

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Damir Vuković

**TERMOFIZIKALNA SVOJSTVA KUKURUZNOG ŠKROBA
MODIFICIRANOG PLINSKOM PLAZMOM TE NATRIJ SULFATOM I
NATRIJ TRIPOLIFOSFATOM**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda

Tema rada je prihvaćena na IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 25. rujna 2017.

Mentor: prof. dr. sc. *Jurislav Babić*

Termofizikalna svojstva kukuruznog škroba modificiranog plinskom plazmom te natrij sulfatom i natrij tripolifosfatom

Damir Vuković, 381-DI

Sažetak: Cilj ovoga rada bio je modificirati škrob kukuruza plinskom plazmom te natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom, pojedinačno i u kombinaciji. Istraživan je i utjecaj različitog vremenskog tretmana plinskom plazmom (10 i 30 minuta) na reološka svojstva modificiranih škrobova kao što su temperatura želatinizacije, viskoznost škrobnih pasti pri različitim temperaturama te vrijednosti kidanja i „setback“. Temperatura želatinizacije snizila se kod svih uzoraka modificiranih škrobova, s najznačajnijim sniženjem kod kontrolnog uzorka dodatno sušenog na 120 °C 2 sata. Viskoznost vrha porasla je kod svih uzoraka, a najviše kod kontrolnog uzorka sušenog 120 °C 2 sata. Isti uzorak imao je najznačajniju promjenu viskoznosti nakon hlađenja u odnosu na nativni škrob. Povećane su vrijednosti kidanja, odnosno modificirani škrobovi su imali manje stabilne paste pri visokim temperaturama. Najveću vrijednost kidanja imao je kontrolni uzorak sušen na 120 °C 2 sata. Svi uzorci su imali veću „setback“ vrijednost od nativnog škroba.

Ključne riječi: škrob, termofizikalna svojstva, hladna plazma, kemijska modifikacija

Rad sadrži: 44 stranice
26 slika
0 tablica
0 priloga
49 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 28. rujna 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technology
Subdepartment of Carbohydrate Technologies
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program of Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of Carbohydrates and Confectionary products
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IX. held on September 25, 2017.
Mentor: *Jurislav Babić*, PhD, prof.

Thermophysical properties of corn starch modified with gas plasma, sodium sulphate and sodium tripolyphosphate

Damir Vuković, 381-DI/2015.

Summary: The aim of this research was to modify corn starch with gas plasma, sodium sulphate and sodium tripolyphosphate separately and in combination. Influence of different time treatment with gas plasma (10 and 30 minutes) on rheological properties of modified starches such as gelatinization temperature, viscosity of starch pastes at different temperatures, breakdown and setback values was examined. The gelatinization temperature decreased in all samples of modified starch, with the most significant reduction in the control sample additionally dried at 120 °C for 2 hours. The peak viscosity increased in all samples, with most pronounced effect at the control sample dried at 120 °C for 2 hours. The same sample had the most significant change in viscosity after cooling compared to native starch. Breakdown values increased and modified starches had less stable pastes at high temperatures compared to the native. The highest breakdown value had a control sample dried at 120 °C for 2 hours. All samples had a higher "setback" value than native starch.

Key words: starch, thermophysical properties, cold plasma, chemical modification

Thesis contains: 44 pages
26 figures
0 tables
0 supplements
49 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--------------------------------------------------|--------------|
| 1. <i>Đurđica Ačkar</i> , PhD, associate prof. | chair person |
| 2. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, prof. | supervisor |
| 3. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assistant prof. | member |
| 4. <i>Borislav Miličević</i> , PhD, prof. | stand-in |

Defense date: September 28, 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Ovaj diplomski rad posvećujem obitelji i prijateljima. Hvala Vam što se bili uz mene tijekom ovog lijepog iskustva, a najviše Vam hvala što ste bili uz mene kada život okrene i onu manje lijepu stranu.

Vi ste bili moja motivacija u teškim trenucima i pružali mi nadu, kada je bilo pitanje što donosi sutra i da li sutra uopće postoji.

Zbog Vas jesam i zbog Vas ću biti sretan čovjek, koji živi svaki dan kao da je posljednji. Stoga: „Hvala majko, hvala oče, hvala braćo i hvala prijatelji“.

Također, veliko hvala svima koji su mi pomogli pri izradi ovog diplomskog rada svojim savjetima i preporukama, a posebno mentoru prof. dr. sc. Jurislavu Babiću.

Ovaj rad je izrađen u okviru projekta „Primjena plinske plazme i ultrazvuka u postupcima modifikacije škroba“, financiranog od strane Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. ŠKROB.....	4
2.1.1. Škrobna granula	6
2.1.2. Amiloza	7
2.1.3. Amilopektin.....	8
2.1.4. Želatinizacija i retrogradacija škroba.....	9
2.2. REOLOŠKA SVOJSTVA ŠKROBA	12
2.3. MODIFICIRANI ŠKROBOVI.....	14
2.3.1. Umreženi škrobovi	15
2.3.2. Proizvodnja škrobnih fosfata	17
2.4. PLINSKA PLAZMA.....	17
2.4.1. Uređaj za tretiranje hladnom plazmom	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. ZADATAK.....	23
3.2. MATERIJALI I METODE	23
3.2.1. Materijali.....	23
3.2.2. Metode	23
3.2.2.1 Priprema umreženog škroba.....	23
3.2.2.2 Određivanje reoloških svojstava Brabenderovim Mikro visko-amilografom	25
3.2.2.3 Statistička obrada podataka	27
4. REZULTATI	28
5. RASPRAVA.....	33
6. ZAKLJUČCI	37
7. LITERATURA	40

1. UVOD

Škrob je u prehrambenoj industriji od velikog značaja te se isti najčešće koristi kao sredstvo za ugušćivanje, stabiliziranje, želiranje, vezanje arome i dr. U prirodi je prisutan u obliku škrobnih granula (zrnaca) koje su karakteristične za pojedine biljne vrste, a razlikuju se po veličini i obliku s obzirom na njihovo botaničko porijeklo (Babić, 2011).

Nativni škrob zbog pojedinih svojstava koja posjeduje, kao što su retrogradacija, nestabilnost u kiselim uvjetima, termička labilnost pri visokim temperaturama i problemi sa želatinizacijom, ima ograničenu primjenu u prehrambenoj industriji.

Provođenjem različitih postupaka modifikacije primjenom kemijskih, fizikalnih i enzimskih postupaka ili njihovom kombinacijom moguće je proizvesti modificirane škrobove koji se odlikuju boljim svojstvima od nativnog škroba i imaju širi spektar primjene u industriji. Još jedan mogući način modifikacije škroba uključuje dodatak različitih tvari kao što su hidrokoloidi, šećeri, lipidi i proteini, pri čemu dolazi do međudjelovanja navedenih tvari sa škrobom što rezultira poboljšanjem pojedinih svojstava (Ačkar, 2010; Babić, 2011).

Umrežavanje škroba je jedan od kemijskih načina modifikacije škroba gdje se dobivaju umreženi škrobovi koji imaju bolja svojstva u odnosu na native škrobove (stabilnost pri niskom pH, veća stabilnost na visokim temperaturama...) te širu primjenu u prehrambenoj industriji.

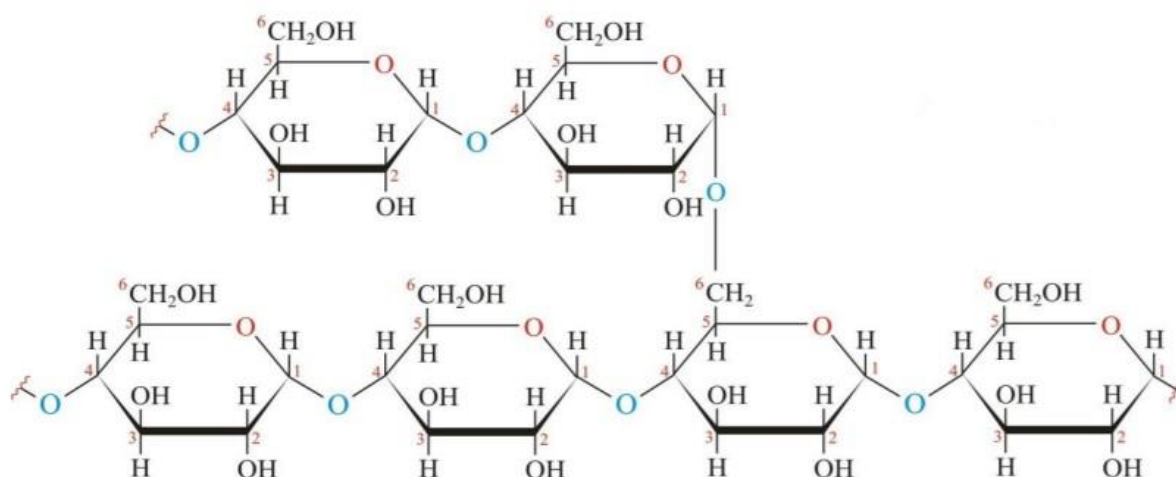
Modifikacija škroba plinskom plazmom je netermička fizikalna metoda kojom je moguće izmijeniti određena svojstva nativnog škroba.

Cilj rada bio je modificirati kukuruzni škrob kemijskom modifikacijom pomoću natrijevog sulfata i natrijevog tripolifosfata, te plinskom plazmom, pojedinačno i u kombinaciji. Istraživan je i utjecaj različitog vremenskog tretmana plinskom plazmom (10 i 30 minuta) na reološka svojstva modificiranih škrobova.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ŠKROB

Škrob je ugljikohidrat čiju građu čine ugljik, vodik i kisik u omjeru 6:10:5, što daje opću formulu $(C_6H_{10}O_5)_n$ (**Slika 1**). Nastaje tijekom procesa fotosinteze u zelenim dijelovima biljke, uz prisutnost svjetlosti. Iako je glukoza primarni proizvod procesa fotosinteze, ona se kondenzira u netopljivi škrob da ne bi došlo do povećanja osmotskog tlaka (Šubarić i sur., 2011). Tijekom zrenja voća i klijanja sjemenke dolazi do razgradnje škroba pri čemu se produkti razgradnje koriste kao izvor ugljika i energije te je ujedno taj škrob glavni izvor ugljikohidrata u prehrani ljudi (Eliasson, 2004).



Slika 1 Kemijska struktura škroba (Chaplin, 2007)

Škrob je bijeli prah koji se sastoji od sitnih zrnaca, netopiv u hladnoj vodi, neutralan i bez mirisa.

Osnovne sirovine za proizvodnju škroba koje se koriste u industriji su: pšenica, raž, kukuruz, krumpir i tapioka (Tester, 2004).

Nativni škrob koji se dobije izoliranjem ima ograničenu primjenu u industriji zbog svojstava kao što su retrogradacija, stabilnost tijekom miješanja na visokim temperaturama i želatinizacija te se zbog navedenog provodi modifikacija fizikalnim, kemijskim i enzimskim postupcima (BeMiller i Whistler, 2009).

U prehrambenoj industriji različiti oblici škroba se koriste za želiranje, stabiliziranje pjene, zgušnjavanje, zadržavanje vlage, konzerviranje, stvaranje filma i postizanja određene teksture (Denyer i sur., 2001; Wischmann i sur., 2002).

Škrob se u prirodi javlja u obliku granula (zrnaca) koje su karakteristične po veličini (od 1 do 100 μm) i obliku (okrugli, ovalni, poligonalni) prema čemu se može utvrditi botaničko porijeklo (Parker i Ring, 2001).

Granule škroba građene su od dva polisaharida: amiloze i amilopektina, kojima je osnovna gradivna jedinica α -D-glukoza (BeMiller i Whistler, 2009).

Amiloza je linearni polisaharid u kojem su molekule α -D-glukoze međusobno povezane α -1 \rightarrow 4 vezama dok je amilopektin razgranata molekula koja osim α -1 \rightarrow 4 veza sadrži i α -1 \rightarrow 6 veze (van Beynum i Roles, 1985).

S obzirom na udio amiloze i amilopektina škrobovi se dijele na:

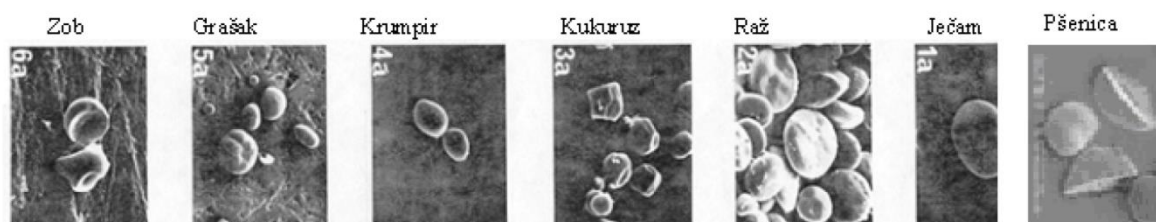
- voštane škrobove (sadrže manje od 15 % amiloze),
- normalne škrobove (sadrže 20 – 35 % amiloze),
- visoko-amilozne škrobove (sadrže preko 40 % amiloze) (Tester i sur., 2004).

Molekule škroba imaju kompaktnu strukturu škrobnih granula koja nije topiva u vodi (Sajilata i sur., 2006).

2.1.1. Škrobna granula

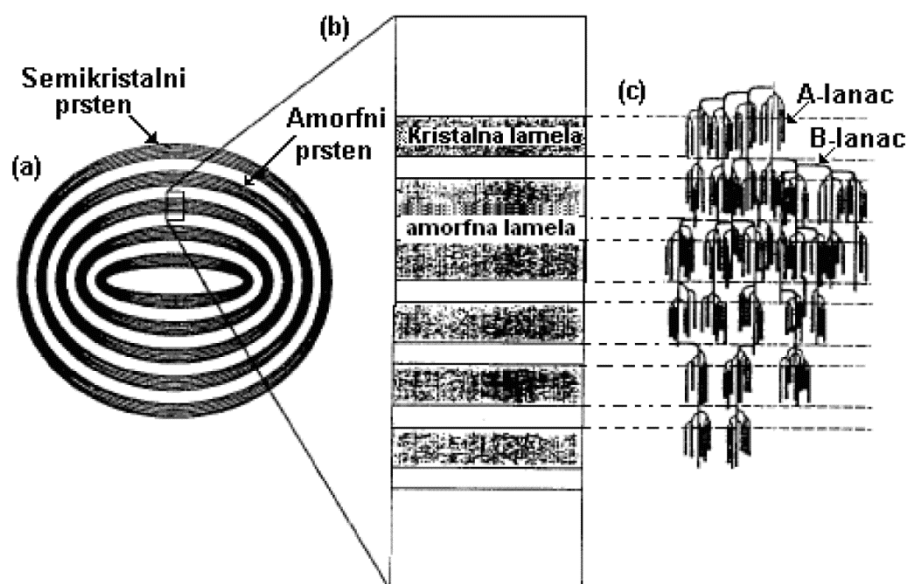
Škrobnu granulu čine dvije komponente: amiloza (20-30 %) i amilopektin (70-80 %) koje se sastoje od α -D-glukoze (Bornet, 1993; Hussain i Singh, 2013). Škrob se u prirodi javlja u obliku granula koje su karakteristične po obliku i veličini. Veličina škrobnih granula je između 1 - 100 μ m, pa se sukladno tome u jednom gramu škroba nalazi oko 10^9 granula, pri čemu jedna granula sadrži oko 10^{13} molekula glukoze (Singh i sur., 2003; Whistler i sur., 1984).

Morfologija škrobne granule ovisi o fiziologiji biljke, biokemiji organele, kloroplasta ili amiloplasta. Sukladno tome različiti dijelovi biljke mogu sintetizirati morfološki različite škrobne granule (**Slika 2**) (Singh i sur., 2003; Whistler i sur., 1984).



Slika 2 Škrobovi različitih biljaka promatrani pomoću „scanning“ elektronskog mikroskopa (Ačkar, 2010)

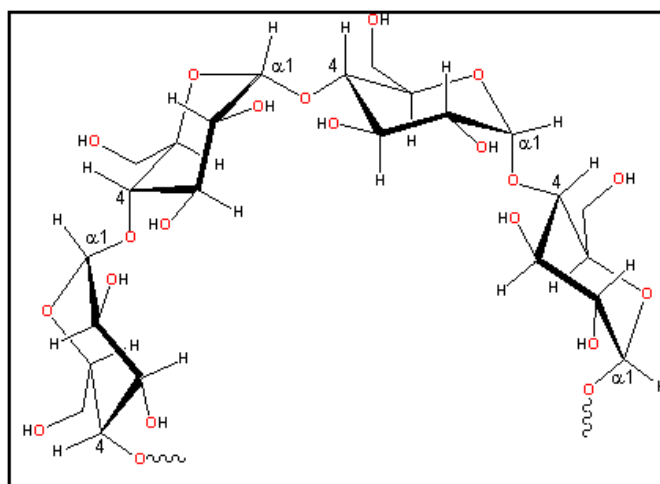
Amiloza i amilopektin povezani su radijalno u škrobnu granulu. U škrobnoj granuli nalaze se tzv. prsteni rasta (**Slika 3**) koji nastaju izmjenjivanjem amorfnih i kristalnih područja. U sastavu škrobne granule, osim škroba nalaze se: proteini, fosfor i lipidi. Od neškrobnih sastojaka škrobne granule najvažniji su lipidi čiji se udio kreće 5 do 10 g/kg.



Slika 3 Shematski prikaz strukture škrobne granule; (a), koncentrični prstenovi koji izgrađuju škrobnu granulu, svaki prsten sadrži kristalne i amorfne lamele; (b), amorfne i kristalne lamele; (c), položaj lanaca molekule amilopektina u granuli (Ačkar, 2010)

2.1.2. Amiloza

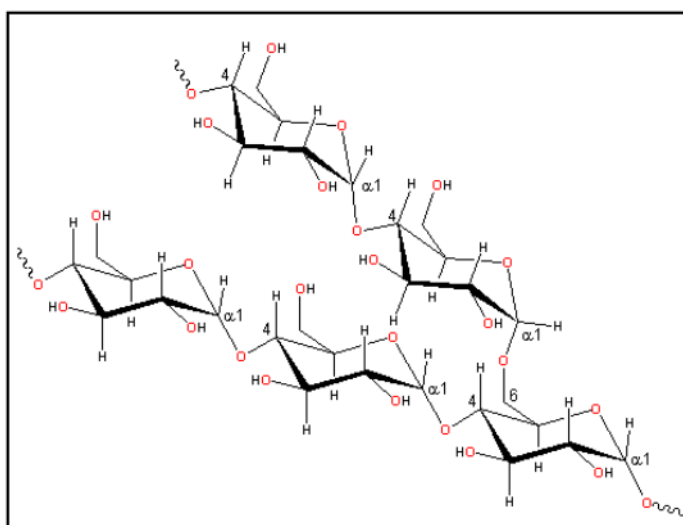
Amiloza (**Slika 4**) je uglavnom ravnolančana molekula kod koje su jedinice α -D-glukoze međusobno povezane α -1 \rightarrow 4 glikozidnom vezom. Iako se u amilozi nalaze mjesta grananja, vrlo su rijetka, tako da amiloza zadržava svojstva ravnolančastog polimera koji se uvija u strukturu dvostruke uzvojnice. Molekula amiloze u prosjeku sadrži 9 - 20 bočnih lanaca kojima stupanj polimerizacije iznosi između 4 - 100, a svi bočni lanci vezani su na glavni α -1 \rightarrow 6 glikozidnom vezom. Molekulska masa proporcionalna je stupnju grananja. Aksijalno-ekvatorijalni smještaj α -1 \rightarrow 4 veze uvija lanac u oblik desne uzvojnice (Fennema, 2008). S unutrašnje strane zavojnice nalaze se vodikovi atomi koji su lipofilni, dok su na vanjskom dijelu lanca stacionirane hidroksilne skupine. Zahvaljujući lipofilnoj unutrašnjosti zavojnice, amiloza i amilopektin formiraju komplekse s jodom npr. (I^{-3}). Amiloza-jod kompleks služi za određivanje škroba i određivanje količine amiloze u škrobu te je plave boje (Walter, 1998). Otopljene molekule amiloze kod visokih koncentracija stvaraju gel, dok su pri nižim koncentracijama sklone kristalizaciji (retrogradaciji).



Slika 4 Amiloza (Chaplin, 2007)

2.1.3. Amilopektin

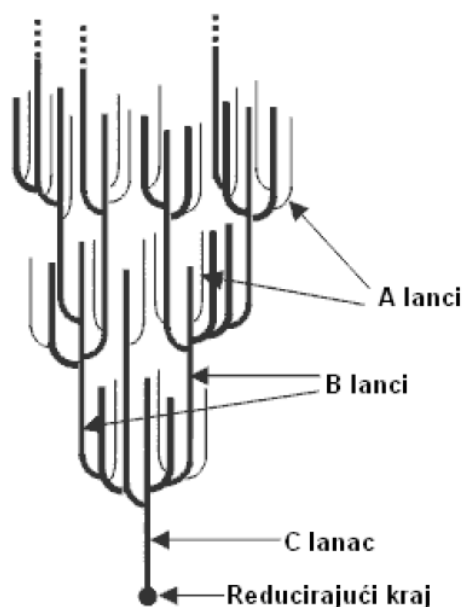
Amilopektin (Slika 5) je u odnosu na amilozu jako razgranat polimer kod kojega su jedinice glukoze vezane α -1 \rightarrow 4 vezom u strukturu ravnog lanca, dok su α -1 \rightarrow 6 vezom vezani na mjestima grananja (Fennema, 2008). Molekularna masa amilopektina iznosi $10^7 - 10^9$, što ga čini jednom od najvećih molekula u prirodi (Chamberlain i Rao, 1999). Molekula amilopektina sastoji se od 20 – 25 jedinica α -D-glukoze.



Slika 5 Amilopektin (Chaplin, 2007)

U amilopektinu postoje tri vrste lanaca (**Slika 6**):

- A – lanci, ravnolančani su i molekule glukoze su povezane α -1-4 vezama (SP 19 – 28)
- B – lanci, čine ga jedan ili više A-lanaca, a glukoze molekule povezane su međusobno α -1-4 i α -1-6 vezama. Većina B-lanaca proteže se kroz dva ili tri grozda (SP 29-31)
- C – lanci, sadrže reducirajući kraj molekule (SP 25 – 27) (Sajilata i sur., 2006).



Slika 6 Tipovi lanaca kod molekule amilopektina (Šubarić i sur., 2011)

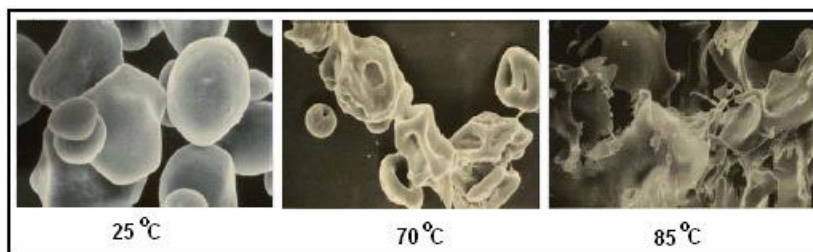
2.1.4. Želatinizacija i retrogradacija škroba

Škrobna granula je heterogena kemijski i fizikalno; fizikalno, jer sadrži kristalnu i amorfnu strukturu, a kemijski jer u svom sastavu ima amilozu i amilopektin. Heterogena struktura škrobne granule odgovorna je da se svi procesi vezani s vodom unutar granule ne mogu promatrati homogeno. U vodenoj suspenziji ponašanje škrobne granule ovisi o: gustoći, omjeru amiloze i amilopektina i kristalnoj strukturi (Sasaki i sur., 2000).

Škrob koji se primjenjuje u industrijske svrhe u većini slučajeva mora se otopiti (Waigh i sur., 2000). Proces otapanja škroba naziva se želatinizacija i jedno je od najvažnijih fizikalnih svojstava škroba. Želatinizacija se provodi na način da se škrobna suspenzija zagrijava u vodi i

time dolazi do narušavanja kristalne strukture unutar granule škroba. Sve to za posljedicu ima stvaranje ireverzibilnih promjena kao što su: otapanje granule, povećanje viskoznosti, stvaranje gela, nestanak optičke aktivnosti i povećanje probavljivosti škroba (Singh i sur., 2003).

Želatinizacija škroba je složen proces koji se provodi u nekoliko faza (**Slika 7**). Prilikom početka zagrijavanja škrobne suspenzije dolazi do reverzibilne hidratacije u amorfnim dijelovima koji imaju staklastu strukturu i gdje su prisutne slabe vodikove veze. Dodatnim zagrijavanjem dolazi do dodatnog narušavanja strukture i škrobna granula se dodatno puni vodom te bubri. Ovo je faza kod koje dolazi do kidanja međumolekularnih vodikovih veza između škrobnih molekula te dolazi do stvaranja vodikovih mostova između molekula škroba i molekula vode. Ako se proces zagrijavanja nastavi, te granule i dalje primaju vodu, dolazi do njihove nagle ekspanzije. Miješanjem dolazi do raskidanja veza i u kristalnom području, te dolazi do potpune razgradnje granule i otapanja (Rao i Tattiyakul, 1999).

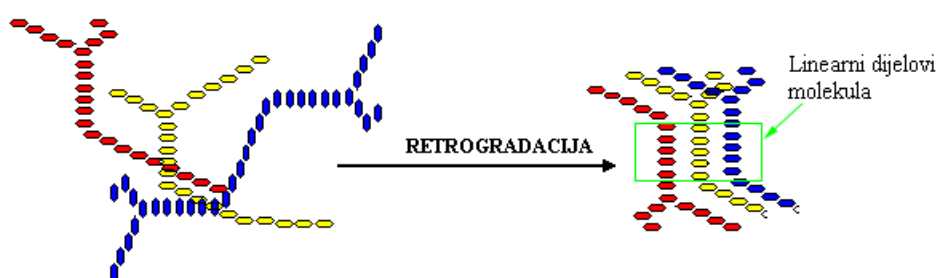


Slika 7 Promjene tijekom zagrijavanja suspenzije kukuruznog škroba u vodi (Babić, 2007)

Kod procesa želatinizacije karakteristično je da se odvija u određenom temperaturnom intervalu, a taj interval ovisi o količini vode i vrsti škroba. Škrobovi s udjelom amiloze iznad 50 % želatiniziraju pri visokim temperaturama, daju pastu povećane viskoznosti, ali imaju veću podložnost retrogradaciji. Otapanjem granula škroba povećava se viskoznost, te nastaje pasta. Pasta je sustav otopljene amiloze, amilopektina i netopljivih dijelova granula. Potpuno otapanje svih dijelova moguće je postići pri visokim temperaturama uz snažno miješanje te uz dovoljnu količinu vode. Postupnim hlađenjem paste dodatno se povećava viskoznost te uz veće koncentracije škroba nastaje gel (Denyer i sur., 2001).

Do procesa retrogradacije škroba dolazi hlađenjem želatiniziranog škroba prilikom kojeg molekule rekristaliziraju (**Slika 8**). Retrogradacija je fizička promjena u škrobu kojom

amilopektin i amiloza prelaze iz nabubrenog gel stanja u kristalno stajanje (Krog i sur., 1989). Prilikom stajanja i hlađenja sustav spontano prelazi u stanje s nižim sadržajem energije. Dolazi do vezanja susjednih polimera pomoću vodikovih mostova što sa sobom nosi smanjenje topljivosti. To konkretno za škrob znači prelazak iz amornog, otopljenog i disperznog stanja u netopljivo kristalično stanje (Parker i Ring, 2001). Molekule amilopektina se međusobno povezuju kratkim vanjskim lancima, dok se molekule amiloze povezuju u dvostruku uzvojnici (Singh i sur., 2003). Molekule amiloze su daleko podložnije retrogradaciji, za razliku od molekula amilopektina. Jedan od razloga slabije retrogradacije amilopektina je upravo njegova razgranata struktura.



Slika 8 Proces retrogradacije molekula škroba (Šubarić i sur., 2011)

Na proces retrogradacije utječu: priroda škroba, koncentracija škroba, uvjeti skladištenja, temperatura želatinizacije, pH (najizraženija pri pH 5 – 7), prisutnost ostalih tvari (Walter, 1998). Retrogradaciji dodatno pogoduju snižena temperatura i povećan udio škroba, dok je povećana koncentracija soli usporava.

Učinci retrogradacije škroba: porast viskoznosti, povećanje mutnoće, taloženje netopljivih škrobnih dijelova, nastanak gela i izlučivanje vode (sinereza). Retrogradacija u prehrambenim proizvodima ima značajan utjecaj na organoleptiku proizvoda. Može uzrokovati starenje kruha, taloženje u juhama i umacima, smanjenje viskoznosti. Moguće je produljiti trajnost pekarskih proizvoda dodatkom različitih polarnih lipida (Eliasson, 2004).

2.2. REOLOŠKA SVOJSTVA ŠKROBA

Reologija je grana znanosti koja proučava deformacije i tečenje tekućih i krutih tvari (Lovrić, 2003). Pojam deformacije podrazumijeva primjenu sile, što za posljedicu ima promjenu oblika i dimenzija tijela podložnog deformaciji, dok tečenje podrazumijeva kontinuiranu promjenu deformacije s vremenom. Reološka svojstva škroba obuhvaćaju promjenu viskoznosti škrobnih suspenzija i škrobnih pasti. Najčešći uređaji koji se koriste za određivanje reoloških svojstava škroba su Brabenderov amilograf (**Slika 9**) i Rapid Visco-Analyzer (Deffenbaugh i Walker, 1989).



Slika 9 Brabenderov Microvisco-Analyzer

Postupak uključuje zagrijavanje škrobne suspenzije određene koncentracije brzinom 1,5 °C/min do 92 ili 95 °C, održavanje škrobne paste pri 92 ili 95 °C u vremenu od 10 do 60 min, hlađenje škrobne paste na temperaturu od 50 °C brzinom 1,5 °C/min i održavanje škrobne paste na toj temperaturi određeno vrijeme (Deffenbaugh i Walker, 1989).

Rezultat mjerenja pomoću Brabenderovog amilografa je krivulja (**Slika 10**) iz koje se određuje:

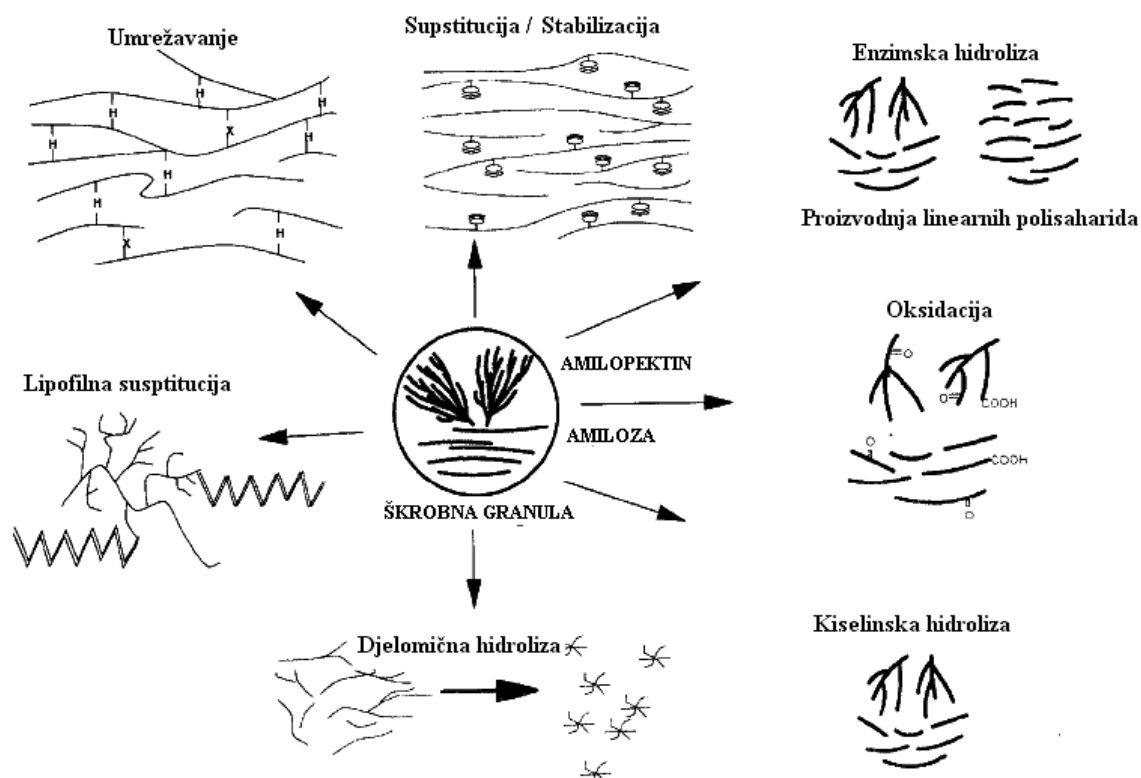
- 1) Početna temperatura želatinizacije škroba (°C),
- 2) Viskoznost vrha – označava maksimalnu vrijednost viskoznosti nastale želatinizacijom škroba, te se izražava u Brabenderovim jedinicama (BU),
- 3) Viskoznost škrobne paste pri 92 °C, vrijednost se izražava u (BU),
- 4) Viskoznost škrobne paste nakon nekoliko minuta miješanja na 92 °C,
- 5) Viskoznost škrobne paste pri 50 °C,
- 6) Viskoznost škrobne paste nakon nakon nekoliko minuta miješanja na 50 °C – označava stabilnost škrobne paste.



Slika 10 Krivulja promjene viskoznosti tijekom želatinizacije suspenzije škroba, mjerene pomoću Brabender-ovog Viskoamilografa (Ačkar, 2010)

2.3. MODIFICIRANI ŠKROBOVI

Nativni škrob je ekonomičan i lako dostupan, ali njegova funkcionalna svojstva predstavljaju prepreku za većinu zahtjeva koje industrije postavljaju (BeMiller i Whistler, 2009). Neka od ograničenja nativnog škroba su: retrogradacija, nestabilnost u kiseloj sredini, termička degradacija, problemi sa želatinizacijom, sinereza i dr. Upravo zbog svih tih razloga provode se modifikacije škroba fizikalnim, kemijskim, enzimskim ili pak kombinacijom ovih postupaka (**Slika 11**). Najčešće sirovine za proizvodnju modificiranog škroba su škrobovi kukuruza, tapioke i krumpira. Modificirani škrob sadrži promijenjenu kemijsku strukturu D-glukoznih jedinica unutar molekule. Oko 90 % proizvedenog nativnog škroba prerađuje se u razne hidrolizate i modifikate jednim ili više navedenih načina modifikacije škroba (Šubarić i sur., 2005).



Slika 11 Modifikacije škroba (Babić, 2007)

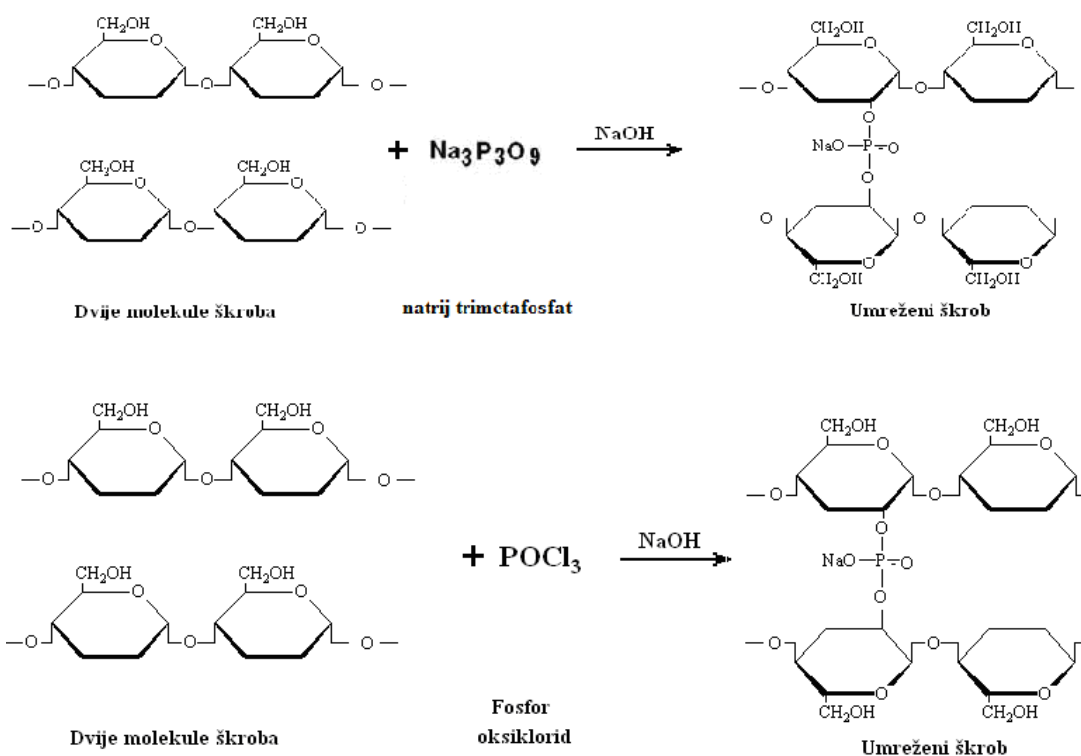
2.3.1. Umreženi škrobovi

Umreženi škrobovi nastaju tretiranjem sa multifunkcionalnim reagensima. Korištenjem multifunkcionalnih reagensa stvaraju se intramolekularni mostovi i poprečne veze između škrobnih molekula, što značajno doprinosi povećanju molekularne mase (Chung i sur., 2004). U molekuli škroba odvijaju se intramolekularne reakcije, a razlog tome je što škrob sadrži hidroksilne skupine. Multifunkcionalni reagens reagira s hidroksilnim skupinama i rezultat toga je umreženi škrob. U molekuli škroba amiloza i amilopektin međusobno su povezani vodikovim vezama, dodatkom multifunkcionalnog reagensa nastaje povezivanje kovalentnim vezama unutar molekula škroba i između njih. Produkti umrežavanja najčešće su diškrob adipati i diškrob fosfati (Fennema, 2008). Prilikom analize škrobne granule uz pomoć X-zraka pojava umrežavanja uočena je u amorfnim područjima granule. Posljedica nastanka međumolekularnih mostova u škrobnoj granuli je smanjena mobilnost amorfnih lanaca (Mirmoghtadaie i sur., 2009). Faktori koji utječu na umrežavanje su: priroda škroba, koncentracija reagensa, temperatura i vrijeme reakcije, pH, stupanj supstitucije (Kalvani i sur., 2012).

Reagensi koji se najčešće koriste za umrežavanje škrobova u prehrambenoj industriji su:

- natrijev trimetilfosfat,
- fosfor oksiklorid (fosforil klorid),
- smjesa natrijevog trimetafosfata i tripolifosfata,
- smjesa adipinske kiseline i acetanhidrida, te
- epiklorhidrin (Gunaratne, 2006).

Prilikom tretiranja škroba s natrijevim trimetafosfatom (**Slika 12**) dolazi do sporog umrežavanja škroba, a produkt je diškrob fosfat. Povećanjem pH vrijednosti i povišenjem koncentracije natrijevog sulfata moguće je katalizirati reakciju.



Slika 12 Umrežavanje škroba natrijevim trimetafosfatom i fosfor oksikloridom (Tomesić, 2009)

Škrob tretiran fosfor oksikloridom uzrokuje brzu reakciju i nastaje diškrobni fosfat (**Slika 12**). Reakcija umrežavanja posebno je učinkovita pri pH iznad 11 i u prisutnosti natrijevog sulfata (2 % na suhu tvar škroba).

Škrob koji posjeduje visoki stupanj umrežavanja ima veću viskoznost paste u odnosu na nativni škrob, želatinizira pri višim temperaturama, ali ne želatinizira u autoklavu i kipućoj vodi. Škrob koji ima niži stupanj umrežavanja nema značajniju promjenu temperature želatinizacije, ali se odlikuje poprilično većom viskoznosti poslije želatinizacije u usporedbi s nativnim škrobom, te daje pastu stabilne viskoznosti pri visokoj temperaturi. Niska vrijednost kidanja nastaje zbog jačanja kovalentnih veza između molekula škroba što daje stabilniju strukturu granule. Niski stupanj umrežavanja osigurava da ljepljivost škrobnih pasti bude svedena na minimum. Proces umrežavanja čini škrob otpornijim na promjene koje se događaju tijekom zamrzavanja i odmrzavanja, te ga čini otpornijim na retrogradaciju (Šubarić i sur., 2011).

Mišljenje je da umrežavanje škroba djeluje na viskoznost paste preko dva mehanizma suprotnog djelovanja. Umrežavanje djeluje na način da snižava gubitak topivih tvari iz granule i samim time daje čvrstoću granuli, što ima za posljedicu povećanje viskoznosti. U isto vrijeme kapacitet bubrenja granule je ograničen, volumni udio se smanjuje i rezultira smanjenjem viskoznosti paste (Ačkar i sur., 2010).

Umreženi škrob svoju upotrebu pronalazi u slučajevima gdje je potrebna viskoviskozna i stabilna pasta pri niskom pH ili visokoj temperaturi. Tijekom konzerviranja hrane osigurava nisku viskoznost na početku i brz prijenos topline, što je potrebno za brzu sterilizaciju. Također u preljevima za salate daje stabilnost pri niskim vrijednostima pH (Fennema, 2008). Umreženi škrobovi s niskom razinom amiloze u svom sastavu koriste se u proizvodnji juha, dječje hrane, keksa, grickalica i sl.

2.3.2. Proizvodnja škrobnih fosfata

Proizvodnja škrobnih fosfata odvija se u dva koraka. Prvi korak obuhvaća dodavanje škroba u vodenu otopinu smjese natrijevog tripolifosfata, natrijevog sulfata i natrijevog trimetafosfata, te se nakon toga suši na približno 100 °C. U sljedećem koraku škrob se prži na temperaturi 130 °C, nakon čega se ispiru vodom i suši. Škrob u reakciji s tripolifosfatom daje monofosfat pri pH 6 do 10, dok pri pH iznad 10 nastaje diškrob fosfat reakcijom umrežavanja.

Fosforilacija škroba je najstarija metoda modificiranja škroba. Reakcijom fosforilacije nastaju monoškrobni ili diškrobni fosfati (umreženi derivati), što ovisi o uvjetima reakcije i reaktantima. Monoesteri se razlikuju od diestera, jer monoesteri nastaju sa višim stupnjem supstitucije (Kalvani i sur., 2012). Fosfatni umreženi škrobovi su otporni na visoke temperature, nizak pH, visoki tlak, što dovodi do povećanja stabilnosti. Poboljšavaju teksturu i viskoznost škroba, te su otporniji na retrogradaciju i sinerezu tijekom skladištenja.

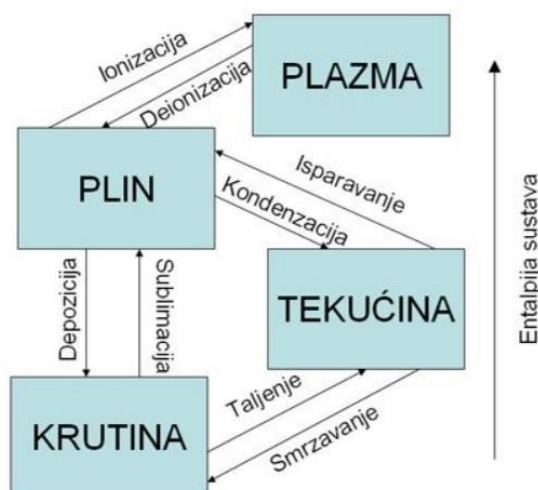
2.4. PLINSKA PLAZMA

Uz tekućine, plinove i krutine plazma se odnosi na četvrto stanje materije. Irving Langmuir je 1926. godine prvi koristio termin plazme i pri tome je opisuje kao parcijalni ili potpuno izolirani plin.

Plazma je sustav pozitivno i negativno nabijenih iona i elektrona, neutralnih atoma i molekula. Plazma je plin koji je kvazineutralan, ne posjeduje električni naboj, ali ima nosioce naboja i dobar je vodič električne energije i osjetljiva je na elektromagnetsko polje (Tendero i sur., 2006). Za znanstvene primjene plazma je zanimljiva zbog dvaju važnih karakteristika. Prvi razlog je postizanje visokih temperatura i energije, a drugo nastaje zbog visoko energetske pobuđenih atoma. Pri tome dolazi do reakcija koje se ne mogu odvijati u normalnim uvjetima, te u plazmi nastaju nove molekule koje normalno ne mogu nastati. Plazma se percipira kao iskra koja nastaje između dvije elektrode. Jedna od elektroda ima ponašanje kao anoda i privlači negativne čestice, dok se druga ponaša kao katoda i privlači jezgru atoma (Bogaerts i sur., 2002).

Ovisno o temperaturi na kojoj se primjenjuje, plazmu dijelimo na vruću i hladnu. Kod vruće plazme vlada termodinamička ravnoteža iz razloga jer je temperatura jednaka u svim dijelovima plazme. Hladna plazma sadrži veću temperaturu elektrona od temperature iona i neutralnih čestica, te se još naziva i neravnotežna plazma (Schlüter i sur., 2013).

Prilikom dovođenja toplinske energije koja je veća od energije veze, krutina se prevodi u tekućinu, te se daljnjim povećanjem topline prevodi do plina (**Slika 13**). Dodatnim povećanjem toplinske energije ioniziraju se atomi, te se pri sudarima odvajaju na pozitivno i negativno nabijene ione. Pri tome nastaju električna i magnetska polja koja prilikom strujanja utječu na sve čestice u sustavu. Materija koja je dovedena u to stanje je plazma (Vukušić, 2016).



Slika 13 Prikaz prelaska stanja materije (Hajdu, 2015)

Stupanj ionizacije glavno je obilježje plazme jer njime nastaju slobodni elektroni i ioni.

Razlikuju se 3 glavna procesa:

- direktna ionizacija,
- disocijativno vezanje,
- stvaranje kompleksnih iona (Fridman i sur., 2004).

Kod direktne ionizacije nabijena čestica izbacuje elektron iz molekule ili atoma te na taj način ostaje pozitivno nabijeni ion i dva elektrona koja su slobodna. Direktna ionizacija sastoji se od pet različitih procesa:

- direktna ionizacija elektronskim sudarom,
- stepenasta ionizacija elektronskim sudarom,
- ionizacija sudarima s teškim česticama,
- fotoionizacijski procesi,
- površinska ionizacija.

Drugi bitan proces je disocijativno vezanje, gdje slobodni elektron razara molekulu i u tim okolnostima se veže na nju. To je način stvaranja slobodnog atoma ili negativnog iona. Proces koji se često odvija kada se u plazmi nalaze atomi koji imaju visok elektronski afinitet (O_2 , Cl_2 , Cl , O , F). U specifičnim uvjetima dolazi do stvaranja kompleksnih iona. Proces je to u kojemu se na jedan negativan ion može vezati jedan ili više negativnih atoma što rezultira stvaranjem kompleksnog iona (Kreger, 2008).

2.4.1. Uređaj za tretiranje hladnom plazmom

Uređaj za tretiranje hladnom plazmom (**Slika 14**) može biti korišten u raznim područjima primjene prehrambene tehnologije.



Slika 14 Uređaj za tretiranje hladnom plazmom (PTF, Osijek)

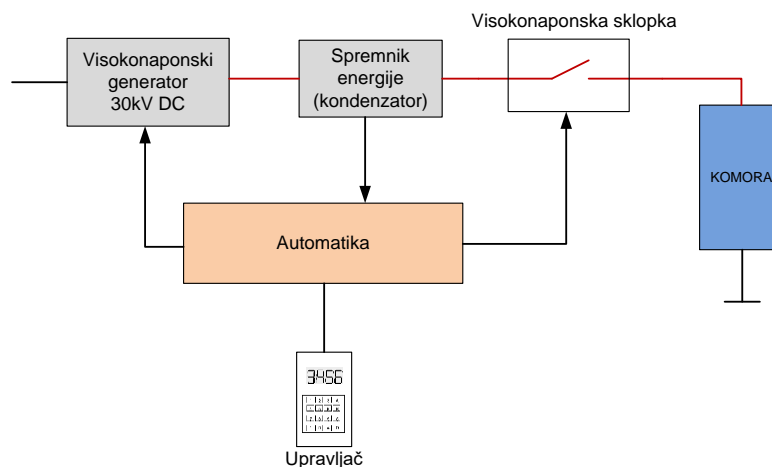
Generator hladne plazme sastoji se od šest komponenti (**Slika 15**):

1. Visokonaponski generator – izvor visokog napona od 30 kV i maksimalnog iznosa struje 10 mA. Snaga ovog generatora maksimalno iznosi 120 W, te je napon istosmjern.
2. Spremnik energije – komponenta gdje se skladišti energija koja se kasnije prazni u obliku izboja unutar komore. Komponenta koja omogućava skladištenje energije je kondenzator, ovisno o kapacitetu kondenzatora (C) i naponu (U) kondenzatora moguće je odrediti količinu energije koja je skladištena u Joule-ima:

$$E = \frac{1}{2} C \cdot U^2 = \frac{1}{2} 470 \text{ pF} \cdot 30 \text{ kV}^2 = 0,211 \text{ J}$$

3. Visokonaponska sklopka – osigurava pražnjenje spremnika energije (kondenzatora) u komoru, u određenom intervalu. Frekvencija pražnjenja je interval između pražnjenja i može iznositi od 10 Hz do 100 Hz.
4. Komora – sadrži uzorak koji se tretira hladnom plazmom. Tekući uzorak moguće je tretirati kombinacijom plazme i zraka na način da se struja zraka upuhuje kroz titan ili volfram elektrodu. Tretiranje krutog uzorka zahtjeva miješanje.

5. Automatika – osigurava rad uređaja bez nadzora i potrebe za ručnim upravljanjem.
6. Upravljač – pomoću njega je omogućeno upravljanje uređajem sa sigurne udaljenosti. Sastoji se od tipki za pokretanje i zaustavljanje, te tipki za podešavanje frekvencije i vremena trajanja procesa (Upute za korištenje).



Slika 15 Generator hladne plazme

Neke od funkcionalnih karakteristika hladne plazme su raspon podešavanja frekvencije od 10 Hz do 100 Hz, vremensko ograničavanje tretiranja i automatsko gašenje uređaja, zaštitno kućište i dvije sigurnosne sklopke, mogućnost korištenja raznih posuda za uzorke s naglaskom na korištenje stakla, ali nikako metala.

PRIMJENA UREĐAJA

U prehrambenoj industriji sve su veći zahtjevi za netermičkim tehnologijama koje će sačuvati nutritivna i funkcionalna svojstva tretiranog proizvoda, a pri tome će spriječiti i smanjiti mikrobiološku kontaminaciju. Plazma koja je formirana u tekućini inaktivirat će mikroorganizme bez značajnijeg povećanja temperature tijekom tretiranja. Uređaj se može koristiti na razne načine s raznim ciljevima kao što su smanjenje broja mikroorganizama, modifikacija proteina i ugljikohidrata i slično (Vukušić, 2016).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Svrha ovog istraživanja bila je modificirati kukuruzni škrob te odrediti termofizikalna svojstva modificiranog škroba. Modificiranje kukuruznog škroba provodilo se hladnom plazmom kao fizikalnom metodom modifikacije, te natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom kao kemijskom metodom modifikacije. Fizikalna i kemijska modifikacija provodila se u kombinaciji i pojedinačno. Plazma se primjenjivala u vremenskim intervalima od 10 i 30 minuta. Parametri za očitavanje rezultata bili su: temperatura želatinizacije, viskoznost škrobnih pasti pri određenim temperaturama, vrijednosti „setback-a“ i kidanja.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Materijali korišteni prilikom istraživanja:

- nativni škrob kukuruza, darovan iz tvornice Kandid d.d., Osijek, Hrvatska,
- natrijev sulfat,
- natrijev tripolifosfat.

3.2.2. Metode

3.2.2.1 Priprema umreženog škroba

Škrobni difosfat je pripremljen umrežavanjem prema metodi Lim i Seib (1993) uz određene modifikacije. 2,5 g natrijevog sulfata i ista količina natrijevog tripolifosfata otopljene su u 200 mL destilirane vode. Škrobna suspenzija priređena je dodatkom 100 g suhe tvari škroba u priređenu otopinu, te je homogenizirana 20 minuta na magnetskoj miješalici. Nakon homogenizacije, pH suspenzije podešen je na 10,0 dodatkom 0,45 M NaOH (**Slika 16**), nakon čega je uzorak miješan na magnetskoj miješalici.

Po završetku modifikacije škrobna suspenzija je centrifugirana 5 minuta pri 3000 okretaja min^{-1} (**Slika 17**), nakon čega je oddekantiran vodeni sloj. Škrob je zatim sušen 48 sati na sobnoj temperaturi.

Zatim je škrob suspendiran u destiliranoj vodi (oko 250 mL), dobro promiješan te je pH suspenzije podešen na 6,5 dodatkom HCl (1 mol/dm^3).

Nakon toga provedeno je centrifugiranje suspenzije (3000 min^{-1} , 5 minuta).

Nakon centrifugiranja oddekantiran je gornji sloj tekućine te je škrob ispiran: škrob je suspendiran u 250 mL vode, dobro promiješan te centrifugiran. Navedeni postupak ispiranja škroba proveden je 3 puta.

Ovako pripremljen uzorak je **kontrolni uzorak**.

Kontrolni uzorak + 120 °C, 2 h je škrob modificiran prema gore navedenom postupku, uz sljedeću modifikaciju: nakon 48 sati sušenja pri sobnoj temperaturi, radi poboljšanja fosforilacije, uzorak je termički tretiran na temperaturi 120 °C 2 sata, nakon čega je proveden postupak od podešavanja pH na 6,5 do kraja kao za kontrolni uzorak.

Uzorak tretiran reagensom i plazmom:

- a) Prvo dodatak reagensa kao za pripremu kontrolnog uzorka do podešavanja pH na 10,0, zatim tretiranje 10 i 30 minuta plazmom pri 70 Hz umjesto miješanja na magnetskoj miješalici. Nakon 48 sati sušenja pri sobnoj temperaturi, radi poboljšanja fosforilacije, uzorak je termički tretiran na temperaturi 120 °C 2 sata, nakon čega je proveden postupak od podešavanja pH na 6,5 do kraja kao za kontrolni uzorak.
- b) Prvo tretman škrobne suspenzije plazmom 10 i 30 minuta pri 70 Hz, nakon toga dodatak reagensa kao za pripremu kontrolnog reagensa + 120 °C, 2 h.



Slika 16 Miješanje i podešavanje vrijednosti pH

Modificirani škrobovi su nakon ispiranja sušeni 48 h na sobnoj temperaturi.

Također je ispitan utjecaj hladne plazme bez dodatka reagensa gdje je pripravljena škrobna suspenzija koristeći 100 g suhe tvari škroba i 200 g vode, te je, nakon homogenizacije, suspenzija tretirana hladnom plazmom 30 minuta pri 70 Hz. Isti je uzorak pripremljen na identičan način uz dodatni tretman sušenjem na 130 °C 3 sata.



Slika 17 Uređaj za centrifugiranje Centra MP4R

3.2.2.2 Određivanje reoloških svojstava Brabenderovim Mikro visko-amilografom

Reološka svojstva određivana su na Brabenderovom Mikro visko-amilografom (MVA), Tip 803202, Brabender GmbH & Co KG, Duisburg, Njemačka prema metodi Ačkar (2010) (Slika 18). U posudu mikro visko-amilografa izvagan je uzorak preračunat na 7 % suhe tvari te je neposredno prije analize dodana destilirana voda do mase 100 g. Suspenzija je dobro promiješana te postavljena u uređaj. Kada je analiza završena podaci su obrađeni u programu "Viscograph".



Slika 18 Brabenderov mikro visko-amilograf

Temperaturni program MVA:

- 1) Zagrijavanje od 30 do 92 °C, brzina 7,5 °C/min,
- 2) Izotermno na 92 °C, 15 minuta,
- 3) Hlađenje od 92 do 50 °C, brzina 7,5 °C/min,
- 4) Izotermno na 50 °C, 15 minuta.

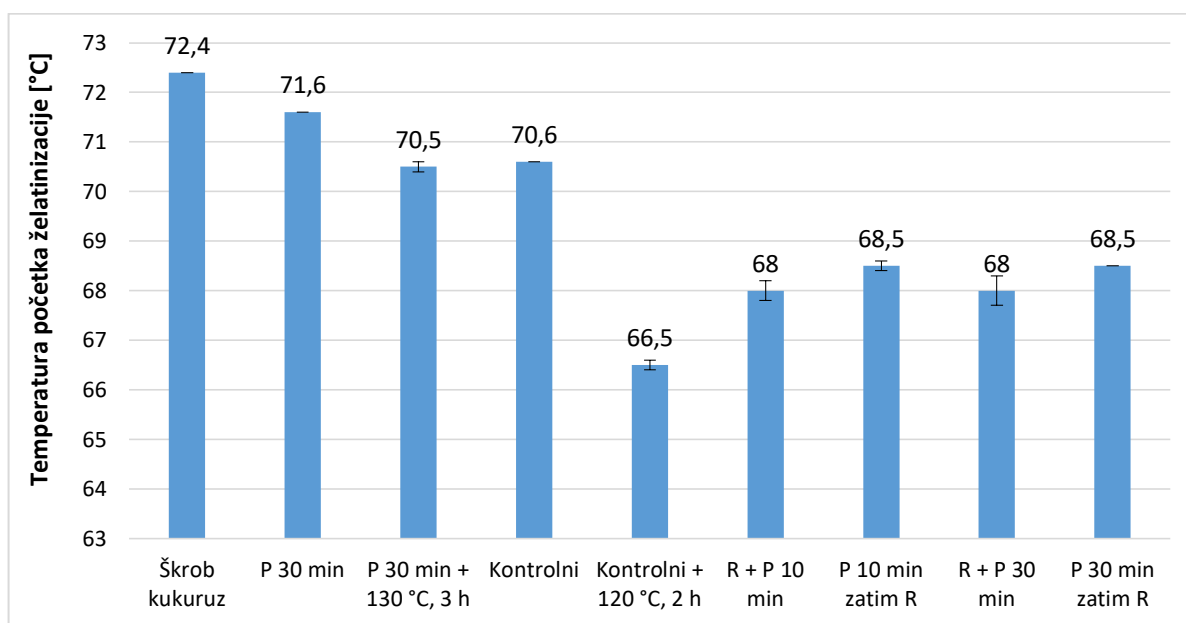
Mjerenje je provođeno pri okretanju mjernog tijela Mikro-visco amilografa od 250 min^{-1} pri čemu se dobiju sljedeći parametri za obradu rezultata:

1. Početna temperatura želatinizacije škroba (°C).
2. Viskoznost vrha. Označava maksimalnu vrijednost viskoznosti paste nastale želatinizacijom škroba. Vrijednost se izražava u Brabenderovim jedinicama (BU).
3. Vrijednost viskoznosti škrobne paste pri 92 °C.
4. Vrijednost viskoznosti škrobne paste nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C.
5. Vrijednost viskoznosti škrobne paste pri 50 °C.
6. Vrijednost viskoznosti škrobne paste nakon 15 minuta miješanja pri 50 °C. Označava stabilnost škrobne paste pri 50 °C.
7. Kidanje. Izračun: (vrijednost viskoznosti vrha - vrijednosti viskoznosti nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C) / vrijednost viskoznosti vrha. Označava stabilnost škrobne paste tijekom miješanja pri visokim temperaturama (92 °C).
8. "Setback"- izračunava se oduzimanjem vrijednosti viskoznosti nakon 5 minuta miješanja na 92 °C od vrijednosti viskoznosti pri 50 °C. Ova vrijednost označava sklonost škrobne paste retrogradaciji.

3.2.2.3 Statistička obrada podataka

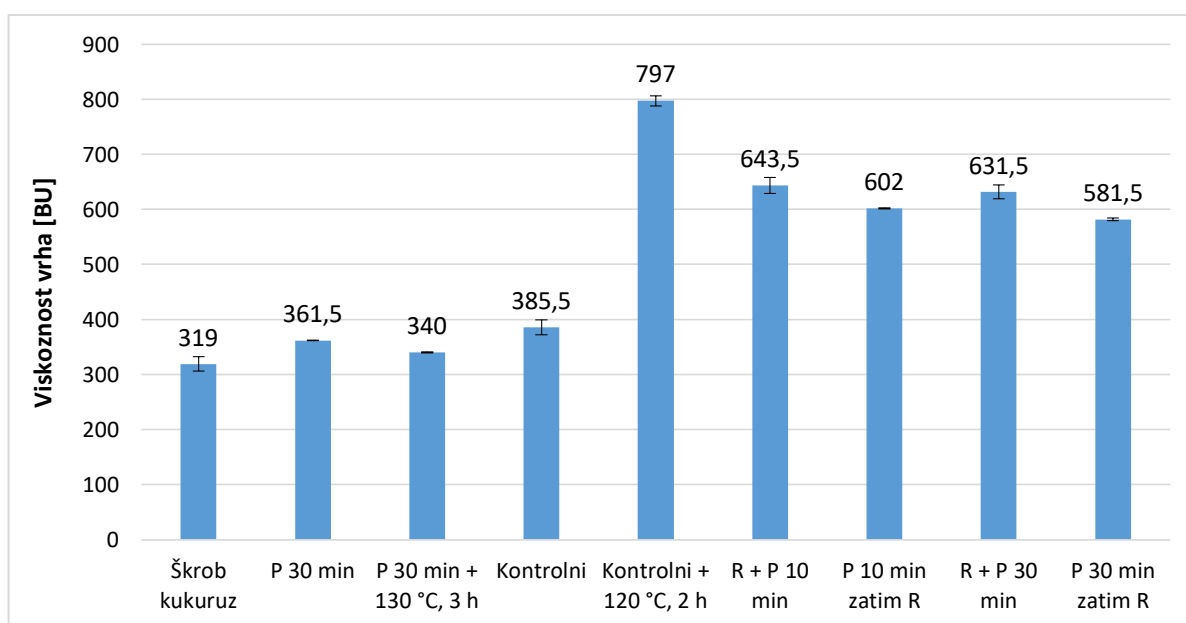
Statistička obrada podataka napravljena je primjenom Microsoft Office Excel 2013 (Microsoft).

4. REZULTATI



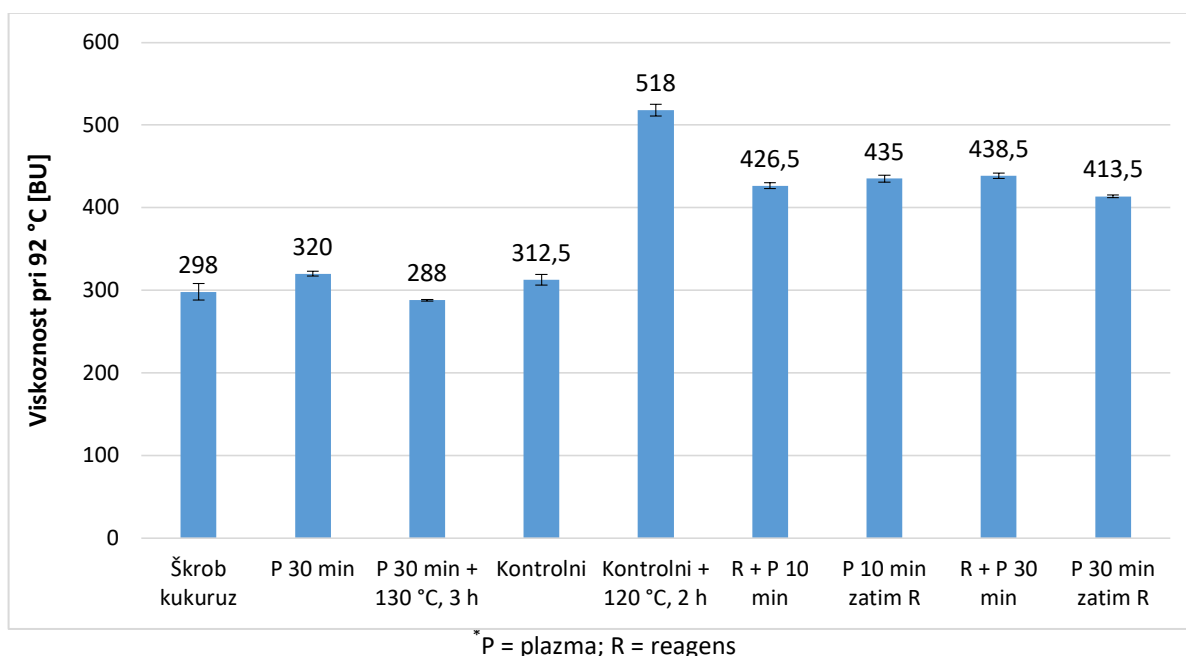
* P = plazma; R = reagens

Slika 19 Temperatura početka želatinizacije [°C] paste nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom

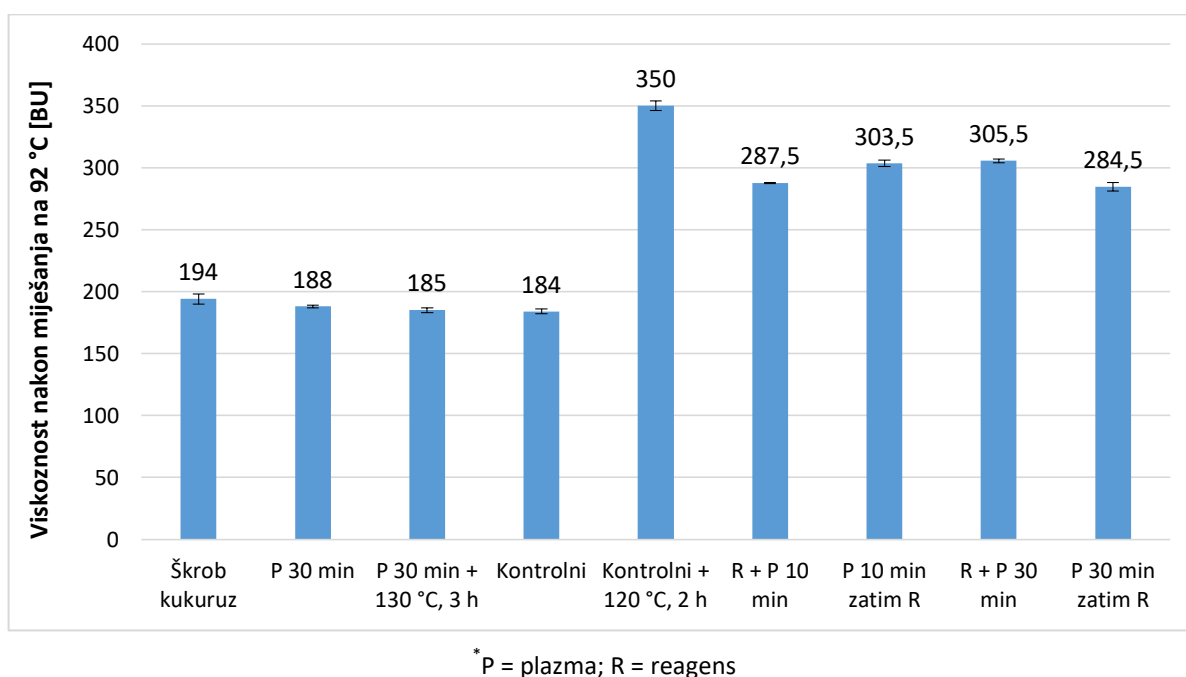


* P = plazma; R = reagens

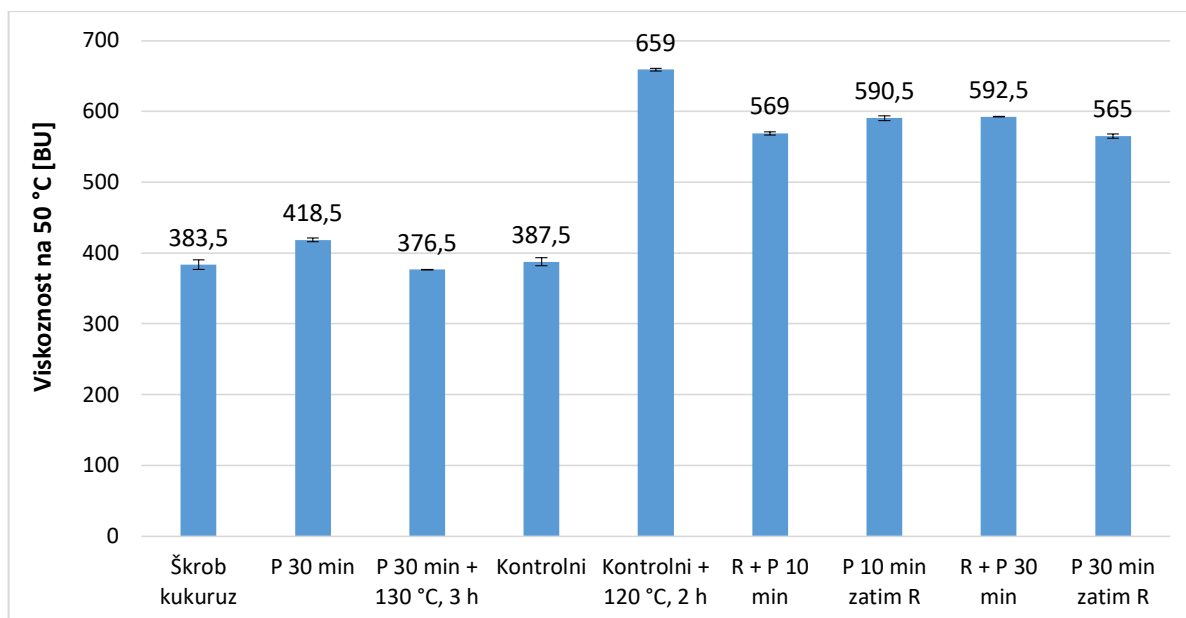
Slika 20 Vrijednosti viskoznosti vrha [BU] paste nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom



Slika 21 Vrijednosti viskoznosti pri 92 °C [BU] paste nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom, natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom

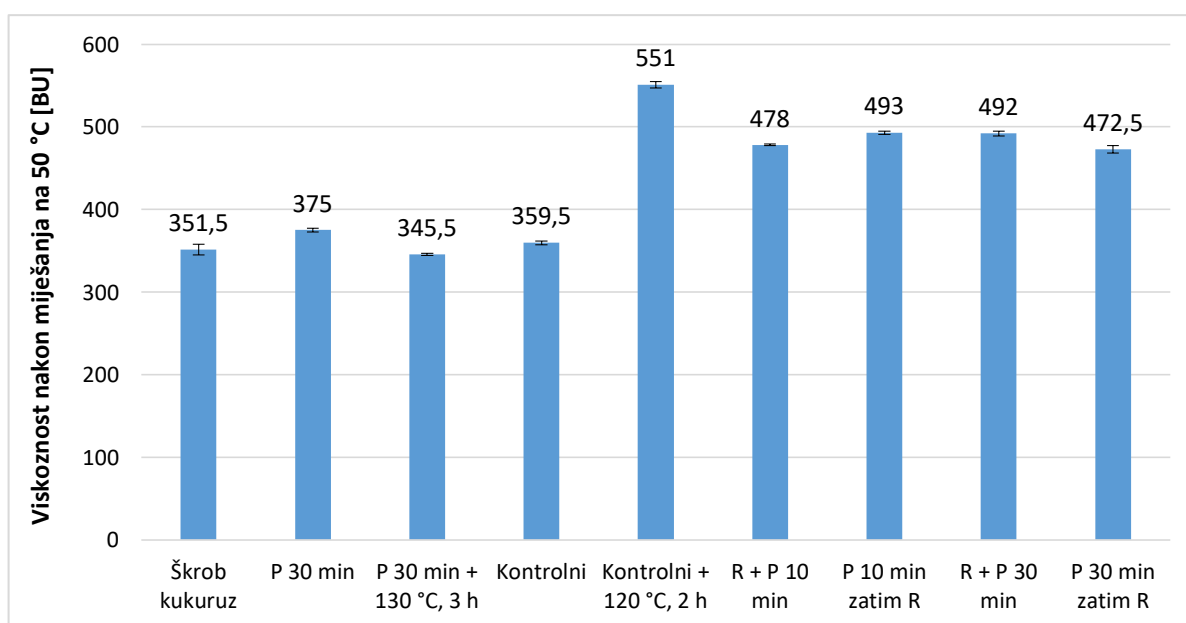


Slika 22 Vrijednosti viskoznosti nakon miješanja na 92 °C [BU] paste nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom, natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom



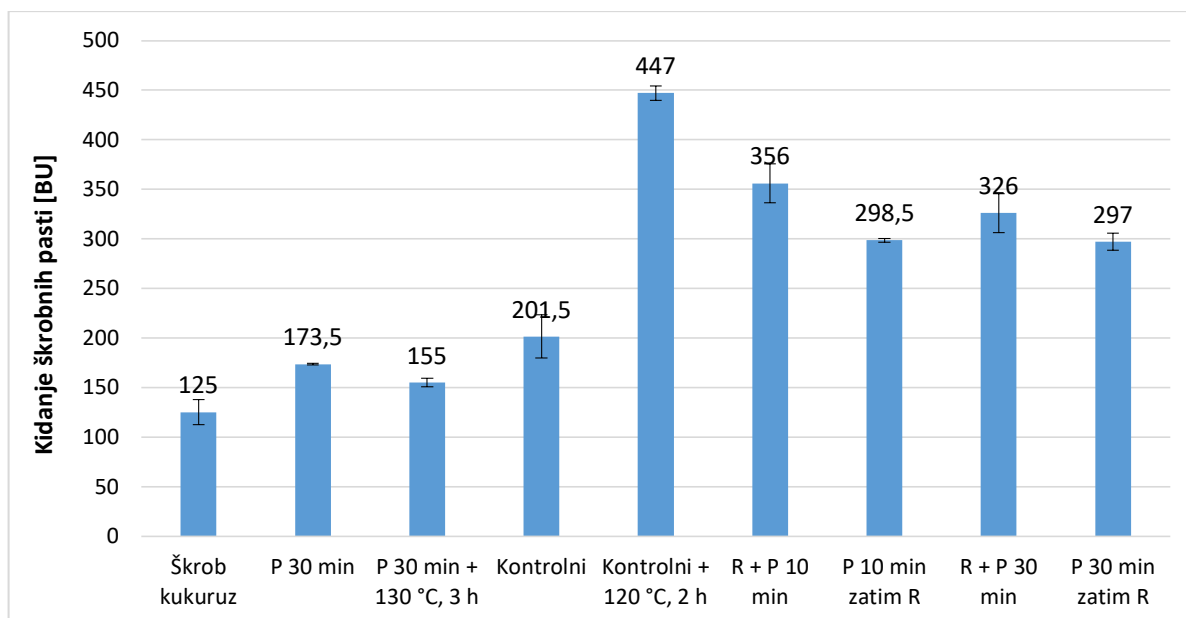
* P = plazma; R = reagens

Slika 23 Vrijednosti viskoznosti na 50 °C [BU] paste nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom, natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom



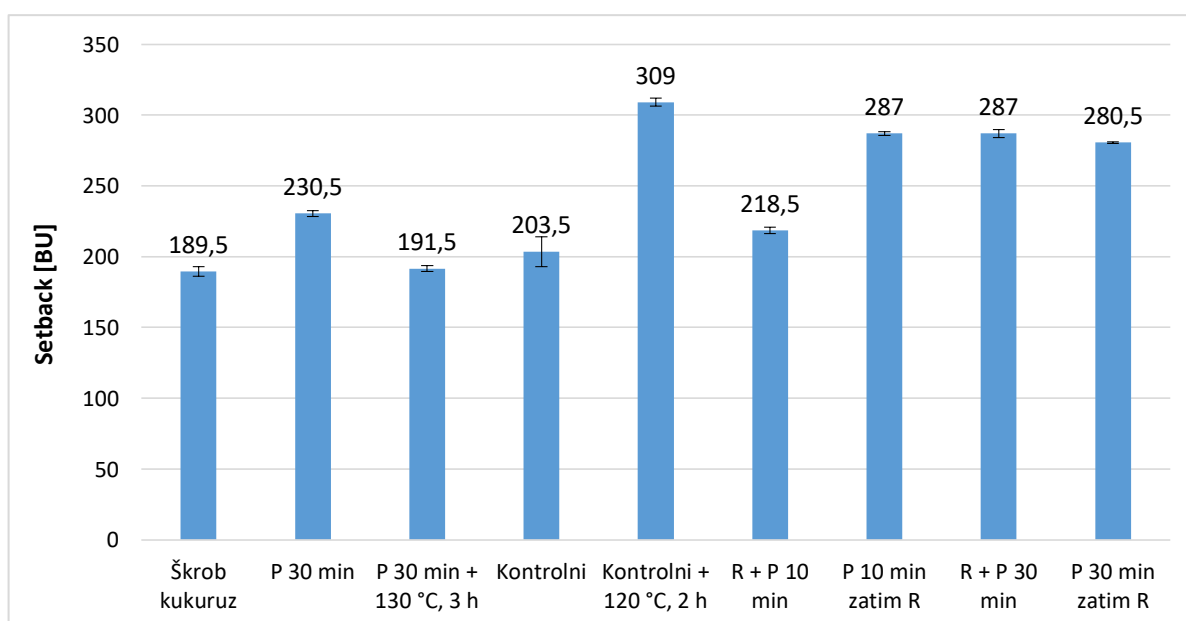
* P = plazma; R = reagens

Slika 24 Vrijednosti viskoznosti nakon miješanja na 50 °C [BU] paste nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom, natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom



* P = plazma; R = reagens

Slika 25 Vrijednost kidanja škrobnih pasti [BU] nakon želatinizacije nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom, natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom



* P = plazma; R = reagens

Slika 26 Vrijednosti za „setback“ škrobnih pasti [BU] nakon želatinizacije nativnog te škroba modificiranog hladnom plazmom, natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom; kontrolni uzorak je tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom

5. RASPRAVA

Slike 19-26 sadrže reološke parametre izmjerenih vrijednosti na Brabenderovom mikro-viskoamilografu nativnog škroba, te škroba modificiranog plinskom plazmom kao fizikalnom metodom modifikacije te natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom kao kemijska metoda modifikacije. Singh i sur. (2003) kažu da temperatura želatinizacije ovisi vrsti škroba, kristalnoj strukturi, sadržaju vode i omjeru amiloze i amilopektina. Najviša vrijednost temperature početka želatinizacije bila je u uzorku nativnog škroba kukuruza i iznosila je 72,4 °C. Kontrolni uzorak + 120 °C, 2 h zabilježio je najnižu temperaturu želatinizacije od 66,5 °C, što ukazuje na utjecaj termičkog tretmana na promjenu svojstava škroba uslijed želatinizacije (Eliasson, 2004). Između ovih vrijednosti smješteni su uzorci Reagens + plazma 10 minuta (68 °C), Reagens + plazma 30 minuta (68 °C), Plazma 10 minuta + reagens (68,5 °C), Plazma 30 minuta + reagens (68,5 °C), Plazma 30 minuta + sušenje na 130 °C u trajanju od 3 h (70,5 °C), Kontrolni uzorak (70,6 °C) i Plazma 30 minuta 71,6 °C. Uzorak tretiran plazmom 30 minuta zabilježio je najmanje sniženje temperature želatinizacije u iznosu od 0,8 °C, dok je suprotno tome kontrolni uzorak dodatno sušen na 120 °C tijekom 2 h zabilježio najveće sniženje od 5,6 °C. Ovi podaci prikazani su na **Slici 19**, te je vidljivo da kombinacije kemijskog reagensa i plazme daju približno ujednačene rezultate. Tretman plazmom utjecao je na sniženje početne temperature želatinizacije u odnosu na nativni škrob, ali daleko viši utjecaj vidljiv je kod kombinacije tretmana plazmom i kemijske modifikacije. Pad vrijednosti početne temperature želatinizacije nakon tretmana hladnom plazmom zabilježen je i u istraživanju Thirumdas i sur. (2017b), a isto je potvrdilo i istraživanje Chen (2014). Iako umrežavanje rezultira povišenjem temperature želatinizacije, u ovom istraživanju je primjenjivano u kombinaciji s visokim temperaturama koje imaju suprotno djelovanje.

Viskoznost vrha sljedeći je od parametara koji je izmjeren na Brabenderovu mikro viskoamilografu. Ona je prikaz maksimalne vrijednosti viskoznosti kao posljedica želatinizacije škroba. Mjerna jedinica za izražavanje vrijednosti za viskoznost vrha je Brabenderova jedinica [BU]. Najmanja vrijednost viskoznosti vrha izmjerena je kod nativnog škroba kukuruza u iznosu 319 BU, dok je najveću vrijednost imao kontrolni uzorak dodatno osušen na 120 °C tijekom 2 sata i ona iznosi 797 BU. Između tih vrijednosti nalaze se od manje k većoj uzorci: Plazma 30 minuta + 130 °C tijekom 3 sata (340 BU), plazma 30 minuta (361,5 BU), kontrolni (385,5 BU), plazma 30 minuta + reagens (581,5 BU), plazma 10 minuta + reagens (602 BU), reagens + 30 minuta plazma (631,5 BU), reagens + 10 minuta plazma (643,5 BU). **Slika 20**

pokazuje da je kontrolni uzorak tretiran natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom uz dodatno sušenje na 120 °C tokom 2 sata uzrokovao najveće povišenje u odnosu na nativni kukuruzni škrob uz razliku od 478 BU. Utjecaj plazme na viskoznost vrha ovisi o poretku vrste modifikacije škroba. Niža vrijednost je zabilježena kod uzoraka tretiranih prvotno plazmom, zatim reagensom, dok je kod uzoraka tretiranih kemijskim reagensima, pa nakon toga plazma vrijednost veća. Duljina tretmana plazme obrnuto je proporcionalna s vrijednošću viskoznosti vrha. Povećanje vrijednosti viskoznosti vrha nakon tretmana škroba hladnom plazmom zabilježeno je i u istraživanju Thirumdas i sur. (2017b). Do povišenja viskoznosti vrha dolazi uslijed stabilizacije škrobne granule umrežavanjem i termičkim tretmanom, koja ujedno rezultira i nižom temperaturom želatinizacije, kako navodi Eliasson (2004), ističući i prednost takvih škrobova u primjeni u prehrambenoj industriji – lakša termička obrada hrane s visokim udjelom suhe tvari i brzi prijenos topline tijekom sterilizacije.

Zagrijavanjem uzoraka do temperature 92 °C kod svih uzoraka zabilježena je manja vrijednost viskoznosti izražena u BU, što je sukladno istraživanju Ljubasa (2010). **Slika 20** i **Slika 21** pokazuju nam razlike između parametara viskoznosti vrha i viskoznosti pri 92 °C, te je pri tome najniža vrijednost zabilježena kod nativnog kukuruznog škroba i iznosi 21 BU. Najveći pad viskoznosti uočen je kod kontrolnog uzorka dodatno sušenog na 120 °C tijekom 2h i iznosi 279 BU. Kod uzorka koji je tretiran plazmom i osušen na 130 °C tokom 3 sata viskoznost škroba niža je za 10 BU u odnosu na nativni škrob.

Od trenutka kada je uzorak postigao temperaturu od 92 °C, tijekom sljedećih 15 minuta provedeno je izotermno miješanje uzorka. Kod svih uzoraka zabilježen je pad viskoznosti za oko 130 BU. Najveću vrijednost viskoznosti imao je kontrolni uzorak osušen na 120 °C 2 sata (350 BU). Isti je uzorak imao i najveći pad viskoznosti za iznos od 168 BU, dok je najmanju promjenu tijekom miješanja na 92 °C imao uzorak nativnog kukuruznog škroba, čija je vrijednost smanjena za 95 BU. Upravo vrijednosti viskoznosti tih dvaju uzoraka odstupaju od prosječnog pada od oko 130 BU. Najnižu vrijednost viskoznosti imao je kontrolni uzorak koji nije termički obrađen (184 BU). Utjecaj plazme imao je za posljedicu približno jednak pad viskoznosti što je vidljivo na **Slici 22**.

Idući zabilježeni parametar je mjerenje viskoznosti pri 50 °C. Kod svih uzoraka zabilježeno je značajno povećanje viskoznosti (**Slika 23**). Tako je najveću vrijednost viskoznosti imao kontrolni uzorak sušen na 120 °C 2 sata (659 BU), a isti uzorak imao je i najveće povećanje

viskoznosti za 309 BU. Nativni kukuruzni škrob imao najmanje povećanje viskoznosti za 189,5 BU. Ljubas (2010) pokazuje da hlađenjem uzorka dolazi do retrogradacije škroba gdje se molekule amiloze ponovno povezuju, a posljedica toga je vrlo primjetno povećanje viskoznosti što je u skladu i s ovim istraživanjem. Umreženi škrobovi skloniji su retrogradaciji, kao i termički tretirani škrobovi i to upravo zbog stabilizacije škrobne granule i čvršćeg međusobnog povezivanja lanaca (Eliasson, 2004).

Na **Slici 24** vidljivo je da je nakon 15 minuta miješanja pri temperaturi 50 °C došlo do pada viskoznosti. Najveći pad vidljiv je na kontrolnom uzorku sušenom na 120 °C 2 h, dok je kontrolni termički netretiran uzorak zabilježio najmanju vrijednost pada viskoznosti za 28 BU.

Sljedeći parametar je vrijednost kidanja uzoraka nativnog i modificiranog škroba, čiji rezultati su prikazani na **Slici 25**. Parametar je to koji opisuje stabilnost paste za vrijeme miješanja pri visokoj temperaturi. Vrijednost kidanja je obrnuto proporcionalna stabilnosti škrobne paste. Najnižu vrijednost kidanja imao je nativni škrob 125 BU. Svi ostali modificirani uzorci fizikalnim i kemijskim načinom modifikacije imali su veću vrijednost kidanja. Iz toga je jasno vidljivo da su oni manje stabilni u odnosu na nativni škrob. Najmanje stabilan, odnosno najveću vrijednost kidanja imao je kontrolni uzorak sušen na 120 °C 2 sata (447 BU). Ovo nije u skladu s očekivanim rezultatima, jer umrežavanje i termički tretman povećavaju stabilnost škroba tijekom miješanja pri visokim temperaturama i u kiseloj sredini (Cui, 2005). Tijekom modifikacije moglo je doći na pojedinim mjestima do supstitucije, a ne do umrežavanja što je moglo utjecati na svojstva škroba, jer točni mehanizmi kemijskih reakcija škroba tijekom modifikacije još uvijek nisu razjašnjeni (Cui, 2005).

Posljednji mjereni parametar je „setback“ vrijednost škrobnih pasti analiziranih uzoraka. Vrijednost ovog parametra pokazuje sklonost škrobne paste retrogradaciji. Vrijednost ovog parametra proporcionalna je sklonosti retrogradaciji, a zapravo je razlika vrijednosti viskoznosti nakon 15 minuta miješanja pri 92 °C i vrijednosti viskoznosti na 50 °C i izražava se u Brabenderovim jedinicima [BU]. Na **Slici 26** vidljivo je da kontrolni uzorak sušen na 120 °C 2 sata ima najveću vrijednost „setback-a“ i ona iznosi 309 BU. Nativni škrob imao je najnižu vrijednost od 189,5 BU i to je dokaz da ima najmanju sklonost retrogradaciji za razliku od modificiranih škrobova. Thirumdas i sur. (2017a) u svome radu dolazi do zaključka da tretman hladnom plazmom smanjuje viskoznost škrobne paste, povećava stabilnost strukture gela i smanjuje tendenciju retrogradacije za kraće vrijeme tretiranja.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih istraživanja i rezultata u ovome radu, moguće je izvesti sljedeće zaključke:

- Modificiranjem kukuruznog škroba imalo je za posljedicu sniženje temperature želatinizacije. Najveće sniženje dogodilo se kod kontrolnog uzorka tretiranog natrijevim sulfatom i natrijevim tripolifosfatom, te dodatno osušenog na 120 °C tijekom 2 sata. Obrada uzoraka samo plazmom nije dala značajnije promjene temperature želatinizacije, dok je kombinacija reagensa i plazme uočljiva.
- Najveću viskoznost vrha imao je kontrolni uzorak osušen na 120 °C tijekom 2 sata. Vrlo malen pomak kod kontrolnog uzorka, uzorka tretiranog plazmom 30 minuta, te kod uzorka djelovanja plazme 30 minuta i dodatnog sušenja 130 °C tijekom 3 sata. Uzorci kombinacije djelovanja plazme i reagensa imali su približno slične vrijednosti, ali je zabilježeno osjetno povećane u odnosu na nativni škrob.
- Viskoznost škrobnih pasti pri 92 °C povećala se u svim slučajevima u odnosu na nativni škrob, osim kod uzorka tretiranog 30 minuta plazmom i sušenog na 130 °C tijekom 3 sata gdje je zabilježeno smanjenje za svega 10 BU. Kontrolni uzorak osušen na 120 °C 2 sata imao je najveći iznos. Daljnjim miješanjem uzoraka 15 min pri 92 °C zabilježen je pad viskoznosti kod svih uzoraka.
- Prilikom sniženja temperature na 50 °C došlo je do povećanja viskoznosti škrobnih pasti kao rezultat retrogradacije. Dodatnim miješanjem od 15 minuta na temperaturi 50 °C došlo je do manjeg pada viskoznosti. Nakon 15 minuta miješanja jedino je uzorak tretiran plazmom 30 minuta i dodatno osušen na 130 °C 3 sata imao manju vrijednost viskoznosti u odnosu na nativni škrob.
- Vrijednost kidanja škrobnih pasti porasla je kod svih modifikacija kukuruznog škroba. Najveći porast zabilježen je kod kontrolnog uzorka dodatno osušenog na 120 °C 2 sata, dok je najmanji porast kod uzorka tretiranog plazmom i kasnije osušenog na 130 °C 3 sata. Veću vrijednost kidanja imala je kombinacija tretiranja škroba prvo reagensom, zatim tretman plazmom za razliku od kombinacije prvo plazma, a zatim reagens.

- Provedene modifikacije kukuruznog škroba uzrokovale su povećanje vrijednosti "setbacka", što za posljedicu ima veću sklonost retrogradaciji. Kontrolni uzorak sušen na 120 °C 2 sata imao je najveću vrijednost, te je najskloniji retrogradaciji. Djelovanje plazme nije uzrokovalo značajnije promjene.

7. LITERATURA

- Ačkar Đ: Izoliranje, modificiranje i karakteriziranje škroba pšenice, *Doktorski rad*. Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2010.
- Ačkar Đ, Šubarić D, Babić J, Jozinović A, Kopjar M, Miličević B: Izolacija i modifikacija škroba iz ječma smjesom glutarne kiseline i acetanhidrida .U 45. *hrvatski i 5. međunarodni simpozij agronoma - Zbornik radova*, 647-651, 2010.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2011.
- Babić J: Utjecaj acetiliranja i dodataka na reološka i termofizikalna svojstva škroba kukuruza i tapioke. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2007.
- BeMiller JN, Whistler RL: *Starch: Chemistry & Technology*, Academic Press, SAD, 373-439, 2009.
- Bogaerts A, Neyts E, Gijbels R, Mullen J: Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B*, 85,105, 2002.
- Bornet F: Technological treatments of cereals. Repercussions on the physiological properties of starch. *Carbohydrate Polymers*, 21(2–3), 195–203, 1993.
- Chamberlain EK, Rao MK: Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90 % DMSO/10 % water. *Carbohydrate Polymer*, 40:251-260, 1999.
- Chaplin M: The memory of water; an overview. *Homeopathy*, 96:143,150, 2007.
- Chen HH: Investigation of Properties of Long-grain Brown Rice Treated by Low-pressure Plasma. *Food Bioprocess Technology*, 7:2484–2491, 2014.
- Chung HY, Woo KS, Lim ST: Glass transition and enthalpy relaxation of crosslinked corn starches. *Carbohydrate Polymers Journals*, 55:9-15, 2004.
- Cui SW. *Food Carbohydrates*, Taylor&Francis, Boca Raton – London - New York, 2005.
- Deffenbaugh LB, Walker CE: Comparison of starch pasting properties in Brabender viscoamylograph and the visco-analyzer. *Cereal Chemistry*, 66:493-499, 1989.
- Denyer K, Johnson P, Zeeman S, Smith AM: The control of amylose synthesis. *Journal of Plant Physiology*, 158:479-487, 2001.
- Eliasson AC: *Starch in Food*. Woodhead Publishing Limited, Boca Raton – Boston – New York – Washington DC, 2004.
- Fennema OR: *Food Chemistry*, 4 rd edition. CRC Press Taylor & Francis Group, 120-135, 2008.
- Fridman A, Lawrence Kennedy: *Plasma Physics and Engineering*. Taylor&Francis, New York, USA, 16, 2004.

- Gunaratne A: Physical and chemical modification of some cereal, tuber and root starches and the role of β -cyclodextrin as a starch modifying agent. *Doktorski rad*. The University of Hong Kong, 2006.
- Hajdu I: Primjena aktivacijskog premaza pri plazma zavarivanju austenitnih čelika, *Diplomski rad*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.
- Hussain SZ, Singh B: Effect of extrusion conditions on pasting behavior and microstructure of refabricated rice: A response surface analysis. *Cereal Chemistry*, 90(5), 480–489, 2013.
- Jonhed A: Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper, *Doktorska disertacija*, Karlstad University Studies Sweden, 20-21, 2006.
- Jozinović A, Šubarić D, Ačkar Đ, Babić J, Planinić M, Pavoković M, Blažić M: Effect of screw configuration, moisture content and particle size of corn grits on properties of extrudates. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 4(2):95-101, 2012.
- Kalvani N, Sharma V, Singh L: Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives. *International Research Journal of Pharmacy* 3, 25–31, 2012.
- Kreger Z: Spektoskopska karakterizacija hladne plazme, *Diplomski rad*, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2008.
- Krog N, Olsen KS, Toernaes H, Joenssen T: Retrogradation of the starch fraction in wheat bread. *Cereal Foods World* 34, 281-285, 1989.
- Lim S, Seib PA: Preparation and Pasting Properties of Wheat and Corn Starch Phosphates. *Cereal Chemistry*, 70(2):137-144, 1993
- Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Hinus, Zagreb, 2003.
- Ljubas I: Reološka i termofizikalna svojstva različitih škrobova modificiranih natrij tripolifosfatom, *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2010.
- Mirmoghtadaie L, Kadivar M, Shahedi M: Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. *Food Chemistry* 116:709-713, 2009.
- Parker R, Ring SG: Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science*: 34: 1-17, 2001.
- Rao MA, Tattiyakul J: Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. *Carbohydrate Polymer*, 38, 123-132, 1999.
- Sajilata MG, Singhal RS, Kulkarni PR: Resistant starch – A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5:1-17, 2006.

- Sasaki T, Yasui T, Matsuki J: Effect of amylose content on gelatinisation, retrogradation and pasting properties of starches from waxy and non-waxy wheat and their F1 seeds. *Cereal Chemistry*, 77, 58-63, 2000.
- Schlüter O, Ehlbeck J, Hertel C: Opinion of the use of plasma processes for treatment of foods, *Molecular Nutrition & Food Research*, 57, 920, 2013.
- Singh N, Singh J, Kaur L, Sing Sodhi N, Singh Gill B: Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry* 81, 219-231, 2003.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: Modificiranje škroba radi proširenja primjene, Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, 247-258, 2011.
- Šubarić D; Sadadinović J; Babić J; Miličević D; Muhamedbegović B: Primjena enzima u tehnologiji škroba, *Tehnologica Acta*, 185-188, 2005.
- Tendero C, Tixier C, Tristant P, Desmanson J, Leprince P: Atmospheric pressure plasmas, *Spectrochimica Acta*, 61:2-30, 2006.
- Tester RF, Karkalas J, Qi X: Starch structure and digestibility. Enzyme-Substrate relationship. *World's Poultry Science Journal*, 60: 186-195, 2004.
- Thirumdas R, Kadam D, Annapure US: Cold Plasma: an Alternative Technology for the Starch Modification, *Food Biophysics*, 2017a.
- Thirumdas R, Trimukhe A, Deshmukh RR, Annapure US: Functional and rheological properties of cold plasma treated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 157:1723-1731, 2017b.
- Tomesić M: Priprava i karakteriziranje modificiranog škroba tapioke s epiklorhidrinom, *Magistarski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 13-15, 2009.
- Upute za korištenje: Sustav za generiranje hladne plazme CPTS1. Ingeniare, Osijek
- van Beynum GMA, Roles JA: *Starch Conversion Technology*. Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 1985.
- Vukušić T: Primjena hladne plazme pri obradi voćnih sokova. *Doktorski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 2016.
- Waigh TA, Gidley MJ, Komanshek BU, Donald AM: The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline. *Carbohydrate Research*, 328, 165-176, 2000.
- Walter RH: *Polysaccharide association structures in food*. Marcel Dekker, Inc. New York, SAD, 1998.
- Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF: *Starch, chemistry and technology*. Second edition. Academic Press Inc. SAD, 1984.

Wischmann B, Norsker M, Adler-Nissen J: Food product developed to evaluate starch as a food ingredient. *Molecular Nutrition & Food Research*, 46, 167-173, 2002.