su na slikama 53-56 te u tablicama 20-23.

Acetilirani škrobovi kukuruza imali su manju tendenciju retrogradacije i nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C u odnosu na nativni škrob. Sniženje retrogradacije bilo je veće što je %Acet bio veći (tablica 20 i 21). Gonzales i Perez (56) objavili su da acetilirani škrobovi imaju smanjenu tendenciju retrogradacije zbog toga što acetatne skupine ometaju međusobno približavanje i povezivanje otopljenih molekula škroba. Osim toga, acetilirani škrobovi imali su veću sposobnost (kapacitet) vezivanja vode.

Tijekom skladištenja pri 25 °C sniženje retrogradacije bilo je izraženije nakon dužeg vremena skladištenja. Tako je škrob KAC8 imao je skoro pet puta nižu vrijednost entalpije retrogradacije nakon 14 dana skladištenja pri 25 °C, ( $\Delta H_r=0,53$  J/g) od nativnog škroba kukuruza ( $\Delta H_r=2,45$  J/g), (nakon 7 dana bila je oko 1,5 puta niža). Nadalje, acetilirani škrobovi kukuruza imali su bržu početnu retrogradaciju (mjerenu nakon 7 dana), da bi kasnije retrogradacija bila znatno usporena, naročito kod uzoraka sa većim %Acet. Temperature taljenja retrogradiranih acetiliranih škrobova bile su više od onih kod nativnog škroba.

Tijekom skladištenja pri 4 °C, razlike u retrogradaciji između nativnog i modificiranih škrobova bile su nešto manje (tablica 21). Uspoređujući modificirane škrobove početna brzina retrogradacije bila je nešto veća (povećanje sa sniženjem %Acet), da bi kasnije ona bila blago usporena. Temperature taljenja retrogradiranih acetiliranih škrobova bile su više od nativnog škroba nakon 7 dana, dok su nakon 14 dana bile niže ili jednake.

Acetilirani škrobovi tapioke imali su manju tendenciju retrogradacije i nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C. Smanjenje retrogradacije naročito je bilo izraženo tijekom skladištenja pri 25 °C, gdje nakon 7 dana nije zabilježena retrogradacija modificiranih škrobova. Retrogradacija škrobnog gela TAC8 ni nakon 14 dana pri 25 °C nije zabilježena, dok je škrob TAC6 imao pet puta ( $\Delta H_r=0,49$  J/g), a TAC4 tri puta manju retrogradaciju ( $\Delta H_r=0,32$  J/g) od nativnog škroba ( $\Delta H_r=1,49$  J/g) (tablica 22).



Tijekom skladištenja, pri 4 °C modificirani škrobovi su također imali manju tendenciju retrogradacije. Škrob TAC8 očekivano je imao najmanju tendenciju retrogradacije, zatim slijedi TAC6 te TAC4. Temperature taljenja retrogradiranih acetiliranih škrobova bile su slične kao kod nativnog škroba.

Navedeni rezultati su u skladu sa istraživanjima provedenim na acetiliranim škrobovima krumpira, riže, pšenice, kukuruza i kane (52, 54, 57, 59).

### *Kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti (IT) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke*

Kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti (IT) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke određivao se pri temperaturama od 55 do 95 °C u rasponu od 10 °C.

Rezultati mjerenja kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke prikazani su na slikama 57-60. Iz rezultata je vidljivo da su acetilirani škrobovi kukuruza i tapioke imali veći KB od nativnih škrobova pri svim mjerenim temperaturama. Nadalje, povećanjem %Acet, povećava se KB s tim da je u slučaju modificiranih škrobova tapioke povećanje izraženije pri nižim temperaturama (65 i 75 °C), a kod kukuruznih škrobova pri višim temperaturama (85 i 95 °C). Povećanje KB acetiliranih škrobova pripisuje se suspsituiranim acetatnim skupinama koje pospješuju formiranje vodikovih veza između molekula škroba i vode čime se povećava sposobnost zadržavanja vode, što za posljedicu ima osim povećanja KB i povećanje topljivosti te prozirnosti paste, a sniženje sinereze (172).

Nativni i modificirani škrobovi tapioke imali su znatno veći KB od kukuruznih škrobova. Nizak kapacitet bubrenja kukuruznog škroba posljedica je prisutnosti lipida koji smanjuju topljivost granula formiranjem kompleksa sa amilozom (54).

Acetilirani škrobovi kukuruza i tapioke imali su također veći indeks topljivosti (IT) od nativnih škrobova pri gotovo svim temperaturama pri kojima je provedeno mjerenje s tim da je ta razlika bila izraženija sa povećanjem %Acet. Jedino je pri 95 °C IT nativnog škroba tapioke bio nešto viši od IT acetiliranih škrobova.

### *Svojstva gelova nativnih i acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke*

Tekstura gelova (11 %) nativnih i acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke određivala se pomoću uređaja za analizu teksture TA-XT Plus. Na slikama 61-63 prikazani su rezultati mjerenja.

Gelovi acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke imali su manju čvrstoću od nativnih s tim da je sniženje izraženije sa povećanjem stupnja supstitucije (DS). Sniženje čvrstoće bilo je izraženije kod acetiliranih kukuruznih škrobova. Tako je gel nativnog škroba kukuruza imao najveću čvrstoću (3,32 g), a gel acetiliranog škroba tapioke priređenog s dodatkom 8 % acetanhidrida najmanju (2,81 g). Poznato je da čvrstoća škrobnog gela ovisi o veličini „mreže“ koju formiraju otopljene molekule amiloze te o svojstvu deformacije otopljenih granula škroba (60). Manja čvrstoća acetiliranih škrobova pokazuje da acetatne skupine ometaju povezivanje otopljenih molekula škroba što u konačnici ima pozitivan učinak, jer se time smanjuje retrogradacija.

Gelovi škroba tapioke (nativni i acetilirani) imali su više vrijednosti sile pucanja u odnosu na kukuruzne gelove (slika 62). Kod oba škroba acetiliranjem se snizila sila pucanja gela, što znači da se povećava elastičnost i mekoća gela. Najnižu vrijednost imao je gel acetiliranog kukuruznog škroba priređenog dodatkom 4 % acetanhidrida (61,54 g), dok je najvišu vrijednost imao gel nativnog škroba tapioke (338,84 g). Vrijednosti navedenih parametara kod ostalih uzoraka iznosile su kako slijedi: KAC6 (92,56 g) < KAC8 (110,13 g) < TAC8 (178,64 g) < TAC6 (230,51 g) < TAC4 (241,72 g) < KŠ (245,39 g).

Adhezija označava ljepljivost gela sa kontaktnom površinom. Iz rezultata prikazanih na slici 63, vidljivo je da se acetiliranjem snizila adhezija škrobnih gelova. U slučaju škroba tapioke, adhezija se snizila s porastom stupnja supstitucije, dok kod škroba kukuruza najnižu vrijednost imao je uzorak KAC6 (250,08 g sec), zatim slijede: KAC4 (271,05 g sec) < KAC8 (332,19 g sec) < KŠ (348,94 g sec).

### ***Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guaru (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na reološka svojstva škroba kukuruza i tapioke***

Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guaru (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na promjenu viskoznosti suspenzija (4 %) nativnih škrobova kukuruza i tapioke tijekom zagrijavanja mjeren je rotacijskim viskozimetrom. Pek, Kar, Gua i BSR dodavani su u udjelu 5 i 12,5 %, računato na suhu tvar škroba. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 66

°C brzinom od 3,3 °C/min, potom od 66 do 90 °C brzinom od 1°C/min pri okretaju mjernog tijela viskozimetra od 220 okr/min.

Odmah nakon zagrijavanja, nastala škrobna pasta je ohlađena na 25 °C te je pri toj temperaturi provedeno mjerenje reoloških svojstava tako da se brzina smicanja povećavala od 1 do 250 okr/min. Nakon provedenog uzlaznog mjerenja provedeno je i povratno mjerenje.

*Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guarana (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na reološka svojstva škroba kukuruza*

Rezultati praćenja utjecaja hidrokoloida (Pek, Kar, Gua i BSR) na reološka svojstva kukuruznog škroba prikazani su na slikama 64-67 te u tablici 24.

Na osnovi rezultata prikazanih na slici 64 vidljivo je da od svih hidrokoloida dodanih u količini od 5 % najveći utjecaj na viskoznost tijekom zagrijavanja škrobne suspenzije, a nakon temperature želatinizacije imao je dodatak Gua. Također je vidljivo, da je kod suspenzija kojima je dodan Gua, BSR i Kar do porasta viskoznosti došlo pri nešto nižim temperaturama. Drugi galaktomananski hidrokolid, BSR, također je imao znatan utjecaj na porast viskoznosti škrobne suspenzije pri zagrijavanju. Najmanji utjecaj na viskoznost škrobne suspenzije tijekom zagrijavanja imao je dodatak 5 % Pek.

U slučaju kada su hidrokoloide dodani u udjelima od 12,5 % vidljivo je da su Gua i BSR imali gotovo identičan utjecaj na porast viskoznosti tijekom zagrijavanja (slika 65). Kod uzoraka sa dodatkom Pek, Gua i BSR do «skoka» viskoznosti došlo je pri temperaturama koje su za 4 do 5 °C niže u usporedbi sa kontrolnim uzorkom te uzorkom sa dodatkom Kar. Slične rezultate tijekom zagrijavanja različitih sustava škrob-hidrokolid dobili su Shi i BeMiller (110) te Chaisawang i Supphantharika (111). Sinergistički efekt škroba i hidrokoloida koji dovodi do velikog porasta viskoznosti sustava tijekom želatinizacije škroba objašnjava se „dvofaznim sustavom“ u kojem je hidrokolid smješten u tekućoj fazi. Koncentracija hidrokoloida naglo se povećava smanjenjem količine dostupne vode kao posljedica otapanja škroba tijekom želatinizacije, što u konačnici rezultira velikim porastom viskoznosti (113).

Paste kukuruznog škroba bez i sa dodatkom hidrokoloida koje su priređene zagrijavanjem škrobne suspenzije, (od 25 do 90 °C), ohlađene su te su im mjerena reološka svojstva pri 25 °C. Rezultati su prikazani na slikama 66 i 67, a izračunati reološki parametri dani su u tablici 24. Dodatak hidrokoloida imao je znakovit utjecaj na reološka svojstva škrobne paste. Među hidrokolidima dodanim u udjelu od 5 %, najveći utjecaj na konzistenciju škrobne paste imao je dodatak Gua. Vrijednost koeficijenta konzistencije

sustava škrob-guar bila je za tri puta viša od onog kod samog škroba (10,390 Pas<sup>n</sup>, škrob+Gua 5 %; 3,319 Pas<sup>n</sup> kod kontrolnog uzorka). Kar i BSR imali su nešto slabiji utjecaj (6,954 Pas<sup>n</sup>, škrob+Kar i 6,835 Pas<sup>n</sup>, škrob+BSR). U slučaju dodatka Pek došlo je čak do pada vrijednosti koeficijenta konzinstencije i porasta vrijednosti indeksa tečenja.

Dodatak hidrokoloida u udjelu od 12,5 % pri pripravi škrobnih pasti doveo je do znakovite promjene reoloških svojstava pasti. Dodatak Gua doveo je do najvećeg porasta vrijednosti koeficijenta konzinstencije, a nešto manji učinak imao je dodatak BSR. Istodobno, dodatak Pek nije doveo do promjene konzinstencije škrobne paste.

Pek, Gua, Kar i BSR u obje koncentracije utjecali su na povećanje indeksa tečenja pasti škroba kukuruza, pri čemu je Pek imao najveći utjecaj. Slijede BSR, Kar te Gua.

Vrijednost prividne viskoznosti (pri 100 s<sup>-1</sup>) pasti škroba kukuruza također je porasla dodatkom hidrokoloida. Najveći utjecaj u slučaju dodatka hidrokoloida u udjelu od 5 % imao je dodatak Gua (0,525 Pas), a u udjelu od 12,5 %, BSR (1,125 Pas). Najmanji utjecaj u slučaju oba udjela imao je dodatak Pek.

*Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guara (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na reološka svojstva škroba tapioke*

Rezultati praćenja utjecaja hidrokoloida (Pek, Kar, Gua i BSR) na reološka svojstva škroba tapioke prikazani su na slikama 68-71 te u tablici 25.

Među hidrokolidima dodanim u količini od 5 % najveći utjecaj na viskoznost tijekom zagrijavanja škrobne suspenzije, a nakon temperature želatinizacije imao je dodatak Gua i BSR (Gua je imao nešto veći utjecaj). Također, kod suspenzija kojima je dodan Gua i BSR do porasta viskoznosti dolazi pri nešto nižim temperaturama (slika 68). Najmanji utjecaj na porast viskoznosti škrobne suspenzije tijekom zagrijavanja imao je dodatak 5 % Pek.

U slučaju kada su hidrokolidi dodani u udjelima od 12,5 %, kao i u udjelu od 5 %, Gua i BSR imali su najznačajniji utjecaj na porast viskoznosti tijekom zagrijavanja s tim da je BSR imao nešto veći utjecaj. Nadalje, kod uzoraka sa dodatkom navedena dva hidrokoloida do porasta viskoznosti dolazi pri temperaturi koja je za 4 do 5 °C niža nego u slučaju kontrolnog uzorka i uzorka sa dodatkom Kar i Pek.

Paste škroba tapioke bez i sa dodatkom hidrokoloida, koje su priređene zagrijavanjem škrobne suspenzije (od 25 do 90 °C) ohlađene su i mjerena su im reološka svojstva pri 25 °C. Rezultati su prikazani na slikama 70 i 71, a izračunati reološki parametri dani su u tablici 25. Vidljivo je da je dodatak hidrokoloida imao znakovit utjecaj i na reološka svojstva škrobnih

pasti. Među hidrokolidima dodanim u udjelima od 5 % najveći utjecaj na porast konzistencije škrobne paste imao je dodatak Gua (13,286 Pas<sup>n</sup>), slijedi dodatak BSR (12,83 Pas<sup>n</sup>) i Kar (11,62 Pas<sup>n</sup>). U slučaju dodatka Pek (u obje koncentracije) došlo je do pada vrijednosti koeficijenta konzistencije i porasta vrijednosti indeksa tečenja.

Uzorak škrobne paste s dodatkom Gua je i u slučaju dodatka 12,5 % ovog hidrokoloida imao najveću vrijednost koeficijenta konzistencije (41,038 Pas<sup>n</sup>). Slijede uzorci: škrob+BSR (31,47 Pas<sup>n</sup>) > škrob+Kar (10,93 Pas<sup>n</sup>) > kontrolni uzorak (2,65 Pas<sup>n</sup>) > škrob+Pek (2,06 Pas<sup>n</sup>).

Dodatak Gua i BSR u obje koncentracije te Kar (5 %) smanjio je indeks tečenja paste škroba tapioke. Najmanju vrijednost imala je pasta sa dodatkom Gua u udjelu od 12,5 %, (0,294), a najvišu pasta sa dodatkom Pek, 5 % (0,605).

Prividna viskoznost (pri 100 s<sup>-1</sup>) pasti škroba tapioke porasla je dodatkom hidrokoloida, jedino je dodatak Pek u koncentraciji od 5 % uzrokovao blago sniženje. Najveći utjecaj pri obje koncentracije imao je dodatak BSR (0,779 Pas, 5 %; 1,623 Pas, 12,5 %), a sličan učinak imao je i dodatak Gua (0,626 Pas, 5 %; 1,592 Pas, 12,5 %).

*Usporedba reoloških svojstava škroba kukuruza i tapioke bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), guarana (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR)*

Na osnovi rezultata prikazanih u tablicama 24 i 25 vidljivo je da pasta škroba tapioke (4 %) ima veći indeks tečenja i prividnu viskoznost od pasti škroba kukuruza, dok pasta škroba kukuruza ima veći koeficijent konzistencije.

Pojedinačno gledajući, Pek, Kar, Gua i BSR imali su sličan učinak na reološke parametre kod oba škroba. Tako su Gua i BSR znatno utjecali na porast viskoznosti tijekom zagrijavanja škrobnih suspenzija nakon temperature želatinizacije te vrijednosti koeficijenta konzistencije škrobnih pasti. Dodatak Kar je imao nešto slabiji učinak na vrijednosti spomenutih parametara. Za razliku od navedenih hidrokoloida, dodatak Pek je doveo do pada vrijednosti koeficijenta konzistencije pasti oba škroba.

***Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na reološka svojstva škroba kukuruza i tapioke***

Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na promjenu viskoznosti suspenzija (5 %) nativnih škrobova kukuruza i tapioke

tijekom zagrijavanja, mjereno je pomoću rotacijskog viskozimetra. Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir dodavani su u udjelu škrob:dodatak = 1:2. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 66 °C brzinom od 3,3 °C/min, potom od 66 do 90 °C brzinom od 1°C/min pri okretaju mjernog tijela viskozimetra od 220 okr/min.

Odmah nakon zagrijavanja nastala škrobna pasta je ohlađena na 25 °C te je pri toj temperaturi provedeno mjerenje reoloških svojstava tako da se brzina smicanja povećavala od 1 do 250 okr/min. Nakon provedenog uzlaznog mjerenja provedeno je i povratno mjerenje.

*Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na reološka svojstva škroba kukuruza*

Rezultati praćenja utjecaja Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir na reološka svojstva kukuruznog škroba prikazani su na slikama 72 i 73 te u tablici 26.

Na osnovi rezultata prikazanih na slici 54 vidljivo je da su svi spomenuti dodaci utjecali na porast viskoznosti tijekom zagrijavanja škrobne suspenzije, a nakon temperature želatinizacije pri čemu je najveći utjecaj imao dodatak Tre. Također je vidljivo da je sirutka, osim porasta viskoznosti dovela do sniženja temperature želatinizacije kukuruznog škroba.

Paste kukuruznog škroba bez i sa dodatkom Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir, koje su priređene zagrijavanjem škrobne suspenzije (od 25 do 90 °C) ohlađene su i mjerena su im reološka svojstva pri 25 °C. Rezultati su prikazani na slici 73, a izračunati reološki parametri dani su u tablici 26. Na osnovi rezultata vidljivo je da ovisno o vrsti dodatka, došlo je do povećanja odnosno smanjenja reoloških parametara paste kukuruznog škroba. Dodatak Sir značajno je utjecao na porast vrijednosti koeficijenta konzistencije paste kukuruznog škroba, koji je iznosio 16,85 Pas<sup>n</sup>, (kontrolni uzorak, 8,4 Pas<sup>n</sup>). Ostali dodaci doveli su do pada koeficijenta konzistencije, pri čemu je uzorak sa dodatkom Lak imao najnižu vrijednost (6,63 Pas<sup>n</sup>). Vrijednosti koeficijenta konzistencije ostalih uzoraka iznosile su: škrob+Glu (7,0 Pas<sup>n</sup>) < škrob+Fru (7,12 Pas<sup>n</sup>) < škrob+ Fru (7,41 Pas<sup>n</sup>) < škrob+Tre (8,24 Pas<sup>n</sup>).

Prividna viskoznost (pri 100 s<sup>-1</sup>) paste škroba kukuruza porasla je dodatkom Sir, Tre i Fru, a dodatkom Glu, Sah i Lak došlo je do pada vrijednosti prividne viskoznosti.

*Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na reološka svojstva škroba tapioke*

Rezultati praćenja utjecaja Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir na reološka svojstva škroba tapioke prikazani su na slikama 74 i 75 te u tablici 27.

Na osnovi rezultata prikazanih na slici 74 vidljivo je da ja dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir utjecao na porast temperature želatinizacije škroba tapioke, pri čemu je uzorak sa dodatkom Sir imao najvišu početnu temperaturu želatinizacije. Osim toga, spomenuti dodaci utjecali su na porast viskoznost tijekom zagrijavanja škrobne suspenzije, a nakon temperature želatinizacije gdje je najveći utjecaj imao dodatak Tre.

Paste škroba tapioke bez i sa dodatkom Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir, koje su priređene zagrijavanjem škrobne suspenzije (od 25 do 90 °C) ohlađene su i mjerena su im reološka svojstva pri 25 °C. Rezultati su prikazani na slici 57, a izračunati reološki parametri dani su u tablici 27. Na osnovi rezultata vidljivo je da ovisno o vrsti dodatka, došlo je do porasta, odnosno sniženja vrijednosti reoloških parametara paste škroba tapioke. Tako je dodatak Sah i Lak doveo do sniženja, a dodatak Glu, Fru, Tre i Sir do porasta vrijednosti koeficijenta konzistencije paste škroba tapioke. Spomenuti uzorci imali su slijedeće vrijednosti koeficijenta konzistencije: škrob+Lak (5,6 Pas<sup>n</sup>) < škrob+Sah (5,2 Pas<sup>n</sup>) < kontrolni uzorak (5,8 Pas<sup>n</sup>) < škrob+Glu (6,2 Pas<sup>n</sup>) < škrob+Fru (6,3 Pas<sup>n</sup>) < škrob+Tre (7,6 Pas<sup>n</sup>) < škrob+Sir (15,3 Pas<sup>n</sup>).

Dodatak Lak jedino je utjecao na pad prividne viskoznosti paste škroba tapioke, dok su ostali dodaci doveli do porasta, pri čemu je pasta sa dodatkom Tre imala najvišu vrijednost.

*Usporedba reoloških svojstava škroba kukuruza i tapioke uz dodatak trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir)*

Na osnovi rezultata prikazanih na slikama 72 i 74 vidljivo je da su Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir utjecali na porast temperature želatinizacije škroba tapioke, pri čemu je dodatak Sir imao najveći utjecaj. U slučaju kukuruznog škroba spomenuti dodaci nisu imali značajan utjecaj, osim dodataka Sir na temperaturu želatinizacije. Kao što se vidi iz rezultata, dodatak sirutke je utjecao na pad temperature želatinizacije kukuruznog škroba. Nadalje, Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir doveli su do porasta viskoznosti tijekom zagrijavanja suspenzija oba škroba.

U tablicama 26 i 27 prikazani su reološki parametri mjereni pri 25 °C pasti škroba kukuruza i tapioke, bez i uz dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir. Iz rezultata je vidljivo da je dodatak Sir značajno utjecao na porast konzistencije pasti oba škroba. Ostali dodaci doveli su do laganog pada konzistencije pasti kukuruznog škroba, dok su u slučaju škroba tapioke jedino Sah i Lak doveli do pada konzistencije paste.

***Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guara (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na želatinizaciju nativnih škrobova kukuruza i tapioke***

Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guara (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na parametre želatinizacije suspenzija (30 %) nativnih škrobova kukuruza i tapioke mjereno je pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK). Pek, Kar, Gua i BSR dodavani su u udjelu od 0,5 i 1,25 %, računato na suhu tvar škroba. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

DMK se vrlo često upotrebljava u analizama termofizikalnih svojstava škroba, naročito za mjerenje parametara želatinizacije. Mnogi znanstvenici su pomoću DMK proučavali fazne promjene (želatinizacije, staklastog prijelaza, retrogradacije) različitih vrsta nativnih i modificiranih škrobova pri različitim udjelima vode i uz različite dodatke (21, 36, 101, 140, 162, 163,).

***Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guara (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na želatinizaciju nativnog škroba kukuruza***

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije želatinizacije ( $\Delta H_g$ ) suspenzija nativnog škroba kukuruza (30 %) sa i bez dodataka prikazani su na slici 76 i u tablici 28.

Cameron i sur. (164) te Biliaderis i sur. (165) istraživali su pomoću DMK utjecaj različitih hidrokoloida na želatinizaciju pšeničnog i kukuruznog škroba i pri tome utvrdili da hidrokoloidi imaju vrlo mali utjecaj na temperature želatinizacije. Slični rezultati dobiveni su u ovom istraživanju dodatkom Pek, Kar, Gua i BSR (0,5 i 1,25 %) suspenzijama nativnog škroba kukuruza i tapioke (30 %), gdje je također došlo do vrlo malih promjena u temperaturama želatinizacije. Jedino se može istaknuti dodatak Gua u koncentraciji od 1,25 %, koji je uzorkovao lagani porast završne temperature želatinizacije ( $T_e$ ) kukuruznog škroba za 1,4 °C. Temperature želatinizacije ostalih uzoraka kretale su se u rasponu:  $T_o=64,8-65,5$



°C;  $T_p=70,2-71,1$  °C i  $T_e=76,3-77,0$  °C. Entalpije želatinizacije nativnog kukuruznog škroba snižavale su se, odnosno rasle, ovisno o vrsti i koncentraciji dodanog hidrokoloida. Dodatak pektina (0,5 %) uzrokovao je najveće sniženje, pri čemu je  $\Delta H_g$  iznosila 8,63 J/g (uzorak bez dodatka imao je  $\Delta H_g=10,53$  J/g). Potom slijede uzorci sa dodatkom Gua (1,25 %) 8,87 J/g < Pek (1,25 %) 9,61 J/g < BSR (1,25 %) i Gua (0,5 %) 9,98 J/g. Uzorak sa dodatkom BSR u koncentraciji od 0,5 % imao je najvišu vrijednost entalpije želatinizacije (11,07 J/g). Ostali uzorci imali su  $\Delta H_g$  u rasponu 10,19-10,71 J/g.

*Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guaru (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na želatinizaciju nativnog škroba tapioke*

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije želatinizacije ( $\Delta H_g$ ) suspenzija nativnog škroba tapioke (30 %) sa i bez dodatka prikazani su na slici 77 i u tablici 29. Iz rezultata se vidi da je dodatak Pek, Kar i BSR, imali vrlo mali utjecaj na parametre želatinizacije, a jedino je dodatak guaru imao nešto izraženiji utjecaj na temperature želatinizacije, naročito u udjelu od 1,25 %. Tako se  $T_p$  snizila za 0,3 °C dodatkom 0,5 %, odnosno 0,7 °C dodatkom 1,25 % Gua. S druge strane, došlo je do povećanja  $T_e$  za 1,1 °C dodatkom 0,5 %, odnosno, 5,6 °C dodatkom 1,25 % Gua. Kar je također blago povisio  $T_e$  za 1,4 dodatkom 0,5 %, odnosno, 2,0 °C dodatkom 1,25 %. Za ostale uzorke  $T_o$  se kretala u rasponu 64,8-65,3 °C;  $T_p=70,3-70,8$  °C i  $T_e=80,2-80,8$  °C.

Općenito dodatak Pek, Kar, Gua i BSR snizio je vrijednost entalpije želatinizacije ( $\Delta H_g$ ) nativnog škroba tapioke. Pri tome je uzorak sa dodatkom 1,25 % Pek imao najnižu vrijednost  $\Delta H_g$ , koja je iznosila 12,84 J/g (uzorak bez dodatka imao je  $\Delta H_g=14,74$  J/g), potom slijedi uzorak sa dodatkom 1,25 % Gua (13,28 J/g). Entalpije ostalih uzoraka kretale su se u rasponu 14,04-14,69 J/g. Slične rezultate za različite sustave škrob-hidrokoloid objavili su Ferrero i sur. (116) te Biliaderis i sur. (165).

*Usporedba parametara želatinizacije škroba kukuruza i tapioke sa i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), guaru (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR)*

Prema DMK parametrima želatinizacije (tablica 28 i 29), nativni škrobovi kukuruza i tapioke počinju želatinizirati pri približno istim temperaturama (65,1 °C – kukuruzni, 65,0 – škrob tapioke). Međutim, škrob tapioke imao je nešto višu završnu temperaturu želatinizacije,

80,5 °C (kukuruzni, 76,3 °C). Također, škrob tapioke imao je i višu entalpiju želatinizacije, 14,74 J/g, (kukuruzni, 10,53 J/g). Navedene razlike mogu biti posljedica razlika u strukturi granule (omjer amorfnih/kristalnih dijelova) te sadržaju amiloze (33, 26).

Dodatak Pek, Kar, Gua i BSR kod oba ispitivana škroba imao je gotovo identičan učinak na parametre želatinizacije. Tako su uzorci sa dodanim Pek i Gua imali najniže entalpije želatinizacije, a uzorci da dodatkom Gua (1,25 %) imali su najviše završne temperature želatinizacije.

### ***Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guar (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na retrogradaciju nativnih škrobova kukuruza i tapioke***

Utjecaj dodataka na retrogradaciju gelova (30 %) nativnih škrobova kukuruza i tapioke mjereno je pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK). Retrogradacija je mjerena nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C, odnosno pri 25 °C. Pektin (Pek), karagen (Kar), guar (Gua) i brašno sjemenki rogača (BSR) dodavani su u udjelima 0,5 i 1,25 %, računato na suhu tvar škroba. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

Hlađenjem želatiniziranog sustava škrob/voda sustav spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije. Pri tome dolazi do vezivanja otopljenih molekula škroba preko vodikovih mostova i prijelaza iz otopljenog, disperznog i amornog stanja u netopljivo kristalinično stanje (5, 17). Retrogradacija je vrlo složen proces na koji utječe mnoštvo čimbenika: priroda i koncentracija škroba, temperatura želatinizacije, temperatura skladištenja, pH, prisutnost drugih tvari (lipida, elektrolita i šećera) (15, 46, 47).

Poznato je da se sniženjem temperature skladištenja povećava brzina retrogradacije otopljenih molekula škroba. Nadalje, pri nižim temperaturama molekule škroba kristaliziraju u manje stabilnoj formi, što rezultira taljenjem kristala pri nižim temperaturama.

### ***Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guar (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na retrogradaciju nativnog škroba kukuruza***

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije retrogradacije ( $\Delta H_r$ ) gelova škroba kukuruza (30 %) sa i bez dodatka Pek, Kar, Gua i BSR, (0,5 i 1,25 %), nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C prikazane su u tablicama 30 i 31.

Retrogradacija gelova škroba kukuruza skladištenih pri 25 °C očekivano je bila manja, u odnosu na uzorke skladištene pri 4 °C.

U tablici 30 prikazani su rezultati retrogradacije gelova škroba kukuruza sa i bez dodataka nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Uzorci sa dodatkom Pek, Kar, Gua i BSR (0,5 i 1,25 %), imali su niže vrijednosti entalpija retrogradacije, dok su temperature taljenja retrogradiranog škroba u većini uzoraka bile blago povišene. Nakon 7 dana skladištenja najveći učinak na sniženje retrogradacije imao je Kar (1,25 %) sa  $\Delta H_r=0,84$  J/g, a najslabiji Gua (0,5 %) sa  $\Delta H_r=1,20$  J/g, koji je imao gotovo istu vrijednost entalpije retrogradacije kao kontrolni uzorak (1,21 J/g). Ostali uzorci sa dodatkom hidrokoloidea imali su  $\Delta H_r$  u rasponu od 1,02-1,19 J/g.

Nakon 14 dana skladištenja pri 25 °C najmanju  $\Delta H_r$  imao je uzorak sa dodatkom BSR (1,25 %), 1,86 J/g, (kontrolni uzorak,  $\Delta H_r=2,45$  J/g), a zatim slijede uzorci sa dodatkom Pek (1,25 %), 2,03 J/g te Gua (1,25 %), 2,04 J/g. Ostali uzorci sa dodatkom hidrokoloidea imali su entalpije retrogradacije u rasponu 2,15-2,4 J/g.

U tablici 31 prikazani su rezultati retrogradacije gelova škroba kukuruza sa i bez dodataka, nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Nakon 7 i 14 dana skladištenja najveći učinak na sniženje retrogradacije imao je dodatak 1,25 % BSR ( $\Delta H_{r,7}=3,17$  J/g, odnosno  $\Delta H_{r,14}=3,88$  J/g ). Ostali uzorci su nakon 7 dana skladištenja imali  $\Delta H_r$  kako slijedi: škrob+BSR (0,5 %), 3,37 J/g < škrob+Gua (1,25 %), 3,72 J/g < škrob+Pek (1,25 %), 4,19 J/g < škrob+Pek (0,5 %), 4,25 J/g < škrob+Kar (1,25 %), 4,40 J/g < škrob+Kar (0,5), 4,42 J/g < škrob+Gua (0,5), 4,70 J/g < Kontrolni uzorak, 5,03 J/g.

Nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C uzorci s dodanim hidrokolooidima, kao i u ranijim slučajevima imali su manje vrijednosti entalpije retrogradacije koje su se kretale u rasponu od 4,92 J/g (škrob+BSR, 0,5 %) do 5,37 J/g (škrob+Kar, 0,5%), a kontrolni uzorak imao je  $\Delta H_r=6,26$  J/g.

*Utjecaj pektina (Pek), karagena (Kar), guaru (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR) na retrogradaciju nativnog škroba tapioke*

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije retrogradacije ( $\Delta H_r$ ) gelova škroba tapioke (30 %) sa i bez dodatka Pek, Kar, Gua i BSR, (0,5 i 1,25 %), nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C prikazani su u tablicama 32 i 33.

U tablici 32 prikazani su rezultati retrogradacije gelova škroba tapioke sa i bez dodataka nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Iz rezultata je vidljivo da dodatak Pek, Kar, Gua i BSR (0,5 i 1,25 %), nije imao značajniji utjecaj na temperature taljenja nastalih kristala. Jedino se mogu istaknuti blago povišene početne temperature taljenja retrogradiranog škroba u uzorcima sa dodanim hidrokolidima. Nasuprot tome, entalpije retrogradacije ( $\Delta H_r$ ) uzoraka sa dodanim hidrokolidima bile su značajno niže u usporedbi sa kontrolnim uzorkom, naročito nakon 7 dana skladištenja. Drugim riječima, pektin, karagen, guar i brašno sjemenki rogača utjecali su na sprječavanje retrogradacije škroba tapioke pri 25 °C.

Nakon 7 dana skladištenja najveći učinak na sniženje retrogradacije imao je Gua dodan u udjelu od 0,5 % (uzorak je za gotovo 50 % imao manju entalpiju retrogradacije 0,41 J/g). Slijede: škrob+Kar (0,5 %), 0,44 J/g < škrob+Gua (1,25 %), 0,45 J/g < škrob+BSR (0,5 %), 0,48 J/g < škrob+Kar i škrob+BSR (1,25 %), 0,49 J/g < škrob+Pek (1,25 %), 0,56 J/g < škrob+Pek (0,5 %), 0,58 J/g < Kontrolni uzorak, 0,8 J/g. Nakon 14 dana skladištenja pri 25 °C najnižu vrijednost  $\Delta H_r$  imali su uzorci sa dodatkom Pek 0,79 J/g (0,5 %) i 0,88 J/g (1,25 %), (kontrolni uzorak:  $\Delta H_r=1,49$  J/g). Dodatak BSR u udjelu od 1,25 % najmanje je utjecao na sniženje retrogradacije nakon 14 dana ( $\Delta H_r=1,42$  J/g). Ostali uzorci sa dodatkom hidrokoloida imali su  $\Delta H_r$  u rasponu od 1,1-1,2 J/g.

Što se tiče utjecaja udjela dodanih hidrokoloida na smanjenje retrogradacije gelova škroba tapioke nakon 7 i 14 dana pri 25 °C, iz rezultata je vidljivo da u većini uzoraka hidrokoloidi u manjoj koncentraciji (0,5 %) imali su bolji učinak, iako je ta razlika vrlo mala.

Nadalje, važno je spomenuti da su Kar, Gua i BSR imali značajan utjecaj na smanjenje početne retrogradacije škroba, da bi nakon 14 dana ta sposobnost bila slabije izražena. S druge strane, pektin, koji je imao slabiji učinak na smanjenje početne retrogradacije škroba, nakon 14 dana imao je najbolji učinak.

U tablici 33 prikazani su rezultati retrogradacije gelova škroba tapioke sa i bez dodataka, nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Kao i pri 25 °C, dodatak Pek, Kar, Gua i BSR (0,5 i 1,25 %), nije imao značajniji utjecaj na temperature taljenja nastalih kristala, dok su spomenuti dodaci smanjili retrogradaciju gela škroba tapioke. Najslabiji učinak na smanjenje retrogradacije škroba nakon 7 dana skladištenja pri 4 °C imao je Gua (1,25 %) sa  $\Delta H_r=4,27$  J/g, a najbolji Pek (1,25 %) sa  $\Delta H_r=3,56$  J/g, (kontrolni uzorak;  $\Delta H_r=4,57$  J/g). Ostali uzorci sa dodatkom hidrokoloida imali su entalpije retrogradacije u rasponu 3,73-3,98 J/g. Nakon 14 dana skladištenja gela tapioke pri 4 °C svi uzorci sa dodanim hidrokolidima imali su približno jednake vrijednosti  $\Delta H_r$ , koje su se kretale u rasponu od 5,06 J/g (škrob+Gua 0,5 %) do 5,76 J/g (škrob+BSR 1,25 %). Kontrolni uzorak imao je  $\Delta H_r=6,12$  J/g.

*Usporedba svojstava retrogradacije gelova škroba kukuruza i tapioke bez i uz dodatak pektina (Pek), karagena (Kar), guara (Gua) i brašna sjemenki rogača (BSR)*

Gelovi škroba tapioke imaju znatno manju tendenciju retrogradacije u usporedbi sa gelovima kukuruznog škroba pri skladištenju na 4 °C (tablica 31 i 33). Skladištenjem na 25 °C razlika je nešto manje izražena, naročito nakon dužeg vremena skladištenja (14 dana), (tablice 30 i 32).

Dodatak hidrokoloida kod oba škroba uzrokovao je smanjenje retrogradacije. Efikasnost utjecaja hidrokoloida na smanjenje retrogradacije ovisio je prije svega o temperaturi skladištenja. Tako, pri skladištenju na 4 °C efikasnost hidrokoloida bila je veća kod gelova škroba tapioke, gdje su navedeni gelovi imali upola niže entalpije retrogradacije u usporedbi sa gelovima kukuruznog škroba (tablice 31 i 33). Pri skladištenju na 25 °C, gelovi škroba tapioke sa dodatkom hidrokoloida imali su nešto niže entalpije retrogradacije nakon 7 dana, a više nakon 14 dana u usporedbi sa gelovima kukuruznog škroba.

***Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na želatinizaciju nativnih škrobova tapioke i kukuruza***

Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na parametre želatinizacije suspenzija (40 %) nativnih škrobova kukuruza i tapioke mjeren je pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK). Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir dodavani su u udjelu od 20 % računato na suhu tvar škroba. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

***Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na želatinizaciju nativnog škroba kukuruza***

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije želatinizacije ( $\Delta H_g$ ) suspenzija nativnog škroba kukuruza (40 %) sa i bez dodatka prikazani su na slici 78 i u tablici 34. Dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir (20 %) uzrokovao je porast temperatura želatinizacije suspenzija nativnog škroba kukuruza (40 %). Ovisno o vrsti dodatka, entalpije želatinizacije bile su više ili niže s obzirom na kontrolni uzorak.

Uzorak sa dodatkom Sir imao je najviše vrijednosti temperature želatinizacije:  $T_o=69,6$  °C,  $T_p=75,6$  °C,  $T_e=84,4$  °C, (kontrolni uzorak:  $T_o=64,7$  °C,  $T_p=70,3$  °C,  $T_e=77,5$  °C). Najmanji utjecaj na porast temperatura želatinizacije imao je dodatak Fru ( $T_o=66,7$  °C,  $T_p=72,9$  °C,  $T_e=79,8$  °C). Ostali uzorci sa dodacima imali su slične vrijednosti temperatura želatinizacije koje su se kretale u sljedećim rasponima:  $T_o=67,2 - 67,9$  °C,  $T_p=72,9 - 73,8$  °C,  $T_e=80,5 - 81,6$  °C.

Višu vrijednost entalpije želatinizacije imali su uzorci sa dodatkom Sir (11,45 J/g), Glu (11,14 J/g), Tre (11,07 J/g) te Fru (10,72 J/g), a nižu uzorci sa dodatkom Sah i Lak (9,42 J/g). Entalpija želatinizacije kontrolnog uzorka iznosila je 9,68 J/g.

*Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na želatinizaciju nativnog škroba tapioke*

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije želatinizacije ( $\Delta H_g$ ) suspenzija nativnog škroba tapioke (40 %) sa i bez dodatka prikazani su na slici 79 u tablici 35. Iz rezultata je vidljivo da je dodatkom Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir (20 %) došlo do porasta svih parametara želatinizacije (temperatura i entalpija želatinizacije) suspenzija nativnog škroba tapioke (40 %).

Uzorak sa dodatkom sirutke imao je najviše temperature želatinizacije:  $T_o=72,3$  °C,  $T_p=76,9$  °C,  $T_e=90,3$  °C, (kontrolni uzorak:  $T_o=64,8$  °C,  $T_p=69,9$  °C,  $T_e=84,6$  °C). Ostali dodaci su utjecali slijedećim redoslijedom: laktoza > glukoza > trehaloza > fruktoza > saharoza. Dodatak saharoze imao je najmanji utjecaj na porast početne temperature ( $T_o=65,6$  °C), a dodatak trehaloze na završnu temperature želatinizacije ( $T_e=86,5$  °C).

Kao što je spomenuto, dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir doveo je do porasta entalpije želatinizacije suspenzija nativnog škroba tapioke. Tako je uzorak s dodatkom Glu imao najvišu  $\Delta H_g$  (15,88 J/g). Ostali uzorci imali su  $\Delta H_g$  kako slijedi: škrob+Sah (15,49 J/g) > škrob+Lak i škrob+Sir (15,46 J/g) > škrob+Fru (14,65) > škrob+Tre (14,36 J/g) > kontrolni uzorak (14,31 J/g).

*Usporedba parametara želatinizacije škroba kukuruza i tapioke uz dodatak trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir)*

Općenito, dodatak šećera dovodi do porasta temperature želatinizacije škrobova, a mehanizmi koji objašnjavaju spomenuti učinak navedeni su u tablici 10 (42, 96, 97). Tako je dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir uzokovao porast temperatura želatinizacije kod oba ispitivana škroba. Najveći učinak na porast temperatura želatinizacije kod oba škroba imao je dodatak Sir.

Rezultati mnogih studija su pokazali da dodatak šećera uzrokuje povećanje entalpije želatinizacije škrobova, pri čemu je povišenje izraženije povećanjem koncentracije šećera (42, 96, 166-168). Međutim, neke studije su pokazale da šećeri nemaju utjecaj ili snižavaju entalpiju želatinizacije škrobova (97, 104). Entalpije želatinizacije kod škroba tapioke bile su blago povišene kod uzoraka sa dodacima, pri čemu je najveći utjecaj imao dodatak Glu. Kod kukuruznog škroba dodatak Sah i Lak uzokovao je pad entalpije želatinizacije (za 0.26 J/g), dok su ostali dodaci uzrokovali porast, pri čemu je najveći utjecaj imao dodatak Sir.

***Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na retrogradaciju nativnih škrobova tapioke i kukuruza***

Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na retrogradaciju gelova (40 %) nativnih škrobova kukuruza i tapioke mjereno je pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK). Retrogradacija je mjerena nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C, odnosno pri 25 °C. Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir dodavani su u udjelu od 20 % računato na suhu tvar škroba. Tijekom mjerenja uzorci su zagrijavani od 25 do 95 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

***Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na retrogradaciju nativnog škroba kukuruza***

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_0$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije retrogradacije ( $\Delta H_r$ ) gelova škroba kukuruza (40 %) sa i bez dodatka Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir (20 %), nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C prikazani su u tablicama 36 i 37.

U tablici 36 prikazani su rezultati praćenja retrogradacije gelova škroba kukuruza sa i bez dodataka, nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir doveo je do pada ili porasta retrogradacije gela škroba kukuruza ovisno o vrsti dodatka nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Dodatak Sah imao je najveći učinak na smanjenje retrogradacije i nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C ( $\Delta H_{r,7}=3,06$  J/g,  $\Delta H_{r,14}=4,40$  J/g).

Nakon 7 dana skladištenja, osim Sah, jedino je dodatak Tre utjecao na sprječavanje retrogradacije kukuruznog škroba ( $\Delta H_r=3,26$  J/g). Ostali uzorci sa dodacima imali su više vrijednosti entalpije retrogradacije u odnosu na kontrolni uzorak: kontrolni uzorak (3,54 J/g) < škrob+Lak (3,67 J/g) < škrob+Glu (4,05 J/g) < škrob+Fru (4,17 J/g) < škrob+Sir (4,34 J/g).

Temperature taljenja retrogradiranog škroba tapioke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C kod svih uzorka sa dodacima blago su rasle u odnosu na kontrolni uzorak.

U tablici 37 prikazani su rezultati retrogradacije gelova škroba kukuruza sa i bez dodataka nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Dodatak Lak jedino je utjecao na porast retrogradacije kukuruznog škroba nakon 7 dana ( $\Delta H_{r,7}=5,86$  J/g, kontrolni uzorka  $\Delta H_{r,7}=5,64$  J/g). Ostali dodaci doveli su do pada vrijednosti  $\Delta H_r$ , pri čemu je Sah imala najveći utjecaj ( $\Delta H_{r,7}=4,66$  J/g). Entalpije retrogradacije ostalih uzoraka nakon sedam dana skladištenja pri 4 °C kretale su se u rasponu 5,33-5,45 J/g.

Nakon 14 dana skladištenja pri 4 °C svi uzorci imali su vrlo slične vrijednosti entalpija retrogradacije. Uzorci sa dodatkom Lak i Fru imali su nešto više, dok su uzorci sa dodatkom Sah, Sir, Glu te Tre imali niže vrijednosti entalpije retrogradacije u odnosu na kontrolni uzorak. Vrijednosti  $\Delta H_r$  iznosile su: škrob+Sah (5,76 J/g) < škrob+Sir (5,99 J/g) < škrob+Glu (6,06 J/g) < škrob+Tre (6,15 J/g) < kontrolni uzorak (6,17 J/g) < škrob+Lak (6,5 J/g) < škrob+Fru (6,69 J/g).

Temperature taljenja retrogradiranog škroba tapioke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C kod svih uzorka sa dodacima bile su više u odnosu na kontrolni uzorak.

*Utjecaj trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir) na retrogradaciju nativog škroba tapioke*

Vrijednosti početne temperature procesa ( $T_o$ ), temperature vrha (peaka) ( $T_p$ ), temperature završetka procesa ( $T_e$ ) i entalpije retrogradacije ( $\Delta H_r$ ) gelove škroba tapioke (40 %) sa i bez dodatka Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir (20 %), nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 i 25 °C prikazani su u tablicama 38 i 39.



U tablici 38 prikazani su rezultati retrogradacije gelova škroba tapioke sa i bez dodataka nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C. Dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir snizio je početnu retrogradaciju škroba tapioke (mjerenu nakon 7 dana), dok je nakon 14 dana ovisno o vrsti dodatka, retrogradacija bila viša ili niža. Dodatak trehaloze imao je najveći učinak na sniženje retrogradacije i nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C ( $\Delta H_{r,7}=3,76$  J/g,  $\Delta H_{r,14}=5,06$  J/g). Ostali uzorci imali su  $\Delta H_r$  kako slijedi: škrob+Glu (4,6 J/g) < škrob+Fru (4,64 J/g) < škrob+Sah (4,82) < škrob+Sir (4,84 J/g) < škrob+Lak (4,93 J/g) < kontrolni uzorak (5,27 J/g).

Nakon 14 dana skladištenja uzorci sa dodatkom Glu ( $\Delta H_r=6,48$  J/g), Lak ( $\Delta H_r=6,46$  J/g), Fru ( $\Delta H_r=6,43$  J/g) i Sah ( $\Delta H_r=5,81$  J/g) imali su više vrijednosti entalpije retrogradacije od kontrolnog uzorka (5,80 J/g). Osim spomenute trehaloze samo je sirutka blago snizila retrogradaciju škroba tapioke ( $\Delta H_r=5,71$  J/g).

Temperature taljenja retrogradiranog škroba tapioke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C kod uzoraka sa dodacima bile su blago povišene, osim kod uzoraka sa dodatkom Lak, Fru i Glu (nakon 14 dana).

U tablici 39 prikazani su rezultati retrogradacije gelova škroba tapioke sa i bez dodataka nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C. Dodatak Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir doveo je do pada ili porasta retrogradacije škroba tapioke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C, ovisno o vrsti dodatka. Tako su nakon 7 dana skladištenja, Fru ( $\Delta H_r=5,27$  J/g), Sir ( $\Delta H_r=5,32$  J/g), Tre ( $\Delta H_r=5,45$  J/g) i Glu ( $\Delta H_r=5,83$  J/g) doveli su do pada, a Lak ( $\Delta H_r=6,39$  J/g) i Sah ( $\Delta H_r=6,34$  J/g) do porasta retrogradacije škroba tapioke. Nakon 14 dana skladištenja jedino je dodatak Lak doveo do porasta, dok su ostali dodaci uzrokovali sniženje entalpije retrogradacije. Najveći učinak na sniženje vrijednosti  $\Delta H_r$  imao je dodatak Fru,  $\Delta H_r=6,71$  J/g (kontrolni uzorak  $\Delta H_r=7,47$  J/g). Ostali uzorci imali su približno jednake vrijednosti  $\Delta H_r$ , koje su se kretale u rasponu 7,18-7,44 J/g.

Temperature taljenja retrogradiranog škroba tapioke nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 4 °C kod svih uzorka sa dodacima bile su nešto više u odnosu na kontrolni uzorak.

*Usporedba parametara retrogradacije škroba kukuruza i tapioke uz dodatak trehaloze (Tre), glukoze (Glu), fruktoze (Fru), saharoze (Sah), laktoze (Lak) i sirutke (Sir)*

Utjecaj Tre, Glu, Fru, Sah, Lak i Sir na retrogradaciju škroba kukuruza i tapioke ovisio je o vrsti škroba, vrsti dodatka, vremenu skladištenja te temperaturi skladištenja i prikazan je u tablici 40. Dobiveni rezultati potvrđuju tvrdnju Lii i sur. (169), Sopade i sur. (96) te Ahmad

i Willamsa (42) da utjecaj šećera i maltodekstrina na retrogradaciju škroba ovise o vrsti i koncentraciji šećera, odnosno škroba te o ovjetima skladištenja. Iz rezultata se može istaknuti utjecaj trehaloze, koja je usporila retrogradaciju oba škroba pri svim uvjetima mjerenja te sirutke koja je imala sličan učinak.

## **6. ZAKLJUČCI**

Na temelju istraživanja, dobivenih rezultata te provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- ◆ Rezultati kemijskih analiza pripremljenih modificiranih škrobova pokazale su da se većim udjelom acetanhidrida, a pri istim ostalim uvjetima tijekom modifikacije, dobivaju modificirani škrobovi sa većim postotkom acetiliranja i stupnjem suspsitucije. Nadalje, pri istim uvjetima modifikacije škroba kukuruza i tapioke dobiveni su acetilirani kukuruzni škrobovi sa većim postotkom acetiliranja i stupnjem suspsitucije. Tako je postotak acetiliranja bio u rasponu od 1,065-1,979 % za škrobove tapioke te 1,257-2,212 % za škrobove kukuruza.
- ◆ Paste acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke imale su niže koeficijente konzistencije od nativnog škroba s tim da je sniženje bilo izraženije sa sniženjem postotka acetilacije.
- ◆ Rezultati analiza svojstava želatinizacije acetiliranih škrobova pokazale su da acetilirani škrobovi kukuruza i tapioke želatiniziraju pri nižim temperaturama i imaju niže entalpije želatinizacije od nativnih škrobova s time da je sniženje temperature i entalpije srazmjerno sa povećanjem postotka acetiliranja. Raspon želatinizacije (razlika između završne i početne temperature želatinizacije) se modificiranjem kukuruznog škroba povećao, a u slučaju škroba tapioke smanjio.
- ◆ Acetilirani škrobovi kukuruza i tapioke imali su manju tendenciju retrogradacije u usporedbi sa nativnim škrobovima, srazmjerno sa povećanjem postotka acetiliranja. Manja tendencija retrogradacije naročito je bila izražena tijekom čuvanja pri 25 °C. Tako, retrogradacija acetiliranog škroba tapioke pripremljenog dodatkom 8 % acetanhidrida tijekom modificiranja, nije zabilježena nakon 7 i 14 dana skladištenja pri 25 °C.
- ◆ Mjerenja kapaciteta bubrenja (KB) i indeksa topljivosti (IT) pripremljenih acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke pokazala su da acetilirani škrobovi imaju veći KB i IT od nativnih škrobova pri svim mjerenim temperaturama.
- ◆ Rezultati analiza svojstava gelova pripremljenih od acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke obavljene pomoću analizatora teksture pokazale su da gelovi acetiliranih škrobova kukuruza i tapioke imaju manju čvrstoću, sile pucanja te adheziju u usporedbi sa nativnim škrobovima.
- ◆ Rezultati praćenja utjecaja guara, brašna sjemenki rogača, karagena i pektina na reološka svojstva škrobova kukuruza i tapioke pokazali su da hidrokoloidi značajno utječu na viskoznost škrobnih suspenzija tijekom zagrijavanja, ali tek

poslije temperature želatinizacije škroba. Najveći utjecaj na viskoznost imali su guar i brašno sjemenki rogača, dok je najmanji utjecaj imao pektin. Osim navedenoga, hidrokoloide su različito utjecali i na temperaturu pri kojoj je dolazilo do želatinizacije škrobova. Tako je pri dodatku guara i brašna sjemenki rogača temperatura želatinizacije bila niža za 4 do 5 °C u odnosu na druga dva hidrokoloide i kontrolni uzorak.

- ◆ Dodatak guara, brašna sjemenki rogača i karagena značajno je utjecao i na reološka svojstva škrobnih pasti kukuruza i tapioke (mjereno pri 25 °C). Najveći utjecaj imali su guar i brašno sjemenki rogača koji su znatno povisili konzistenciju, za razliku od pektina čiji je dodatak utjecao na sniženje konzistencije pasti oba ispitivana škroba.
- ◆ Dodatak glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke u prahu utjecao je na porast temperature želatinizacije škroba tapioke, dok u slučaju škroba kukuruza navedeni dodaci nisu imali značajniji utjecaj. Navedeni dodaci utjecali su na porast viskoznosti tijekom zagrijavanja, a nakon temperature želatinizacije, suspenzija oba škroba.
- ◆ Dodatak sirutke u prahu značajno je utjecao na porast konzistencije, dok su glukoza, fruktoza, saharoza, trehaloza i laktoza imali neznatan utjecaj na porast ili su doveli do pada konzistencije pasti oba ispitivana škroba.
- ◆ Rezultati DMK mjerenja pokazali su da guar, brašno sjemenki rogača, karagen i pektin imaju mali utjecaj na temperature i entalpije želatinizacije škroba kukuruza i tapioke.
- ◆ Škrob tapioke imao je manju tendenciju retrogradacije u usporedbi sa kukuruznim škrobom.
- ◆ Retrogradacija škrobova kukuruza i tapioke bila je usporena dodatkom guara, brašna sjemenki rogača, karagena i pektina, pri čemu je efikasnost ovisila o vrsti hidrokoloide, vrsti škroba te vremenu i temperaturi skladištenja.
- ◆ Dodatak glukoze, fruktoze, saharoze, trehaloze, laktoze i sirutke u prahu utjecao je na porast ili sniženje retrogradacije škroba kukuruza i tapioke, ovisno o vrsti škroba, vrsti dodatka te vremenu i temperaturi skladištenja. Iz dobivenih rezultata može se istaknuti utjecaj trehaloze, koja je usporila retrogradaciju oba škroba pri svim uvjetima mjerenja te sirutke u prahu koja je imala sličan učinak.

## **7. LITERATURA**

1. G. M. A. van Beynum, J. A. Roles: *Starch Conversion Technology*, Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 1985.
2. K. Denyer, P. Johnson, S. Zeeman, A. M. Smith: The control of amylose synthesis. *J. Plant Physiology*, 158, 479-487, 2001.
3. B. Wischmann, M. Norsker, J. Adler-Nissen: Food product developed to evaluate starch as a food ingredient. *Nahrung/Food*, 46, 167-173, 2002.
4. Z. Pietrasik: Effect of content of protein, fat and modified starch on binding textural characteristics, and colour of comminuted scaled sausages. *Meat Sci.*, 51, 17-25, 1999.
5. R. Parker, S.G. Ring: Aspects of the physical chemistry of starch. *J. Cereal Sci.*, 34, 1-17, 2001.
6. R. F. Tester, J.K. Karkalas, X. Qi: Starch – composition, fine structure and architecture. *J. Cereal Sci.*, 39: 151- 165, 2004.
7. G. O. Philips, P. A. Williams: *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Engleska, 2000.
8. N. Singh, J. Singh, L. Kaur, N. Sing Sodhi, B. Singh Gill: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chem.*, 81, 219-231, 2003.
9. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall: *Starch, chemistry and technology*. Second edition. Academic Press Inc. SAD, 1984.
10. [http://www.paperloop.com/db\\_area/archive/ppi\\_mag/2003/0304/ppi6.html](http://www.paperloop.com/db_area/archive/ppi_mag/2003/0304/ppi6.html) (5.6. 2006)
11. <http://www.fao.org/ag/ags/agsi/starch41.htm> (5.6.2006)
12. E. K. Chamberlain, M. A. Rao: Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90 % DMSO/10 % water. *Carbohydr. Polym.*, 40, 251-260, 1999.
13. A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball: Starch granule: structure and biosynthesis. *Int. J. Biolog. Macromolec.*, 23, 85-112, 1998.
14. A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball: Starch granule: structure and biosynthesis. *Int. J. Biolog. Macromolec.*, 23, 85-112, 1998.
15. R. H. Walter: *Polysaccharide association structures in food*. Marcel Dekker, Inc. New York, SAD, 1998.
16. <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/548starchiodine.html> (6.6.2006.)
17. N. L. Kent, A. D. Evers: *Technology of cereals*. BPC Wheaton Ltd, Exeter, Velika Britanija, 1994.

18. <http://www.pirx.com/droplet/micro/starch1.html> (5.6.2006)
19. C. G. Oates: Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in Food Sci. and Tech.*, 8, 375-382, 1997.
20. T. Sasaki, T. Yasui, J. Matsuki: Effect of amylose content on gelatinisation, retrogradation and pasting properties of starches from waxy and non-waxy wheat and their F1 seeds. *Cereal Chem.*, 77, 58-63, 2000.
21. S. Chaiwanichsiri, S. Ohnishi, T. Suzuki R. Takai, O. Miyawaki: Measurement of electrical conductivity, differential scanning calorimetry and viscosity of starch and flour suspensions during gelatinization process. *J. Of the Sci. Of Food and Agric.*, 81, 1586-1591, 2001.
22. T. A. Waigh, M. J. Gidley, B. U. Komanshek, A. M. Donald: The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline. *Carbohydr. Res.*, 328, 165-176, 2000.
23. M. A. Rao, J. Tattiyakul: Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. *Carbohydr. Polym.*, 38, 123-132, 1999.
24. G. Linden, G. Lorient: *New ingredients in food processing*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Engleska, 2000.
25. P. J. Jenkins, A. M. Donald: Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. *Carbohydr. Res.*, 308, 133-147, 1998.
26. J. Singh, N. Singh: Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars. *Food Chem.*, 75, 67-77, 2001.
27. J. Li, A. Yeh: Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *J. Food Eng.*, 50, 141-148, 2001.
28. N.S. Sodhi, N. Sigh: Morphological, thermal and rheological properties of starches separated from rice cultivars grown in India. *Food Chem.*, 80, 99-108, 2002.
29. J.E. Cotrell, C.M. Duffus, L. Paterson, R.M. George: Properties of potato starch. effects of genotype and growing conditions. *Phytochemistry*, 40, 1057-1064, 1995.
30. Y. S. Kim, D. P. Wiesenborn, P. H. Orr, L. A. Grant: Screening potato starch for novel properties using difeferential scanning calorimery. *J. Food Sci.*, 60, 1060-1065, 1995.
31. L. Kaur, N. Singh, N.S. Sodhi: Some properties of potatoes and their sarches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chem.*, 79, 183-192, 2002.



32. V. Barichelo, R. Y. Yada, R. H. Coffin, D. W. Stanley: Low temperature sweetening in susceptible and resistant potatoes: Starch structure and composition. *J. Food Sci.*, 55, 1054-1059, 1990.
33. J. Singh, N. Singh: Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. *Food Hydrocoll.*, 17, 63-72, 2003.
34. G. Spigno, D. M. De Faveri: Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate. *J. Food Eng.*, 62, 337-344, 2004.
35. A. G. Maaurf, Y. B. Che Man, B. A. Asbi, A. H. Junainah, J. F. Kennedy: Effect of water content on the gelatinisation temperature of sago starch. *Carbohydr. Polym.*, 46, 331-337, 2001.
36. Z. Zhong, X. S. Sun: Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. *J. Food Eng.*, 69, 453-459, 2004.
37. M. H. Ofman, C. A. Campos, L. N. Gerschenason: Effect of preservatives on the functional properties of tapioca starch: analysis of interactions. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 37, 355-361, 2004.
38. L. A. Bello Perez, F. Ortiz Maldonado, J. Villagomez Mendez, J. F. Toro Vazquez: Effect of fatty acid on clarity of starch pastes. *Starch/Starke*, 50, 383-386, 1998.
39. G. Tabilo-Munizaga, G. V. Barbosa-Cánovas: Pressurized and heat-treated surimi gels as affected by potato starch and egg white: microstructure and water-holding capacity. [\*Lebensm. Wiss.U-Technol.\*, 38](#), 47-57, 2005.
40. H. Yang, J.W. Park: Effects of Starch Properties and Thermal-processing Conditions on Surimi–Starch Gels. [\*Lebensm. Wiss.U-Technol.\*, 31](#), 344-353, 1998.
41. P. A. Perry, A. M. Donald: The effect of sugars on the gelatinisation of starch. *Carbohydr. Polym.*, 49, 155-165, 2002.
42. F. B. [Ahmad](#) i P. A [Williams](#).: Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch. *Biopolymers*, 50, 401-412, 1999.
43. Y. H. Chang, S. T. Lim, B. Yoo: Dynamic rheology of corn starch-sugar composites. *J. Food Eng.*, 64, 521-527, 2004.
44. R. Hoover: Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydr. Polym.*, 45, 253-267, 2001.

45. D. Šubarić: Proučavanje promjena reoloških svojstava smjesa hidrokoloida i škrobova pri niskim temperaturama. *Magistarski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 1994.
46. I. A. Farhat, J. M. Blanshard, M. Deschamps, J. R. Mitchell: Effect of sugars on retrogradation of waxy maize starch-sugar extrudates. *Cereal Chem.*, 77, 202-208, 2000.
47. I. A. Farhat, J. M. V. Blanshard, J. R. Mitchell: The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effect of storage temperature and water content. *Biopolymers*, 53, 411-422, 2000.
48. Q. Liu, D. B. Thompson: Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches. *Carbohydr. Res.*, 314, 221-235, 1998.
49. K. Ogawa, I. Hirai, C. Shimasaki, T. Yoshimura, S. Ono, S. Rengakuji, Y. Nakamura, I. Yamazaki: Simple determination Method of degree of substitution for starch acetate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 2785-2790, 1999.
50. Z. Chen, H. A. Schols, A. G. J. Voragen: Differently sized granules from acetylated potato and sweet starches differ in the acetyl substitution pattern of their amylose population. *Carbohydr. Polym.*, 56: 148-154, 2002.
51. Y. Xu, V. Miladinov, M. A. Hanna: Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chem.*, 81, 735-740, 2004.
52. S. Saartrat, C. Puttanlek, V. Rungsardthong, D. Uttapap: Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydr. Polym.*, 61, 211-221, 2005.
53. J. H. Jeong, J. S. Bae, M. J. Oh: Physico-chemical properties of acetylated rice starches. *Korean J. Food Sci. Tech.*, 25, 123-129, 1993.
54. J. Singh, L. Kaur, N. Singh: Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch/Starke*, 56, 586-601, 2004.
55. K. O. Adebawale T. A. Afolabi, B. I. Olu-Owolabi. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches. *Carbohydr. Polym.*, 65, 93-101, 2006.
56. Z. Gonzales, E. Perez: Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Starch/Starke*, 54, 148-154, 2002.
57. N. S. [Sodhi](#), N. [Singh](#); Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J. Food Eng.*, 70, 117-127, 2005.

58. H. Liu, L. Ramsden, H. Corke: Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch/Starke*, 51, 249-252, 1999.
59. P. Van Hung, N. Morita: Effects of granule sizes on physicochemical properties of cross-linked and acetylated wheat starches. *Starch/Stärke*, 57, 413–420, 2005.
60. S. Saartrat, C. Puttanlek, V. Rungsardthong, D. Uttapap: Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydr. Polym.*, 61, 211-221, 2005.
61. Y. Wang, L. Wang: Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. *Starch/Starke*, 54, 25-30, 2002.
62. K. Morikawa, K. Nishinari: Effects of granule size and size distribution on rheological behavior of chemically modified starch. *J. Food Sci.*, 67, 1388-1392, 2002.
63. K. O. Adebawale, O. S. Lawal: Functional properties and retrogradation behavior of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). *J. Sci. Food Agric.*, 83, 1541-1546, 2003.
64. S. O. Agboola, J. O. Akingbala, G. B. Oguntimein: Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates. *Starch/Starke*, 43, 62-66, 1991.
65. O. S. Lawal, K. O. Adebawale, B. M. Ogunsanwo, L. L. Barba, N. S. Ilo: Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide angle X-ray diffractometry and thermal properties. *Int. J. Biological Macromolecules*, 35, 71-79, 2005.
66. D. Kuakpetoon, Y. J. Wang: Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Starke*, 53, 211-218, 2001.
67. H. Y. Chung, K. S. Woo, S. T. Lim: Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. *Carbohydr. Polym.*, 55, 9-15, 2004.
68. K. Woo, P. A. Seib: Crosslinking of wheat starch and hydroxypropilated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimeta phosphate. *Carbohydr. Polym.*, 33, 263-271, 1997.
69. A. Anastasiades, S. Thanou i D. Loulis, A. Stapatoris, T. D. Karapantsios: Rheologica and physical characterization of pregelatinized maize starches. *J. Food Eng.*, 52, 57-66, 2002.
70. *Pravilnik o šećerima i ostalim saharidima te šećernim i škrobnim sirupima*, «Narodne novine» broj 117/04, 130/03, 48/04.
71. <http://www.lsbu.ac.uk/biology/enztech/starch.html> (15.03.2006.)

72. D. Šubarić, J. Babić, D. Miličević, B. Muhamedbegović: Primjena enzima u tehnologiji škroba. *Technologica Acta*, 1, 185-188, 2005.
73. Y. Ma, C. Cai, J. Wang, D. W. Sun: Enzymatic hydrolysis of corn starch for producing fat mimetics. *J. Food Eng.*, 73, 297-303, 2006.
74. A. C. Eliasson: *Starch in Food*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Engleska, 2004.
75. O. R. Fennema: *Food Chemistry*, 3 rd edition. Marcel Dekker, Inc, New York, SAD, 1996.
76. A. [Kunamneni](#), S. [Singh](#): Response surface optimization of enzymatic hydrolysis of maize starch for higher glucose production . *Biochem. Eng. J.*, 2, 179-190, 2005.
77. M. J. E. C. [Van der Maarel](#), B. [Van der Veen](#), J. C. M. [Uitdehaag](#), H. [Leemhuis](#), L. Dijkhuizen: Properties and applications of starch-converting enzymes of the  $\alpha$ -amylase family. *J. Biotechn.*, 2, 137-155, 2002.
78. Y. [Choi](#), K. W. [Cho](#), K. [Jeong](#), S. Jung: Molecular dynamics simulations of trehalose as a 'dynamic reducer' for solvent water molecules in the hydration shell. *Carbohydr. Res.*, 341, 1020-1028, 2006.
79. A. [Zhou](#), S. [Benjakul](#), K. [Pan](#), J. [Gong](#), X. [Liu](#): Cryoprotective effects of trehalose and sodium lactate on tilapia (*Sarotherodon nilotica*) surimi during frozen storage. *Food Chem.*, 96, 96-103, 2006.
80. C. A. L. S. Colacço B. Roser: *Trehalose — a multifunctional additive for food preservation*. In: M. Mathlouthi: *Food Pack. Preserv.*, Blackie Professional, London, pp. 123–140, 1995.
81. A. [Patist](#), H. Zoerb: Preservation mechanisms of trehalose in food and biosystems. Colloids and Surfaces B: *Biointerfaces*, 40, 107-113, 2005.
82. T. [El-Bashiti](#), H. [Hamamci](#), H. A. [Oktem](#), M. Yućel: Biochemical analysis of trehalose and its metabolizing enzymes in wheat under abiotic stress conditions. *Plant Sci.*, 169, 47-54, 2005.
83. M. C. Donnamaria, E. I. Howard, J. R. Grigera: Interaction of water with  $\alpha,\alpha$ -trehalose in solution: molecular dynamics simulation approach. *J. Chem. Society Faraday Transactions*, 90, 2731–2735, 1994.
84. H. Kawai, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chujo, S. Kobayashi: Hydration of oligosaccharides: anomalous hydration ability of trehalose. *Cryobiology*, 29, 599–606, 1992.

85. J. H. Crowe, J. F. Carpenter, L. M. Crowe: The role of vitrification in anhydrobiosis. *Annu. Rev. Physiol.*, 60, 73, 1998.
86. S. S. [Pinto](#), H. P. [Diogo](#), J. J. [Moura-Ramos](#): Crystalline anhydrous  $\alpha,\alpha$ -trehalose (polymorph  $\beta$ ) and crystalline dihydrate  $\alpha,\alpha$ -trehalose: A calorimetric study. *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 1130-1138, 2006.
87. S. B. Leslie, E. Israeli, B. Lighthart, J. H. Crowe, L. M. Crowe: Trehalose and sucrose protect both membranes and proteins in intact bacteria during drying. *Appl. Envir. Microbiol.*, 61, 3592–3597, 1995.
88. P. Van Dijak, D. Colavizza, P. Smet, J. M. Thevelein: Differential importance of trehalose in stress resistance in fermenting and nonfermenting *Saccharomyces cerevisiae* cells. *Appl. Envir. Microbiol.*, 61, 109–115, 1995.
89. M. K. [Haque](#), Y. H. [Roos](#): Differences in the physical state and thermal behavior of spray-dried and freeze-dried lactose and lactose/protein mixtures. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.*, 7, 62-73, 2006.
90. R. Klewicki: Formation of gal-sorbitol during lactose hydrolysis with  $\beta$ -galactosidase. *Food Chem.*, 100, 1196-1201, 2007.
91. M. K. [Haque](#), K. [Kawai](#), T. [Suzuki](#): Glass transition and enthalpy relaxation of amorphous lactose glass. *Carbohydr. Res.*, 341, 1884-1889, 2006.
92. E.C. Urbina, A.R.N. Munoz, F.J.M. Rojas, C.J. Ramirez, N.R. Ordaz, J.G. Mayer: Batch and fed-batch cultures for the treatment of whey with mixed yeast cultures. *Process Biochem.* 25, 657–694, 2000.
93. N. Aktas, I. H. [Boyaci](#), A. [Mutlu](#), A. Tanyolac; Optimization of lactose utilization in deproteinated whey by *Kluyveromyces marxianus* using response surface methodology (RSM). *Bioresource Technol.*, 97, 2252-2259, 2006.
94. A. Popović-Vranješ, I. F. Vujičić: *Tehnologija sirutke*. Feljton, Novi Sad, 1997.
95. S. [Kurt](#), O. Zorba: The effects of different levels of non-fat dry milk and whey powder on emulsion capacity and stability of beef, turkey and chicken meats. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 40, 509-516, 2005.
96. P. A. Sopade, P. J. Halley, L. L. Junking: Gelatinisation of starch in mixtures of sugars II. Application of differential scanning calorimetry. *Carbohydr. Polym.*, 58, 311-321, 2004.
97. A. G. Maaurf, Y. B. CheMan, B. A. Asbi, A. H. Junainah, J. F. Kennedy: Gelatinisation of sago starch in presence of sucrose and sodium chloride as assessed by differential scanning calorimetry. *Carbohydr. Polym.*, 45, 335-345, 2001.

98. M. T. Kalychevsky, E. M. Jaroszkiewicz, S. Ablett, J. Blanshard: The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydr. Polym.*, 18, 77-79, 1992.
99. K. Katsuta, A. Nitsimura, M. Miura: Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. Mono- and disaccharides. *Food Hydrocoll.*, 6, 387-398, 1992.
100. J. L. Maxwell, H. F. Zobel: Model studies on cake staling. *Cereal Foods World*, 23: 124-128, 1978. U Effect of sucrose on glass transition, gelatinization, and retrogradation of wheat starch. J. K. Jang, S. H. Lee, S. C. Cho, Y. R. Pyun. *Cereal Chem.*, 78: 186-192, 2001.
101. S. M. Chang, L. C. Liu: Retrogradation of rice starches studied by differential scanning calorimetry and influence of sugars, NaCl and lipids. *J. Food Sci.*, 56, 564-566, 1991.
102. K. E. J. Ward, R. C. Hosney, P. A. Seib: Retrogradation of amylopectin from maize and wheat starches. *Cereal Chem.*, 71, 150-155, 1994.
103. Y. J. Wang, J. Jane: Correlation between glass transition temperature and starch retrogradation in the presence of sugars and maltodextrins. *Cereal Chem.*, 71, 527-531, 1994.
104. E. Duran, A. Leon, B. Barber, C. B. De Barber: Effect of low molecular weight dextrins on gelatinization and retrogradation of starch. *Eur. Food Res. Technol.*, 212, 203-207, 2001.
105. J. Fan, J. R. Mitchell, J. M. V. Blanshard: The effect of sugar on the extrusion of maize grits: II. Starch conversion. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 31, 67-76, 1996.
106. G. A. El-Garawany, M. H. Abd El Salam: Preparation and rheological properties of a dairy dessert based on whey protein/potato starch. *Food Chem.*, 91, 261-267, 2005.
107. M. Yanes, L. Duran, E. Costell: Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behaviour and sensory properties of milk beverages model systems. *Food Hydrocoll.*, 16, 605-611, 2002.
108. Y. A. Bahnassey, W. M. Breene: Rapid Visco-analyzer (RVA) pasting profiles wheat, corn, waxy corn, tapioca and amaranth starches (A. Hypochondriacus and A. Cruentus) in the presence of konjac flour, gellan, guar, xanthan and locust bean gum. *Starch*, 46, 134-141, 1994.

109. J. A. Rojas, C. M. Rosell, C. B. De Barber: Pasting properties of different flour-hydrocolloid system. *Food Hydrocoll.*, 13, 27-33, 1999.
110. X. Shi, J. N. BeMiller: Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydr. Polym.*, 50, 7-18, 2002.
111. M. Chaisawang, M. Supphantharika: Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar and ksantan gum. *Food Hydrocoll.*, 20, 641-649, 2006.
112. M. Marcotte, A. R. Taherian Hoshahili, H. S. Ramaswamy: Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Res. Int.*, 34, 695 – 703, 2001.
113. M. L. Allonce, J. Lefebvre, G. Llamas, J. L. Doublier: A rheological characterization of cereal starch-galactomannan mixtures. *Cereal Chem.*, 66, 90-93, 1989.
114. V. Sudhakar, R. S. Singhal, P. R. Kulkarni: Effect of sucrose on starch-hydrocolloid interactions. *Food Chem.*, 52, 281-284, 1995.
115. J. Tattiyakul, M. A. Rao: Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydr. Polym.*, 43, 215 – 222, 2000.
116. C. Ferrero, M. N. Martino, N. E. Zaritzky: Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions, as measured by DSC. *J. Thermal Analy.*, 47, 1247-1266, 1996.
117. T. Funami, Y. Kataoka, T. Omaoto, Y. Goto, I. Asai, K. Nishinari. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation of wheat starch. *Food Hydrocoll.*, 19, 1-13, 2005.
118. S. [Mali](#), C. [Ferrero](#), V. [Redigonda](#), A. P. [Beleia](#), M. V. E. [Grossmann](#), N. E. [Zaritzky](#): Influence of pH and hydrocolloids addition on yam (*Dioscorea alata*) starch pastes stability. *Food Sci. Technol.*, 36, 475-481, 2003.
119. V. Sudhakar, R. S. Singhal, P. R. Kulkarni: Studies on starch-hydrocolloid interactions: effect of salts. *Food Chem.*, 53, 405-408, 1995.
120. I. G. Mandala, E. Bayas: Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. *Food Hydrocoll.*, 18, 191-201, 2004.
121. I. G. Mandala, E. D. Palogou, A. E. Kostaroploulos: Influence of preparation and storage conditions on texture of xanthan-starch mixtures. *J. Food Eng.*, 53, 27-38, 2002.
122. L. A. Kupchik, N. T. Kartel', E. S. Bogdanov, O. V. Bogdanova, M. P. Kupchik: Chemical modification of pectin to improve its sorption properties. *Macromolec. Chem. Polym. Mater.*, 3, 457-460, 2006.

123. T. Miyazawa, T. Funazukuri: Noncatalytic hydrolysis of guar gum under hydrothermal conditions. *Carbohydr. Res.*, **7**, 870-877, 2006.
124. I. R. Gordon, V. Krishnakumar: Hydrocolloids in West Europe. *Int. Food Ingredients*, **3**, 30 – 33, 1990.
125. N. Nedić: Utjecaj hidrokoloida i sladila na reološka i senzorska svojstva kašastog soka breskve. *Magistarski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2001.
126. F. O. Uruakpa, S. D. Arntfield: Network formation of canola protein- $\kappa$ -carrageenan mixtures as affected by salts, urea and dithiothreitol. *Food Sci. Technol.* **8**, 939-946, 2006.
127. M. M. Ould Eleya, S. L. Turgeon: Rheology of  $\kappa$ -carrageenan and b-lactoglobulin mixed gels. *Food Hydrocoll.*, **14**, 29–40, 2000.
128. M. M. Ould Eleya, X. J. Leng, S. L. Turgeon: Shear effects on the rheology of b-lactoglobulin/b-carrageenan mixed gels. *Food Hydrocoll.*, **20**, 946–951, 2006.
129. C. F. [Mao](#), J. C. [Chen](#): Interchain association of locust bean gum in sucrose solutions: An interpretation based on thixotropic behavior. *Food Hydrocoll.*, **20**, 730-739, 2006.
130. García-Ochoa, J. A. Casas: Viscosity of locust bean (*Ceratonia siliqua*) gum solutions. *J. Sci. Food Agric.*, **59**, 97–100, 1992.
131. G. Van der Plaats: *The practice of thermal analysis*. Mettler Toledo, 1992.
132. V. Piližota: Ispitivanje tekuće i polutekuće hrane kod niskih temperatura s pomoću diferencijalne mikrokolorimetrije: *Disertacija*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet u Zagrebu, 1985.
133. <http://wwwswt.informatik.uni-rostock.de/englisch/projekte/Physik2000/ExperimentII/ta2web-v001.doc> (14.03.2005.)
134. C. Cordella, I. Moussa, A. C. Martel, N. Sbirrazzuoli, L. Lizzani-Cuvelier: Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique-oriented perspectives. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 1751-1764, 2002.
135. M. F. Mazzobre, J. M. Aguilera, M. P. Buera: Microscopy and calorimetry as a complementary techniques to analyze sugar crystallization from amorphous systems. *Carbohydr. Res.*, **338**, 541-548, 2003.
136. Y. Roos, M. Karel: Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *J. Food Sci.*, 1676-1681, 1991.



137. H. D. Goff: The use of thermal analysis in the development of a better understanding of frozen food stability. *Pure & Appl. Chem.*, 67 (11), 1801-1808, 1995.
138. E. Coni, M. Di Pasquale, P. Coppolelli, A. Bocca: Detection of animal fats in butter by differential scanning calorimetry: a pilot study. *JAOCS*, 71 (8), 807-810, 1994.
139. M. H. Tunick, E. L. Malin, J. J. Shieh, P. W. Smith, V. H. Holsinger: Detection of mislabeled butter and cheese by differential scanning calorimetry and rheology. *American Laboratory*, 1, 28-32, 1998.
140. N. Atichokudomchal, S. Varavinit, P. Chinachoti: A study of annealing and freeze-thaw stability of acid-modified tapioca starches by differential scanning calorimetry (DSC). *Starch/Starke*, 54, 343-349, 2002.
141. F. E. Ortega-Ojeda, A. C. Eliasson: Gelatinisation and retrogradation behaviour of some starch mixtures. *Starch/Starke*, 53, 520-529, 2001.
142. K. S. Lewen, T. Paeschke, J. Reid, P. Molitor, S. J. Schmidt: Analysis of the retrogradation of low starch concentration gels using differential scanning calorimetry, rheology and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2348-2358, 2003.
143. L. Yu, G. Christie: Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydr. Polym.*, 46, 179-184, 2001.
144. F. F. Yamin, L. Svendsen, P. J. White: Thermal properties of corn starch extraction intermediates by differential scanning calorimetry. *Carbohydrates*, 74, 407-411, 1997.
145. D. Cooke, M. J. Gidley: Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition. *Carbohydr. Res.*, 227, 103-112, 1992.
146. N. Nedić Tiban: Primjena diferencijalne motridbene kalorimetrije u utvrđivanju patvorenja meda. *Disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2005.
147. D. B. Lund: Applications of differential scanning calorimetry in foods. U *Physical Properties of Foods*. M. Peleg, E.B. Bagley (ur.), AVI Publishing Co., Westport, Connecticut, str. 125-141, 1983.
148. T. Lovrić: *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Hinus, Zagreb, 2003.
149. G. Tabilo-Munizaga, G. V. Barbosa-Cánovas: Rheology for the food industry. *J. Food Eng.*, 67, 147-156, 2005.

150. R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager: The generalized Newtonian fluid. U *Dynamics of Polymeric Liquids*. Vol. 1, Fluid Mechanics, John Wiley & Sons, Inc, 1987.
151. D. Šubarić, V. Piližota, T. Lovrić: Rheological properties of some hydrocolloid mixtures at low temperatures. *Food Technol. Biotechnol.*, 32 (2-3), 71-76, 1994.
152. M. Ozdemir, H. Sadikoglu: Characterization of rheological properties of systems containing sugar substitutes and carrageenan. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 33, 439-444, 1998.
153. P. A. Sopade, P. A. Halley, B. R. D'Arcy, B. Bhandari, N. Caffin: Dynamic and steady-state rheology of Australian honeys at subzero temperatures. *J. Food Process Eng.*, 27, 284-309, 2004
154. B. Abu-Jdayil, A. A. Ghzawi, K. I. M. Al-Malah, S. Zaitoun: Heat effect on rheology of light- and dark-colored honey. *J. Food Eng.*, 51: 33-38, 2002.
155. M. C. Bourne: *Food Texture and Viscosity: Concept and measurement*. Academic Press Inc., San Diego, 1982.
156. J. F. Steffe: *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, East Lansing, 1996.
157. N. N. Mohsenin: *Physical Properties of Plant and Animal Materials*. Gordon & Breach Science Publishers, New York, 1986.
158. C. S. [Raina](#), S. [Singh](#), A. S. [Bawa](#), D. C. [Saxena](#): Textural characteristics of pasta made from rice flour supplemented with proteins and hydrocolloids. *J. Texture Studies*, 36, 402-420, 2005.
159. M. S. [Esteller](#), R. N. M. [Pitombo](#) i S. C. S. [Lannes](#): Effect of freeze-dried gluten addition on texture of hamburger buns. *J. Cereal Sci.*, 41, 19-21, 2005.
160. P. [Nisha](#), R. S. [Singhal](#) i A. B. [Pandit](#): Kinetic modelling of texture development in potato cubes (*Solanum tuberosum* L.), green gram whole (*Vigna radiate* L.) and red gram splits (*Cajanus cajan* L.) . *J. Food Eng.*, 76, 524-530, 2006.
161. J. Giese: Texture Measurement in Foods. *Food Technol.*, 57, 2003.
162. M. Ndife, G. Sumnu, L. Baymdirh: Differential scanning calorimetry determination of gelatinization rates in different starches due to microwave heating. *Lebensm. Wiss. u. Technolo.*, 31, 484-488, 1998.

163. S. Wang, W. Gao, H. Chen, P. Xiao: Studies on the morphological, thermal and crystalline properties of starches separated from medicinal plants. *J. Food Eng.*, 76, 420-426, 2006.
164. R. E. Cameron, C. M. Sanson, A. M. Donald: The interactions between hydroxypropylcellulose and starch during gelatinisation. *Food Hydrocoll.*, 7, 181-193, 1993.
165. C. G Biliaderis, I. Arvanitoyannis, M. S. Izydorczyk, D. J. Prokopowich: Effect of hydrocolloids on gelatinization and structure formation in concentrated waxy maize and wheat starch gels. *Starch*, 49, 278-283, 1997.
166. A. C. Eliasson: A calorimetric investigation of the influence of sucrose on the gelatinisation of the starch. *Carbohydr. Polym.*, 18, 131-138, 1992.
167. L. H. Aee, K. N. Hie, K. Nishinari: DSC and rheological studies of the effects of sucrose on the gelatinization and retrogradation of acorn starch. *Thermochimica acta*, 322, 39-46, 1998.
168. K. Kohyama, K. Nishinari: Effect of Soluble Sugars on Gelatinization and Retrogradation of Sweet Potato Starch. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1406-1410, 1991.
169. C.-Y. Lii, M.-F. Lait, K.-F. Liu: Factors influencing the retrogradation of two rice starches in low-molecular-weight saccharide solutions. *J. Cereal Sci.*, 28, 175-185, 1998.
170. Y. Xu, M. A. Hanna: Physical, Mechanical, and morphological Characteristics of Extruded Starch Acetate Foams. *J. Polym. Environm.*, 13, 221-230, 2005.
171. H. Liu, L. Ramsden, H. Corke: Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal cornstarch. *Carbohydr. Polym.* 34, 283-289, 1997.
172. D. Betancur-Ancona, L. Chel-Guerrero, E. Canizares-Hernandez: Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 378-382, 1997.

**Jurislav Babić, dipl. ing.**

## ŽIVOTOPIS

Jurislav Babić, rođen je 14. 3. 1978. godine u Gradačcu, Republika Bosna i Hercegovina.

Nakon završene osnovne i srednje Tehnološke škole, 1997. godine upisao je studij Prehrambene tehnologije na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku na kojem je diplomirao 2002. godine kao prvi diplomand generacije.

13. 5. 2002. godine zapošljava se na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku kao znanstveni novak. Iste godine izabran je u istraživačko zvanje mlađeg asistenta iz znanstvenog područja Biotehničke znanosti, znanstveno polje Prehrambena tehnologija, znanstvena grana Inženjerstvo na Katedri za tehnologiju ugljikohidrata.

2002./2003. godine upisuje poslijediplomski znanstveni studij Prehrambeno inženjerstvo na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku.

Od početka rada na Fakultetu sudjeluje kao istraživač na projektu "Razvoj procesa proizvodnje visokovrijednih prehrambenih proizvoda", financiranom od strane Ministarstva znanosti obrazovanja i športa Republike Hrvatske na kojem je glavni istraživač akadekinja Vlasta Piližota. Trenutno kao istraživač sudjeluje i u realizaciji VIP projekta (financiranog od Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva): "Standardizacija kvalitete i proizvodnje voćnih rakija ", na kojem je glavni istraživač prof. dr. sc. Drago Šubarić.

Aktivno sudjeluje u izvođenju nastave na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu, kako na dodiplomskom studiju, tako i na poslijediplomskom doktorskom studiju.

Objavio je dvanaest znanstvenih radova, od toga su dva rada u časopisu indeksiranom u tercijarnim publikacijama (a1), dva druge (a2) skupine te osam znanstvenih radova u zbornicima radova s međunarodnih znanstvenih skupova (a3). Sudjelovao je na 10 međunarodnih i 3 domaća znanstvena skupa.

U sklopu CEEPUS programa 2004. godine boravio je mjesec dana na Agricultural university of Wroclaw, The Faculty of Food Science (Poljska), a u lipnju 2006. godine u sklopu TEMPUS programa boravio je tri tjedna u Renn-u, Francuska na seminaru «Kvaliteta i sigurnost hrane».