

ži amilozu i amilopektin, a fizikalnojer sadrži kristalnu i amorfnu fazu. Neoštetećne škrobne granule netopljive su u hladnoj vodi, međutim mogu reverzibilno absorbitati odredenu količinu vode pri čemu dolazi do povećanja volumena granula (bubrežne škrobove granule). Škrob se prilikom industrijske primjene u većini slučajeva mora *otpotpiti*. Otpapanje škroba naziva se želatinizacija, a provodi se zagrijavanjem škrobove suspenzije u vodi. Otpapanjem škroba dolazi do narušavanja kristalnog uređenja granule, otpapanja granula, povećanja viskoznosti, gubitka optičke aktivnosti te, pri dovoljnoj koncentraciji škroba, nastanka gela (Singh i sur., 2003; Babić 2007).

Hlađenjem želatiniziranog sustava škrob-voda sustav spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije, odnosno dolazi do povećivanja otopljenih molekula škroba vodikovim vezama što se naziva retrogradacija (Chang i sur., 2004). Retrogradacija škroba može imati sljedeće učinke: porast ili smanjenje viskoznosti, pojava neprozirnosti i mutnoće, taloženje kristala škroba, stvaranje gela te izlučivanje vode iz sustava - sinereza (Barsby i sur., 2001).

Iako nativni škrob ima značajnu primjenu u prehrambenoj industriji, postoji određena ograničenja u primjeni koja su vezana prije svega za retrogradaciju, nestabilnost pri visokim temperaturama, promjenu viskoznosti tijekom skladistišta i dr. Da bi se poboljšala ili postigla određena specifična funkcionalna svojstva škroba provode se različiti postupci modifikacije.

Modificirani škrobovi

Tretiranjem škroba različitim kemijskim sredstvima, fizikalnim postupcima, enzimskim putem ili kombinacijom navedenih postupaka proizvode se modificirani škrobovi različitih funkcionalnih svojstava.

Izraz *modificirani škrob* odnosi se na škrob koji sadrži izmijenjenu kemijsku i/ili fizikalnu strukturu u odnosu na prirodni škrob. U EU prema Direktivi 95/2/EC te amandmanu 98/72/EC modificirani škrobovi uvršteni su na listu dopuštenih prehranskih aditiva pod brojevima E1404 - E1451.

Najčešći kemijski postupci modifikacije škroba uključuju: esterifikaciju, eterenifikaciju, oksidaciju i umrežavanje. Škrobovi esteri i/ili eteri nastaju zamjenom hidroksilne skupine škroba esterskom ili eteriskom skupinom. Količina supstituiranih skupina u škrobovom lancu najčešće se izražava preko stupnja supstitucije (DS), koji se definira kao broj mola supstituenta po moli anhidroglikozidne jedinice. Za pripravu škrobovih estera namijenjen je upotreba u prehrambenoj industriji dozvoljena je upotreba acetanhidrida, vinil-acetata, sucicinanhidrida, okt-1-enilukancinanhidrida i natrijevog tripolifosfata (NCF). Temperatura želatinizacije acetiliranih škrobova značajno je niža, maksimalna viskoznost nešto je viša, a hlađenjem se viskoznost acetiliranog škroba u odnosu na nativni snižava. Osim toga, acetiliranjem se smanjuje retrogradacija, povećava kapacitet bubrenja i bistrica paste. Međutim, škrobovi acetati imaju manju stabilitet u kiselim uvjetima i tijekom mješanja pri visokim temperaturama (Babić i sur., 2009). Škrobovi esteri su puno stabilniji od škrobovnih estera, čak i u uvjetima visokih pH vrijednosti (Šubarić i sur., 2012).

Škrobovi esteri ili eteri imaju široku primjenu u proizvodnji hrane, prije svega za postizanje odgovarajuće teksture i stabilnosti prehranskih proizvoda (Saastrat i sur., 2005).

Najčešći fizikalni postupci modifikacije škroba su preželatinizacija, ekstruzija, bubrenje i dekstrinizacija. Modificiranje škroba fizikalnim postupcima može se primijeniti kao zaseban proces ili u kombinaciji s kemijskim postupcima modifikacije. *Preželatinizirani škrob* (PŠ) provodi se sušenjem prethodno želatiniziranog škroba raspršivanjem, ekstruzijom ili na valjicima. Osnovna karakteristika PŠ je brza hidratacija i otapanje već pri sobnoj temperaturi. PŠ se koriste kao dodaci u proizvodnji snack proizvoda, keksa, pekar-

sama granula škroba čime se ograničava bubrenje granule i smanjuje volumen udio u vodenoj fazi što dovodi do sniženja maksimalne viskoznosti paste (Ačkar i sur., 2010). Umreženi škrobovi upotrebljavaju se kada je potrebna stabilna, visoko-viskozna pasta otporna na procesiranje pri visokim temperaturama ili niskim pH vrijednostima (Woo i Seib, 1997).

Oksidirani škrobovi najčešće primjenjuju se u papirnoj i tekstilnoj industriji, no u posljednje vrijeme zahvaljujući maloj viskoznosti, visokoj stabilnosti i bistrici, sve više raste njihova upotreba u prehrambenoj industriji. Tijekom procesa oksidacije škroba dolazi do djelomičnog cijepanja glikozidnih veza (depolimerizacija) i oksidacije -OH skupina u karbonilnu i karboksilnu skupinu. Depolimerizacija škroba uzrokuje smanjenje kapaciteta bubrenja i viskoznosti škrobove paste, smanjenje temperature želatinizacije, porast topljivosti te smanjenje termičke stabilnosti škroba. Kako karboksilne i karbonilne skupine sterički ometaju udruživanje otopljenih molekula škroba, paste oksidiranih škrobova su bistrije i manje skloni retrogradaciji (Ptaszek i sur., 2013). U prehrambenoj industriji oksidirani škrobovi koriste se za ugušivanje, formiranje filma, povezivanje različitih sastojaka hrane te kao emulgatori (Lawal i sur., 2005).

Najčešći fizikalni postupci modifikacije škroba su preželatinizacija, ekstruzija, bubrenje i dekstrinizacija. Modificiranje škroba fizikalnim postupcima može se primijeniti kao zaseban proces ili u kombinaciji s kemijskim postupcima modifikacije. *Preželatinizirani škrob* (PŠ) provodi se sušenjem prethodno želatiniziranog škroba raspršivanjem, ekstruzijom ili na valjicima. Osnovna karakteristika PŠ je brza hidratacija i otapanje već pri sobnoj temperaturi. PŠ se koriste kao dodaci u proizvodnji snack proizvoda, keksa, pekar-

skih proizvoda, mesnih prerađevina, umaka i drugih proizvoda gdje se koriste u svrhu postizanja određene teksture, povezivanja različitih sastojaka i vezanja vode (Anastasiades i sur., 2002).

Ekratružija je proces u kojem se škrob modificira kombiniranim djelovanjem visokog tlaka, topline i smicanja. Na taj način škrobove molekule se cijepaju na manje jedinice, a kristalna struktura škrobovih granula se, ovisno o parametrima ekstruzije, djelomično ili potpuno narušava. Ekstrudirani škrobovi imaju veću topljivost u vodi i početnu viskoznost paste, a nizi kapacet vezanja vode i retrogradaciju u odnosu na nativne (Eliasson, 2004; Cui, 2005).

Bubreženje škroba (eng. annealing) provodi se tretiranjem škrobovih granula u uvjetima sušivske vode (>60% w/w) ili umjerene vlažnosti (40% w/w) pri temperaturama iznad staklastog prijelaza (T_g), ali ispod početne temperature želatinizacije (T_f) (Jayakody i Hoover, 2008). Bubreženje ima sljedeći utjecaj na strukturu škroba: povećanje stabilnosti granula, rast kristala, djelomično taljenje kristala, porast temperature želatinizacije te termičke stabilnosti, a smanjenje kapaciteta bubrenja (Jayakody i Hoover, 2008; Šubarić i sur., 2012).

Dekstrinski se proizvode suhim termičkim tretiranjem škroba, bez ili uz dodatak kiselina ili lužina kao katalizatora, pri temperaturama od 110 do 180 °C u vremenu od 3 do 24 min. Tijekom ovog postupka modifikacije dolazi do depolimerizacije molekula škroba. U odnosu na nativne škrobove, dekstrinski imaju niže temperature želatinizacije (određene se otapanju u hladnoj vodi), imaju nižu viskoznost i sprječavaju taloženja. Kad PŠ najčešće se koristi škrob krumpira zbog visokog kapaciteta vezanja vode te škrob voštanog kukuruznog škroba zbog smanjene retrogradacije i stabilnosti na procese zamrzavanje/odmrzavanje.

Škrob krumpira ima relativno velike granule, nizak sadržaj masti i proteinu te visok kapacitet vezanja vode. Daje paste visoke viskoznosti i zadovoljavajuće teksture za primje-

nu u mesnim proizvodima. Počinje želatinizirati na temperaturi pri kojoj proteini otpuštaju većinu vode priličnom denaturacije (72 - 76 °C) pa se primjenjuju kao dodatak za vezanje vode i poboljšanje teksture mesnih proizvoda (Tarté, 2009).

Supstituirani škrobovi, dobiveni tretiranjem škroba s propilenoksidom primjenjuju se za poboljšanje stabilnosti mesnih prerađevina na procese zamrzavanja/odmrzavanja (Tarté, 2009). Esterificirani škrobovi koriste se u svrhu vezanja vode, smanjuju gubitaka tijekom kuhanja, poboljšaju teksture i produžuju trajnosti mesnih proizvoda. Tretiranjem škroba otk-1-enilukancinanhidridom dolazi do adicije bifunkcionalnih skupina s hidrofilnim i hidrofobnim svojstvima te dobiveni modificirani škrobovi imaju emulgirajuća svojstva (Tesch, i sur., 2002; Song i sur., 2006). Ovi škrobovi dodaju se u mesne proizvode radi stabilizacije i zadiravanja masti tijekom kuhanja. U proizvodnji mesnih proizvoda, kao što su kobasice, dodatak supstituiranih škrobova naročito je poželjan pri korištenju mesa lošije kvalitete ili kod proizvoda s visokim udjelom vode. Kod spomenutih proizvoda uobičajeno se dodaju modificirani škrobovi u udjelu 2 - 3% (Tarté, 2009). Također, pri proizvodnji specifičnih mesnih proizvoda koji sadrže relativno visok udio masti, kao što su paštete, modificirani škrobovi s emulgirajućim svojstvima dodaju se s ciljem poboljšanja stabilnosti proizvoda.

Emulgirajući škrobovi nemaju zadovoljavajući sposobnost vezanja vode, stoga se pri razvoju različitih mesnih proizvoda, ovisno o udjelu vode, kombiniraju s drugim škrobovima koji imaju visok kapacitet vezanja vode.

Pri proizvodnji konzerviranih mesnih proizvoda, umreženi škrobovi imaju široku primjenu kao sredstva

Tablica 1. Primjena pojedinih skupina modificiranih škrobova u mesnoj industriji (Tarté, 2009).

Tip modifikacije	Svrha modifikacije	Funkcionalno svojstvo za mesnu industriju
Supstitucija	Poboljšanje topljivosti	Sniženje temperature želatinizacije Poboljšanje stabilnosti na procesu zamrzavanja/admiziranja te trajnosti proizvoda
Umrežavanje	Stabilizacija	Otpornost na visoke temperature te niži pH
Dekstrinizacija	Hidroliza	Niska viskoznost Zamjenske masti Poboljšanje topljivosti
Enzimi	Sniženje viskoznosti	Niža viskoznost Zamjenske masti
Oktenilsukcinat	Emulgiranje	Stabiliziranje emulzija Smanjenje gubitka masti

za postizanje željene teksture. Osim toga, prilikom sterilizacije osiguravaju nisku početnu viskoznost što omogućava brzi prijenos topline te nagli porast temperature potreban za brzu sterilizaciju, dok kasnije pri vrlo visokim temperaturama dolazi do ugušivanja, čime se postiže odgovarajuća tekstura proizvoda (Whistler i sur., 1984).

Škrob i modificirani škrobovi koriste se kao dodaci smjesama za prekrivanje površine pohanih mesnih proizvoda s ciljem poboljšanja teksture te sniženja apsorpcije ulja tijekom pranja (Primo-Martin, 2012). U tu svrhu koriste se visoko-amilozni modificirani škrobovi, koji imaju svojstvo formiranja filma te smanjuju apsorpciju masti (Fiszman i Salvadora, 2003), a umreženi škrobovi pospešuju hrskavost proizvoda (Han i sur., 2007).

U posljednje vrijeme sve je veća potražnja za prehrabnenim proizvodima sa smanjenim udjelom masti i/ili šećera. Kao posljedica toga raste potražnja za mesnim proizvodima smanjenog udjela masti. Masti imaju vrlo važnu ulogu u izgradnji strukture te postizanja odgovarajućih fizičko-kemijskih i senzorskih svojstava mesnih proizvoda. Stoga, kreiranje mesnih proizvoda s smanjenim udjelom masti (zamjena

određenog udjela masti s sirovinama niže kalorijske vrijednosti tzv. zamjenskim mastima) je vrlo složan zadatak i predstavlja pravi izazov za mesnu industriju. Pri kreiranju mesnih proizvoda smanjenog udjela masti kombiniraju se modificirani škrobovi, hidrokoloidi i proteini, kako bi se postigla zadovoljavajuća tekstura proizvoda (Kao i Lin, 2006). Primenjeno navedenih dodataka posvećava se i udio vode u proizvodu s obzirom da navedene sirovine imaju velik kapacitet vezanja vode (naročito modificirani škrobovi i hidrokoloidi) te se na taj način i snižava cijenjena proizvoda. Dekstrini su proizvodi na bazi škroba koji se koriste u svrhu zamjene određenog udjela masti u mesnim proizvodima te za poboljšanje teksture mesnih proizvoda. Osim toga, dekstrini se koriste kao dodaci različitim zaštitnim slojevima te smjesama za oblaganje mesnih proizvoda (npr. polugotovi proizvodi za pohanje).

Kao zamjena za masti može se koristiti nativni škrob riže koji nakon želatinizacije daje gel fine kremaste teksture. Rižni škrob ima znatno manje granule od ostalih škrobova zbog čega daje paste i gelove jedinstvenih reoloških svojstava i teksture (Eliasson, 2004).

Zaključak

Kao što je prikazano u radu, škrob i derivati škroba imaju široku primjene

hidrolize koji sadrže manje od 5 % glukoze, maltoze i maltotrioze, također, se koristi kao zamjene za masti u proizvodnji različitih mesnih proizvoda (Ma i sur., 2006). Maltodekstrini predstavljaju grupu proizvoda na bazi škroba s dekstrinom ekvivalentom nizini od 20, a proizvode se enzimskom hidrolizom škroba. Osim kao zamjenske masti, upotrebljavaju se i kao dodaci za postizanje određene teksture prehrabnenih proizvoda, kao što su umice i instant juhe. U proizvodnji kuhanih mesnih preradevin koriste se kao sredstvo za povezivanje različitih sastojaka (Linden i Lorient, 2012).

U proizvodnji surimi proizvoda škrobovi se dodaju s ciljem vezanja vode te poboljšanja teksture. No, najznačajnija uloga škroba u proizvodnji surimi proizvoda je ekonomičnost što se postiže povećanjem udjela suhe tvari dodatkom škrobova kao znatno jeftinije sirovine (Eliasson, 2004). U tu svrhu koristi se kombinacija modificiranih i nativnih škrobova u udjelu 3 - 8% (Lee i sur., 1992). Kao nativni škrobovi najčešće se koriste škrobovi tapioke i krumpira, dok se kao modificirani škrobovi koriste modifikati voštanoog kukuruznog škroba, tapioke i krumpira.

Sol u mesnim proizvodima utječe na okus, na smanjenje gubitaka tijekom pranja, vezanje vode i masti te teksturu proizvoda (Fernández-Ginés i sur., 2005). Ruusunen i sur. (2003) u svom su radu istraživali mogućnost zamjene određenog udjela soli u hrenovkama drugim aditivima. Rezultati istraživanja pokazali su da se sniženje udjela soli u hrenovkama (ispod 1,5%) može nadomjestiti dodatkom kombinacije aditiva: modificirani škrob tapioke, natrij citrat i ljuška pšeničnog zrna te time postići zadovoljavajuću kvalitetu proizvoda.

Veterinarski dani 2013

Općina, 09.-12. listopad 2013

na mesnoj industriji s ciljem postizanja specifičnih svojstava proizvoda, smanjenja cijene proizvoda, kao zamjene za masti i dr. Razvoj novih modificiranih škrobova i istraživanja kombinacije različitih škrobova s drugim nenesnim sastojcima pruža velike mogućnosti za razvoj novih i poboljšanje postojećih proizvoda mesne industrije.

Literatura

- Ačkar Đurdica, J. Babić, D. Šubarić, Mirela Kopjar, B. Milicević (2010): Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin. Carbohydr. polym. 81, 62-66.
- Agrosynergie (2010) . Evaluation of Common Agricultural Policy Measures applied to the Starch Sector Final Report, 2010. http://ec.europa.eu/agriculture/eval/reports/starch/chapter2_en.pdf
- Anastasiades A., S. Thanou, D. Loulis, A. Stapatori, T. D. Karapantios (2002): Rheological and physical characterization of pregelatinized maize starches. J. Food Eng., 52, 57-66.
- Babić, J. (2007): Utjecaj acetaliranja i dodatka na reološka i termofunkcionalna svojstva škroba kukuruza i tapioke. Doktorska disertacija, Prehrabreno-tehnološki fakultet. Sveučilišta u Osijeku, Osijek, 2007.
- Babić, J., D. Šubarić, Nela Nedić Tiban, Mirela Kopjar (2009): Acetylation and characterization of corn starch. J. Food Sci. Techn., 46, 423-426.
- Barsby, T. L., A. M. Donald, P. J. Frazier (2001): Starch: Advances in Structure and Function. The Royal Society of Chemistry, UK, 2001.
- Chang, Y. H., S. T. Lim, B. Yoo (2004): Dynamic rheology of corn starch-sugar composites. J. Food Eng., 64, 521-527.
- Cui, S. W. (2005): Food Carbohydrates. CRC Press, Boca Raton, SAD, 2005.
- Eliasson, A. C. (2004): Starch in Food. Woodhead Publishing Ltd, Engleska, 2004.
- Fernández-Ginés, J. M., J. Fernández-López, E. Sayas-Barberá, J. A. Pérez-Alvarez (2005): Meat Products as Functional Foods: A Review. J. Food Sci., 70, 37-43.
- Fisman, S., A. Salvador (2003): Recent developments in coating batters. Trends in Food Sci. Techn., 14, 399-407.
- Han, J. A., M. J. Lee, S. T. Lim (2007): Utilization of oxidized and cross-linked corn starches in wheat flour batter. Cereal Chem., 84, 582586.
- Jayakody, L., R. Hoover (2008): Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins - a review. Carbohydr. polym., 78, 219-231.
- Song, X., G. He, H. Ruan, Q. Chen (2006): Preparation and properties of octenyl succinyl anhydride modified earlyIndica rice starch. Starch 58, 109-117.
- Subarić, D., J. Sadadinović, J. Babić, D. Milicević, B. Muhammedbegović (2005): Primjena enzima u tehnologiji škroba. Technologica acta, 2, 185-188.
- Šubarić, D., J. Babić, Đurdica Ačkar (2012): Modificiranje škroba radi proširenja primjene. Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, 1, 247-258.
- Tarté, R. (2009): Ingredients in Meat Products, Properties, Functionality and Applications. Springer Science + Business Media, LLC, New York, SAD, 2009.
- Tesch, S., C. Gerhards, H. Schubert (2002): Stabilization of emulsions by OSA starches. J. Food Eng., 54, 167-174.
- Whistler, R.L., J. N. BeMiller, E. F. Paschall (1984): Starch: Chemistry and Technology, Second Edition. Academic press, San Diego, SAD, 1984.
- Woo, K., P. A. Seib (1997): Crosslinking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimeta phosphate. Carbohydr. Polym., 33, 263-271

oxidized starches water systems. Starch 65, 134-145.

Ruusunen M., J. Vainionpaa, E. Poulsen, M. Lyly, L. Lähteenmäki, M. Niemistö, R. Ahvenainen (2003): Physical and sensory properties of low-salt phosphate-free frankfurters composed with various ingredients. Meat sci. 63: 9-16.

Saarvat, S., C. Puttanlek, V. Rungatsch-hong, D. Uttrapap (2005): Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. Carbohydr. polym., 61, 211-221.

Singh, N., J. Singh, L. Kaur, N. Sing Hodsi, B. Singh Gill (2003): Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Food Chem., 81, 219-231.

Song, X., G. He, H. Ruan, Q. Chen (2006): Preparation and properties of octenyl succinyl anhydride modified earlyIndica rice starch. Starch 58, 109-117.

Subarić, D., J. Sadadinović, J. Babić, D. Milicević, B. Muhammedbegović (2005): Primjena enzima u tehnologiji škroba. Technologica acta, 2, 185-188.

Šubarić, D., J. Babić, Đurdica Ačkar (2012): Modificiranje škroba radi proširenja primjene. Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, 1, 247-258.

Tarté, R. (2009): Ingredients in Meat Products, Properties, Functionality and Applications. Springer Science + Business Media, LLC, New York, SAD, 2009.

Tesch, S., C. Gerhards, H. Schubert (2002): Stabilization of emulsions by OSA starches. J. Food Eng., 54, 167-174.

Whistler, R.L., J. N. BeMiller, E. F. Paschall (1984): Starch: Chemistry and Technology, Second Edition. Academic press, San Diego, SAD, 1984.

Woo, K., P. A. Seib (1997): Crosslinking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimeta phosphate. Carbohydr. Polym., 33, 263-271

Dostavljen: 28.5.2013.
Prihvaćeno: 20.6.2013.

VETERINARSKI DANI 2013