

Drago Šubarić
Jurislav Babić
Đurđica AčkarUDK: 664.231
Pregledni članak
Rukopis prihvaćen za tisak: 17.3.2011.

MODIFICIRANJE ŠKROBA RADI PROŠIRENJA PRIMJENE

Sažetak

Proizvodnja i potrošnja škroba u svijetu u stalnom je porastu zahvaljujući pozitivnim učincima koji se ostvaruju dodatkom škroba ili njegovih derivata pri proizvodnji različitih proizvoda. Primjena nativnih škrobova u različitim granama industrije (prehrambena, kemijska, farmaceutska...) relativno je niska zbog određenih nedostataka koji se ogledaju u gubitku viskoznosti i svojstava ugušćivanja nakon kuhanja i skladištenja, retrogradaciji, nestabilnosti u kiselim uvjetima i/ili sinerezi itd. Da bi se ti problemi nadvladali i proširile mogućnosti primjene škroba u prehrambenoj i neprehrambenoj industriji, provode se kemijski, fizikalni i enzimski postupci modificiranja škroba te kombinacije navedenih postupaka.

Iako se u novije vrijeme sve veći broj istraživanja bavi fizikalnim postupcima modificiranja (preželatinizacija, primjena ekstruzije, ultrazvuka, uzastopni postupci izazivanja sinereze) te enzimskim postupcima (npr. „linearizacija“ amilopektina), no najčešći oblik modificiranja škroba i dalje su postupci kemijskog modificiranja – esterificiranje, eterificiranje, umrežavanje i dvostruka modifikacija.

Osim što se modificiranjem postižu željena funkcionalna svojstva škroba, dobiva se i ekonomski isplativa zamjena za hidrokoloide, omogućuje primjena škroba u proizvodnji biorazgradive ambalaže, kao nosača različitih aktivnih tvari u farmaceutskoj industriji, a novija istraživanja pokazala su da se modificiranjem utječe i na probavljivost škroba. Naime, rezistentni škrob (frakcija škroba koja se ne probavlja u tankom nego u debelom crijevu podliježe fermentaciji) pokazao se kao iznimno potencijalno sredstvo za korištenje u terapiji dijabetesa, dijareje, pretilosti te enteralnoj i parenteralnoj prehrani bolesnika.

Ključne riječi: škrob; modificiranje; rezistentni škrob; primjena u prehrambenoj industriji.

Uvod

Škrob je polisaharid izgrađen od jedinica glukoze povezanih u dva polimerna lanca: amilozu i amilopektin. Amiloza je pretežno ravnolančasti polimer u kojem su

glukoze jedinice povezane α -1,4 glikozidnom vezom. Postoje mjesta grananja, ali su vrlo rijetka, tako da amiloza zadržava svojstva ravnolančastog polimera i uvija se u strukturu dvostruke uzvojnice (BeMiller i Whistler, 1996.).

Amilopektin je, nasuprot tome, jako razgranati polimer u kojem su jedinice glukoze, osim α -1,4-vezama u strukturi ravnog lanca, vezane i α -1,6 glikozidnim vezama na mjestima grananja (BeMiller i Whistler, 1996.).

Amiloza i amilopektin radijalno se „slažu“ u škrobnu granulu, čiji oblik i veličina ovise o botaničkom podrijetlu škroba. Udio amiloze u škrobu najčešće se kreće od 20 do 30%, no postoje i škrobovi koji sadrže manje od 15% amiloze (tzv. voštani škrobovi) ili više od 40% amiloze (tzv. visokoamilozni škrobovi). U škrobnoj se granulaciji, osim amiloze i amilopektina, nalazi i vrlo mali udio lipida, vezanih na površini granule ili u komplekse s amilozom, i proteina, koji se nalaze uglavnom u sastavu enzima (BeMiller i Whistler, 2009.).

Škrob je produkt fotosinteze biljaka. Primarni proizvod fotosinteze jest glukoza, ali ona se kondenzira u netopljivi škrob kako se osmotski tlak u stanici ne bi povećao. Preko noći škrob se postupno razgrađuje i transportira u druga tkiva te se tamo izgrađuju zrnca rezervnog škroba (u amiloplastima). Tijekom klijanja sjemenke, odnosno gomolja, te tijekom zrenja voća dolazi taj se škrob razgrađuje te se nastali produkti koriste kao izvor energije i ugljika. Taj je škrob i glavni izvor ugljikohidrata i energije u ljudskoj prehrani (Eliasson, 2004.).

Škrob se industrijski proizvodi izoliranjem iz biljnih materijala – najčešće kukuruza, tapioke, pšenice, nešto manje krumpira i riže. Nativni škrob, kakav se dobije izoliranjem, ima međutim vrlo ograničenu primjenu u industriji zbog ograničenja u svojstvima – ponajprije problema sa želatinizacijom, retrogradacijom, stabilnošću tijekom miješanja pri visokim temperaturama i u kiselim uvjetima, pa se provodi modificiranje škroba fizikalnim, kemijskim ili enzimskim postupcima, odnosno njihovom kombinacijom (BeMiller i Whistler, 2009.).

U ovom radu dan je kratak pregled postupaka modificiranja škroba i svojstava modificiranih škrobova.

Fizikalni postupci modifikacije

Fizikalna modifikacija škroba može se primijeniti kao zaseban proces ili u kombinaciji s kemijskim postupcima modifikacije. Najčešće primjenjivani postupci fizikalne modifikacije jesu preželatinizacija, obrada škroba toplinom i vlagom, „bubrenje škroba“ i ekstruzija.

Preželatinizirani škrob proizvodi se sušenjem prethodno želatiniziranog škroba raspršivanjem, na valjcima ili ekstruzijom. Osnovna mu je karakteristika brza hidratacija i bubrenje u vodi već pri sobnoj temperaturi. Nedostaci su teška homogenizacija, niža konzistencija i mutnoća. Najčešće se koristi kao dodatak u instant-juhama, umacima i preljevima (Cui, 2005.; BeMiller i Whistler, 2009.).

Obrada toplinom i vlagom postupak je u kojem se škrob vlažnosti $< 35\%$ tijekom određenog vremena podvrgava temperaturama iznad temperature staklastog prijelaza (t_g), ali ispod temperature želatinizacije. T_g je temperatura pri kojoj škrobne granule, tijekom zagrijavanja u prisutnosti otapala poput vode ili glicerola, prelaze iz uredenog, staklastog stanja, u neuređeno, gumasto stanje. Posljedica procesa jest porast temperature želatinizacije i raspona želatinizacije te porast stabilnosti na djelovanje kiselina (Cui, 2005.).

Bubrenje škroba razlikuje se od obrade toplinom i vlagom po udjelu vode pri kojem se provodi zagrijavanje. Tijekom procesa bubrenja škrobne granule drže se određeno vrijeme u uvjetima suviška ($> 60\%$ w/w) ili umjerene vlažnosti (40% w/w) pri povišenim temperaturama (iznad staklastog prijelaza (t_g), ali ispod početne temperature želatinizacije (t_o)) ili povišenom tlaku (Jayakody i Hoover, 2008.).

DMK analize pokazale su da bubrenje pšeničnog škroba može započeti već pri sobnoj temperaturi, kada vlažnost prijeđe 22% ukupne mase, no tada je ono ograničeno (u smislu utjecaja na porast temperature želatinizacije) sve dok vlažnost ne prijeđe 60% mase.

Prema nekim istraživanjima, bubrenje se može provesti i pri sobnoj temperaturi, u uvjetima povišenog tlaka (600 MPa).

Bubrenje ima sljedeći utjecaj na strukturu škroba: smanjenje B-kristaličnosti škroba visokoamiloznog ječma i slatkog krumpira, povećanje stabilnosti granule, rast kristala, uvijanje neuređenih krajeva dvostrukih uzvojnica, interakcije lanaca u kristalnim i amorfnim dijelovima škrobne granule, povećanje uredenosti u amorfnom području bez povećanja kristaličnosti, stvaranje dvostrukih uzvojnica amiloza-amiloza, amiloza-amilopektin i amilopektin-amilopektin, interakcije amiloze s lipidima, poravnavanje polimernih lanaca u granulama i djelomično taljenje kristala (Jayakody i Hoover, 2008.).

Bubrenje uzrokuje porast temperature želatinizacije (t_o , t_p , t_e) te smanjuje raspon temperature želatinizacije kod svih škrobova. Međutim, utjecaj na entalpiju želatinizacije ovisi o vrsti škroba, tj. o udjelu amiloze, lokaciji amiloze i amilopektina u škrobnoj granulaciji, te distribuciji duljine lanaca amilopektina u granulaciji. Kod normalnih škrobova pšenice i kukuruza ne dolazi do promjene entalpije želatinizacije, no kod visokoamiloznih škrobova ječma i kukuruza ΔH znatno raste.

Utjecaj bubrenja na strukturu škroba izraženiji je što je temperatura bubrenja bliže t_o . Kako tijekom bubrenja ne bi došlo do želatinizacije, bubrenje se vrši pri temperaturama 5 – 15 °C nižima od t_o , iako je do bitnih promjena parametara želatinizacije došlo i bubrenjem pri temperaturama 15 – 28 °C ispod t_o . Vrijeme trajanja procesa također proporcionalno utječe na intenzitet promjena, uz najveći utjecaj na t_o , a najmanji na t_e .

Općenito, ova obrada dovodi do porasta temperature stvaranja paste, termičke stabilnosti i sniženja maksimalne viskoznosti i viskoznosti na kraju procesa hlađenja.

Ekstruzija je proces u kojem se škrob modificira kombiniranim djelovanjem visokog tlaka, topline i smicanja škroba. Škrobni polimeri cijepaju se na manje jedinice, pri čemu je promjenama podložniji amilopektin. Kristalna struktura škrobne granule, ovisno o udjelu amiloze i amilopektina te parametrima ekstruzije, djelomično se ili potpuno narušava. Rezultat je porast topljivosti škroba u vodi, ali i smanjenje apsorpcije vode. Ekstrudirani škrobovi imaju veću početnu viskoznost paste u odnosu na nativne, no ne postiže se maksimalna viskoznost nego se u temperaturnom rasponu 90 – 96 °C konzistencija naglo smanjuje. Retrogradacija je, u odnosu na neekstrudirane želatinizirane škrobove, manje izražena kod ekstrudiranih škrobova (Eliasson, 2004.; Cui, 2005.).

Kemijski postupci modifikacije

U kemijske postupke modifikacije škroba ubrajaju se esterifikacija, eterifikacija, kationizacija, oksidacija i umrežavanje te kombinacije navedenih postupaka.

Esterifikacija

Škrobni esteri nastaju zamjenom hidroksilne skupine škroba esterskom vezom. Količina supstituiranih skupina u škrobnom lancu najčešće se izražava preko stupnja supstitucije (DS), koji se definira kao broj mola supstituenta po molu anhidroglukozne jedinice. Maksimalni stupanj supstitucije iznosi 3,0 jer se na svakoj glukoznoj jedinici mogu supstituirati maksimalno tri –OH skupine (Cui, 2005.).

Za pripremu organskih i anorganskih škrobnih monoestera namijenjenih za upotrebu u prehrambenoj industriji dozvoljena je upotreba acetanhidrida, vinil-acetata, sukcinanhidrida, okt-1-enilsukcinanhidrida i natrijeva tripolifosfata (Cui, 2005.).

Temperatura želatinizacije acetaliranog škroba znatno je niža u odnosu na nativni škrob iz kojeg je proizveden. Maksimalna viskoznost nešto je viša, a hlađenjem se viskoznost acetaliranog škroba u odnosu na nativni snižava. Osim toga, acetaliranjem se smanjuje retrogradacija te se povećava kapacitet bubrenja i prozirnost paste. Međutim, škrobni acetati imaju manju stabilnost u kiselim uvjetima i tijekom miješanja pri visokim temperaturama (Babić i sur., 2009.).

Eterifikacija

Za razliku od estera škroba, škrobni eteri puno su stabilniji, čak i u uvjetima visokih pH vrijednosti. Hidroksipropilni škrob dobiva se reakcijom propilen-oksida sa škrobom u alkalnim uvjetima (Cui, 2005.).

Uvođenje hidroksipropilnih skupina u molekulu škroba smanjuje njegovu probavljivost i u sirovom i u želatiniziranom obliku, i to proporcionalno stupnju supstitucije (Cui, 2005.).

Osim toga, hidroksipropilna skupina narušava i unutarnju strukturu škroba te dovodi do sniženja temperature želatinizacije. Paste hidroksipropilnih škrobova imaju veću prozirnost, stabilniju viskoznost i smanjenu tendenciju retrogradaciji. Hidroksipropilni škrob prema Pravilniku o prehranbenim aditivima (NN81/2008) dozvoljen je za upotrebu u prehrambenoj industriji pod oznakom E 1440.

Kationizacija

Kationski škrobovi važni su derivati škroba u kojima škrob uvođenjem amonijeva kationa, amino ili imino skupine, sulfonij ili fosfonij kationa dobiva pozitivan naboj. Koriste se u industriji papira, uključujući i kartonsku ambalažu za namirnice.

Mogu se pripravljati reakcijom škroba s različitim dialkilaminoalkil-kloridima, kvarternim amonijevim solima, etileniminom, cijanamidom ili supstituiranim hidrazin ili hidrazid spojevima koji sadrže tercijarne amino ili kvarterne amonijeve skupine.

Temperatura želatinizacije kationskih škrobova smanjuje se povećanjem stupnja supstitucije (DS) te pri DS 0,07 škrobovi bubre već u hladnoj vodi. Osim toga, povećava se i topljivost škroba te stabilnost i prozirnost škrobne paste (Cui, 2005.).

Oksidacija

Oksidirani škrobovi pripravljaju se reakcijom škroba s hipokloritom, vodikovim peroksidom, perjodatom, permanganatom, dikromatom, persulfatom ili kloritom. Najveću primjenu imaju u papirnoj i tekstilnoj industriji, no u posljednje vrijeme, zahvaljujući niskoj viskoznosti, visokoj stabilnosti i prozirnosti, sve više raste njihova upotreba u prehrambenoj industriji (prehranbeni aditiv E 1404, Pravilnik o prehranbenim aditivima NN81/2008). Oksidirani škrobovi za prehrambenu industriju najčešće se pripravljaju reakcijom s natrijevim hipokloritom.

Oksidirani škrobovi bjelji su od nativnih zbog izbjeljivanja pigmenta na površini granule. Reakcija uzrokuje kidanje glikozidnih veza i oksidaciju –OH skupine u karbonilnu i karboksilnu skupinu (Cui, 2005.).

Kidanjem glikozidnih veza dolazi do depolimerizacije amiloze i amilopektina, što uzrokuje sniženje kapaciteta bubrenja i viskoznosti paste. Oksidacijom hipokloritom u manjim udjelima međutim dolazi do porasta viskoznosti paste. Karbonilne i karboksilne skupine koje se nalaze na pojedinim mjestima u glikozidnom lancu uzrok su pada temperature želatinizacije, porasta topljivosti te smanjenja termičke stabilnosti škroba, što uzrokuje posmeđivanje. Kako karboksilne i karbonilne skupine sterički ometaju udruživanje amiloznih lanaca, paste oksidiranih škrobova prozirnije su i manje sklone retrogradaciji (Cui, 2005.).

Umrežavanje

Škrob sadrži dva tipa hidroksilnih skupina: primarnu na atomu C-6 i sekundarne na 2. i 3. C atomu. Oba tipa –OH skupina mogu reagirati s multifunkcionalnim reagensima dajući umrežene škrobove. Cilj umrežavanja jest dobivanje škroba nižeg kapaciteta bubrenja da bi se ograničila želatinizacija škroba tijekom zagrijavanja (Cui, 2005.).

Smatra se da umrežavanje škroba utječe na viskoznost paste preko dva osnovna mehanizma koja imaju suprotno djelovanje. Umrežavanjem se smanjuje gubitak topljivih tvari iz granule te se učvršćuje sama granula, što uzrokuje povećanje viskoznosti. Istovremeno se ograničava bubrenje granule i smanjuje njihov volumni udio u vodenoj fazi, a to djeluje na smanjenje viskoznosti paste (Ačkar i sur., 2010.).

Umreženi škrobovi upotrebljavaju se kada je potrebna stabilna, viskoviskozna pasta pri visokoj temperaturi ili niskom pH. U preljevima za salate osiguravaju stabilnost pri niskim vrijednostima pH, a tijekom konzerviranja hrane nisku početnu viskoznost i brz prijenos topline potreban za brzu sterilizaciju (BeMiller i Whistler, 1996.). Umreženi škrobovi s niskim sadržajem amiloze upotrebljavaju se u proizvodnji kolača, keksa, grickalica i sl.

Rezistentni škrob

Dugo se smatralo da je razgradnja škroba, koji čini 25 – 50% ukupnog energetskog unosa, u tankom crijevu kod ljudi potpuna, no *in vitro* studije na životinjama i ljudima 1980-ih godina pokazale su da velik dio škroba ipak nerazgrađen odlazi u debelo crijevo, gdje se fermentacijom pomoću crijevne mikroflore prevodi u kratkolančane masne kiseline (octena, propionska, maslačna), CO₂, vodik i kod nekih pojedinaca metan, pa se prema probavljivosti škrob dijeli u 3 skupine:

1. *lako ili brzo probavljivi škrob (RDS, eng. rapidly digestible starch)*, koji se enzimskom aktivnošću razgrađuje na jedinice glukoze u roku od 20 minuta, a nalazi se u kuhanoj škrobnoj hrani u amorfnom ili disperznom obliku (npr. pire krumpir);

2. *sporo ili teško probavljivi škrob (SDS, eng. slowly digestible starch)*, koji se također potpuno razgrađuje u tankom crijevu, no mnogo sporije (od 20 min do 1 h). Ovdje ubrajamo tzv. sirovi škrob kristalne strukture (pahuljice) i retrogradirani škrob u granularnom obliku (kuhana, pa ohlađena hrana, npr. krumpir salata);

3. *rezistentni škrob (RS, eng. resistant starch)*, frakcija škroba koja se djelovanjem α -amilaze i pululunaze ne razgrađuje ni nakon 120 minuta. Popularna definicija rezistentnog škroba jest „škrob koji se ne probavlja u tankom crijevu, nego nerazgrađen prelazi u debelo crijevo u kojem podliježe fermentaciji“ (Haralampu, 2000.; Sajilata i sur., 2006.).

Brojne studije na štakorima, miševima i ljudima pokazale su da rezistentni škrob ima svojstva vlakana. Iako ne utječe na tjelesnu masu, RS povećava volumen stolice

(izmeta) (De Schrijver i sur., 1999.). Dok kemijska ispitivanja pokazuju da se rezistentni škrob ubraja u netopljiva vlakna, fiziološki učinci pokazuju svojstva topljivih vlakana (Sajilata i sur., 2006.) jer u debelom crijevu, za razliku od netopljivih vlakana, RS podliježe fermentaciji.

Produkt su fermentacije kratkolančane masne kiseline, organske kiseline s 1 do 6 ugljikovih atoma (ponajprije octena, propionska i maslačna), koje imaju pozitivan utjecaj na rad crijeva (Schwiertz i sur., 2002.; Cook i Sellin, 1998.; Cresci i sur., 1999.). Kratkolančane masne kiseline u crijevima naime potiču apsorpciju kalcija i magnezija (Lopez i sur., 2000.), te pozitivno utječu na rast crijevne mikroflore (Wang i sur., 2002.; Jenkins i Kendall, 2000.) i metabolizam žučnih soli, odnosno smanjenje žučnog kamena (Sajilata i sur., 2006.). Ujedno smanjuju i pH crijeva te tako mijenjaju mikrobnu populaciju djelujući prebiotički (Topping i sur., 2003.). Stoga se smatra da RS pomaže u prevenciji raka debeloga crijeva (Haralampu, 2000.; Champ i sur., 1998.).

Kako RS stimulira rast bakterija *Bifidobacterium*, *Lactobacillus*, *Eubacterium*, *Bacteroides*, *Enterobacter* i *Streptococcus*, ujedno inhibira rast sojeva *Escherichia coli*, *Clostridium difficile* i anaerobnih bakterija koje reduciraju sumpor i sulfat. Osim toga, potiče i obnavljanje sluznice crijeva, te tako pomaže u liječenju upalnih procesa.

Robertson i sur. (2003.) te Heacock (2004.) i Yamada (2005.) dokazali su da prehrana s povećanim udjelom RS-a već nakon 24 sata mijenja osjetljivost inzulina i metabolizam masnih kiselina, što smanjuje razinu glukoze u krvi. Za to smanjenje djelomično je odgovoran i povećan udio propionata koji, poput inzulina, stimulira glikolizu aktivirajući glikogen sintazu i smanjujući glukoneogenezu. Opskrba jetara masnim kiselinama, β-oksidacija i ketogeneza također se smanjuju pojačanim unosom RS-a (Robertson i sur., 2003.). Sve navedeno pozitivno utječe na očuvanje zdravlja, a postoje i mogućnosti primjene RS-a u dijetetičkoj terapiji dijabetesa i smanjenja žučnog kamena.

U komercijalnoj proizvodnji rezistentnog škroba (RS tip 4) kao sirovina se najčešće koristi škrob s visokim udjelom amiloze zbog svoje sklonosti retrogradaciji. Od početka 1990-ih, kada je započela komercijalna proizvodnja RS-a, patentirani su različiti postupci modifikacije, od retrogradacije škroba i enzimske hidrolize bočnih lanaca uz ekstruziju ili sušenje do fosforilacije i zagrijavanja škroba u prisutnosti anorganskih soli. Esterifikacija limunskom kiselinom, uzastopna sinereza i pirokonverzija također se koriste za dobivanje rezistentnog škroba. Cilj modifikacije jest dobiti škrob ne samo otporan na enzimsku hidrolizu nego i stabilan pri povišenoj temperaturi, pri različitim udjelima vode i tijekom skladištenja. Iako se rezistentni škrob može proizvesti i iz banane, brašna prosa, procesirane riže i prosa, škroba krumpira, tapioke, pšenice, škroba manga ili graška, najbolji prinosi ostvaruju se korištenjem kukuruznog škroba s visokim udjelom amiloze kao polazne sirovine (Haralampu, 2000.; Thompson, 2000.).

Rezistentni škrobovi dobiveni modifikacijom primjenjuju se prije svega u pekarskoj industriji za dobivanje kruha i ostalih pekarskih proizvoda kako bi im se povećao udio vlakana i smanjila energetska vrijednost. „Obična“ vlakna naime u proizvodnji mogu stvarati probleme jer vežu velike količine vode. Izvori vlakana mogu sadržavati i ulja i masti koja ograničavaju trajnost proizvoda u koje su dodani.

Rezistentni škrob veže manje vode od „običnih“ vlakana, pa se za nju ne natječe s ostalim sastojcima hrane. Time se olakšava prerada jer se smanjuje ljepljivost proizvoda. Osim toga, granule rezistentnog škroba male su, pa se on lako uklapa u matriks namirnice. Hrana proizvedena uz dodatak rezistentnog škroba može se deklarirati kao hrana s visokim udjelom vlakana. Zbog niske kalorijske vrijednosti RS se može koristiti kao sredstvo za povećanje volumena u proizvodima sa smanjenim udjelom šećera ili masti. U odnosu na proizvode s dodatkom „običnih“ vlakana proizvodi s dodatkom RS-a imaju bolji okus, izgled i teksturu.

Osim u pekarskoj industriji, RS se može koristiti i u proizvodnji majoneze, margarina, kolača, keksa, pahuljica za doručak, tjestenine, napitaka za sportaše, termoreverzibilnih gelova, gelova visoke čvrstoće, vodonepropusnih filmova, kao sredstvo za zgušnjavanje i želiranje itd.

Upotreba rezistentnog škroba može imati prednosti i u proizvodnji hrane za osobe s posebnim dijetetskim potrebama. Rezistentni škrob uzrokuje mali odgovor sekrecije inzulina, što je povoljno u prehrani dijabetičara. Isto tako pacijenti koji imaju potrebu za hranom specifične teksture (parenteralna i enteralna prehrana) često ne unose dovoljne količine vlakana. Rezistentni škrob može se koristiti kako bi se u takvim namirnicama povećao udio vlakana bez utjecaja na okus i teksturu proizvoda.

Primjena škroba u prehrambenoj industriji

Pekarski proizvodi

Pšenično brašno osnova je većine pekarskih proizvoda, no nema svojstva potrebna za pripravu zamrznutih, hlađenih proizvoda te proizvoda sa smanjenim udjelom masti i bezglutenskih proizvoda. Da bi se svojstva brašna poboljšala i prilagodila željenoj namjeni, dodaje mu se škrob. Preželatinizirani škrobovi poboljšavaju suspendiranje čestica (npr. u muffinima), smanjuju lijepljenje tijesta, olakšavaju rukovanje, povećavaju količinu vezane vode, vlažnost i mekoću proizvoda. Hidroksipropilni škrobovi produljuju trajnost proizvoda.

U proizvodnji bezglutenskih pekarskih proizvoda pšenično brašno može se zamijeniti nativnim kukuruznim, voštanim kukuruznim ili tapiokinim škrobom.

Smjese za paniranje

Škrob se u smjese za paniranje dodaje u svrhu kontrole viskoznosti i teksture, debljine sloja koji na proizvodu ostaje nakon paniranja, čvrstoće prijanjanja, izgleda, stabilnosti tijekom skladištenja. Umreženi škrobovi koriste se za povećanje

stabilnosti u ciklusima zamrzavanje – odmrzavanje, a tekstura hrane poboljšava se škrobovima s visokim udjelom amiloze.

Emulgiranje napitaka i inkapsulacija arome

Škrobovi koji imaju i hidrofilna i lipofilna svojstva danas se koriste umjesto gumiarabike u koncentriranim emulzijama arome za bezalkoholna pića te u inkapsulaciji sastojaka radi stabilizacije emulzija.

Konditorski proizvodi

Škrob se u konditorskoj industriji primjenjuje za postizanje željene konzistencije, teksture, za oblikovanje proizvoda te kao osnova omotača.

Većina konditorskih proizvoda sadrži udio suhe tvari između 68 i 72%, visok udio šećera, šećernih sirupa i poliola, koji se sa škrobom natječu za vodu. Stoga je ovdje poželjna primjena škrobova koji želatiniziraju pri nižim temperaturama (hidroksipropilni škrobovi). U poboljšanju teksture škrobovi se mogu kombinirati i s drugim hidrokoloidima, a za presvlačenje proizvoda pogodni su škrobovi s visokim udjelom amiloze i dekstrini.

Kada se koriste za oblikovanje proizvoda, škrobovi imaju dvojaku ulogu, oblikovanje proizvoda i zadržavanje vlage.

Mliječni proizvodi

U proizvodnji mliječnih proizvoda najčešće se koriste hidroksipropilni škrobovi jer su manje viskozni od acetiliranih, te nakon 24 sata mliječnom proizvodu daju višu viskoznost nakon hlađenja uz stvaranje bogate kremaste teksture.

Kada se kuha u ponomasnom mlijeku (3,5 % mliječne masti), škrob daje puno veću viskoznost nego kad se kuha u obranom mlijeku (0,5 % mliječne masti) ili vodi. Općenito se može reći da se, kada se želi postići takva konzistencija da se proizvod može izljevati, primjenjuje 1 – 3% škroba, za srednju viskoznost 3 – 4% škroba, a za gustu teksturu, kada se proizvod grabi žlicom, 4 – 6%.

Umaci, preljevi, juhe

U tzv. „vlažnim“ proizvodima koji se čuvaju u hladnjaku najbolje je koristiti hidroksipropilne škrobove jer s mliječnim proteinima daju kremastu viskoznost umacima na bazi vrhnja.

Odabir škroba za primjenu u praškastim proizvodima ovisi o specifičnim zahtjevima proizvoda i njihovoj namjeni. Ključan čimbenik bit će otapanje proizvoda u vodi, pa se preporučuje upotreba preželatiniziranih škrobova. Kod njih se međutim javlja problem stvaranja grudica, osobito u vrućoj vodi, koji se rješava kontroliranom aglomeracijom škroba prilikom proizvodnje. Veliku primjenu imaju i hidroksipro-

pilni škrobovi, a u namirnicama namijenjenima za pripremu u mikrovalnoj pećnici, kod kojih miješanje tijekom kuhanja nije moguće, koriste se tzv. instant-škrobovi.

U majonezama i preljevima za salatu najčešće se koriste umreženi škrobovi jer je pritom osnovna funkcija škroba ugušćivanje i stabilizacija. Osim toga škrobovi moraju biti stabilni pri niskom pH, povišenoj temperaturi, miješanju.

Zaključak

Škrob čini 25 – 50% ukupnog energetskog unosa hranom kod ljudi. Povećanjem standarda života taj se udio smanjuje, tako da se najviše škrobne hrane konzumira u siromašnim dijelovima Zemlje. To je polisaharid koji ljudski enzimi potpuno razgrađuju, ali se ipak ne probavlja sasvim.

Osim kao sastojak namirnica u kojima je prirodno prisutan (krumpir, kukuruz, riža, brašno – kruh itd.), škrob se danas koristi i kao samostalna sirovina, kao dodatak brojnim proizvodima u kojima ima najrazličitije funkcije – od ugušćivanja preko zamjene za masti do nosača arome. Kako bi se poboljšala svojstva škroba i što više proširila njegova primjena, primjenjuju se različiti postupci modifikacije. Modificirani škrobovi općenito su stabilniji od nativnih, te imaju svojstva specifična za određenu namjenu.

Posebno aktualna frakcija škroba danas je tzv. rezistentni škrob koji se ne probavlja u tankom crijevu nego nepromijenjen prelazi u debelo crijevo, gdje podliježe fermentaciji. Zbog svojstava vlakana koja posjeduje i povoljnog utjecaja na zdravlje ljudi, razvijeni su brojni postupci proizvodnje rezistentnog škroba, koji se danas može kupiti kao dijetetski preparat, a nalazi svoju primjenu i u brojnim proizvodima u kojima ima svojstva vlakana, bez utjecaja na aromu i teksturu namirnice.

Literatura

- Ačkar, Đ.; Babić, J.; Šubarić, D.; Kopjar, M.; Miličević, B.: Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin. *Carbohydrate Polymers* 81:76-82, 2010.
- Babić, J.; Šubarić, D.; Nedić Tiban N.; Kopjar, M.: Acetylation and characterization of corn starch. *Journal of Food Science and Technology*, 46(5):423-426, 2009.
- BeMiller, J. N.; Whistler, R. L.: Carbohydrates. U: *Food Chemistry*. O. R. Fennema (ur.), MarcelDekker, Inc. New York, 191-204, 1996.
- BeMiller, J. N.; Whistler, R. L.: *Starch: Chemistry & Technology*, 3rd Ed. Academic Press, SAD, Kanada, UK, 2009.
- Champ, M., i sur.: Small-intestinal digestion of partially resistant cornstarch in healthy subjects. *American Journal of Clinical Nutrition*, 68: 705-710, 1998.
- Cook, S. I.; Sellin, J. H.: Review article: short chain fatty acids in health and disease. *Aliment Pharmacology & Therapeutics*, 12: 499-507, 1998.

- Cresci, A.; Orpianesi, C.; Silvi, S.; Mastrandrea, V., i Dolara P.: The effect of sucrose or starch-based diet on short chain fatty acids and faecal microflora in rats. *Journal of applied microbiology*, 86: 245-250, 1999.
- Cui, S. W.: *Food Carbohydrates*. CRC Press, Boca Raton, SAD, 2005.
- De Schrijver, R.; Vanhoof, K.; Vande Ginste, J.: Nutrient utilization in rats and pigs fed enzyme resistant starch. *Nutrition Research*, 19 (9): 1349-1361, 1999.
- Eliasson, A.-C.: Starch in Food. Woodhead Publishing Ltd., Eng 2004.
- Haralampu, S. G.: Resistant starch – a review of the physical properties and biological impact of RS3. *Carbohydrate Polymers* 41:285-292, 2000.
- Heacock, P. M.; Hertzler, S. R.; Wolf, B.: The glycemic, insulinemic, and breath hydrogen responses in humans to a food starch esterified by 1-octenyl succinic anhydride. *Nutrition Research* 24: 581-592, 2004.
- Jayakody, L.; Hoover, R.: Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins - a review. *Carbohydrate Polymers* 74:691-703, 2008.
- Jenkins, D. J. A., i Kendall, C. W. C.: Resistant starches. *Current opinion in Gastroenterology*, 16: 178-183, 2000.
- Lopez, H. W.; Coudray C.; Bellanger, J.; Levrat-Verny, M. A.; Demigne, C.; Rayssiguier, Y., i Remesy C.: Resistant starch improves mineral assimilation in rats adapted to a wheat bran diet. *Nutrition Research*, Vol. 20 (1): 141-155, 2000.
- Pravilnik o prehranbenim aditivima (NN81/2008).
- Robertson, M. D.; Currie, J. M.; Morgan, L. M.; Jewell, D. P., i Frayn K. N.: Prior short-term consumption of resistant starch enhances postprandial insulin sensitivity in healthy subjects. *Diabetologia*, 46: 659-665, 2003.
- Sajilata, M. G.; Singhal, R. S.; Kulkarni, P. R.: Resistant starch – A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 5:1-17, 2006.
- Schwartz, A.; Lehmann, U.; Jacobasch, G.; Blaut, M.: Influence of resistant starch on the SCFA production and cell counts of butyrate-producing Eubacterium spp. in the human intestine. *Journal of Applied Microbiology*, 93: 157-162, 2002.
- Thompson, D. B.: Strategies for the manufacture of resistant starch. *Trends in Food Science and Technology* 11:245-253, 2000.
- Topping, D. L.; Fukushima, M., i Bird, A. R.: Resistant starch as a prebiotic and synbiotic: state of art. *Proceedings of the Nutrition Society*, 62: 171-176, 2003.
- Wang, X.; Brown, I. L.; Khaled, D.; Mahoney, M. C.; Evans, A. J., i Conway P. L.: Manipulation of colonic bacteria and volatile fatty acid production by dietary high amylose maize (amylomaize) starch granules, *Journal of Applied Microbiology*, 93: 390-397, 2002.
- Yamada, Y. i sur.: Effect of bread containing resistant starch on postprandial blood glucose levels in humans. *Bioscience, Biotechnology, Biochemistry*, 69 (3): 559-566, 2005.

Starch Modification for Extended Utilisation

Summary

Production and consumption of starch worldwide is extensively growing due to positive effects achieved by addition of starch or its modificates during production of different products. Application of native starch in numerous industries (food, pharmaceutical, chemical industry...) is relatively low, due to its limitations, such as loss of viscosity and gelation properties after cooking and storage, retrogradation, instability at acid conditions and/or syneresis etc. To overcome these problems and extend starch application in food and non-food industries, chemical, physical and enzyme modifications (or their combinations) are conducted.

Although researches in the fields of physical (pregelatinisation, extrusion and ultrasound application, syneresis) and enzyme modifications (eg. linearization of amylopectin) is extensively growing, chemical modification – esterification, etherification, cross-linking and dual modification is still most used type of starch modification.

In addition to improvement of desired functional properties, modification results in the value-added product, which is cost-effective alternative for hydrocolloids, such as gums and mucilage. Moreover, it enables starch application in production of biodegradable packaging, as carrier for different active compounds in pharmaceutical industry, and recent researches show that modification can influence starch digestibility.

Namely, resistant starch (starch fraction that escapes digestion in the small intestine and undergoes fermentation in large bowel) is great potential aid in therapy of diabetes, diarrhoea, obesity and enteral and parenteral nutrition.

Keywords: starch, modification; resistant starch; food industry application.

Prof. dr. sc. Drago Šubarić
Prehrambeno-tehnološki fakultet
F. Kuhača 20, 31000 Osijek
dsubaric@ptfos.hr

Doc. dr. sc. Jurislav Babić
Prehrambeno-tehnološki fakultet
F. Kuhača 20, 31000 Osijek
jbabic@ptfos.hr

Đurđica Ačkar, dipl. ing.
Prehrambeno-tehnološki fakultet
F. Kuhača 20, 31000 Osijek
dackar@ptfos.hr