Utjecaj dodatka pogače lješnjaka na svojstva kukuruznih ekstrudata dobivenih superkritičnom \(CO_{2}\) ekstruzijom

Malenica, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:589723

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Josip Malenica

UTJECAJ DODATKA POGAČE LJEŠNJAKA NA SVOJSTVA KUKURUZNIH EKSTRUDATA DOBIVENIH SUPERKRITIČNOM CO_2 EKSTRUZIJOM

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2017.

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: Prehrambeno inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na III. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 3. srpnja 2017.
Mentor: doc. dr. sc. *Antun Jozinović*

Utjecaj dodatka pogače lješnjaka na svojstva kukuruznih ekstrudata dobivenih superkritičnom CO_2 ekstruzijom

Josip Malenica, 391-DI

Sažetak:
Ekstruzija je vrlo značajan proces u prehrambenoj industriji, a kao sirovina za ekstruziju često se koristi kukuruzna krupica. U današnje vrijeme svijest potrošača o kvalitetnoj prehrani je na visokoj razini. Zbog poboljšanja svojstava i nutritivne vrijednosti proizvoda u krupicu se mogu dodavati različiti dodaci. Također, negativne promjene u hrani koje nastaju zbog visoke temperature, mogu se smanjiti primjenom superkritične CO_2 ekstruzije (SCFX).
Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj SCFX ekstruzije i dodatka odmašćene pogače lješnjaka (u udjelima od 3 %, 6 % i 9 %) na svojstva SCFX ekstrudata. Dobivenim SCFX ekstrudatima ispitana su fizikalna i reološka svojstva te su rezultati uspoređeni s neekstrudiranim uzorcima.
Utvrđeno je da dodatkom pogače lješnjaka dolazi do smanjenja ekspanzijskog omjera i povećanja nasipne mase ekstrudata. SCFX ekstruzija uzrokovala je potamnjivanje svih uzoraka. Indeks apsorpcije vode povećao se nakon SCFX ekstruzije kod svih uzoraka, dok se indeks topljivosti u vodi povećao samo kod čiste krupice i dodatka 3 % pogače lješnjaka. Postupkom SCFX ekstruzije i dodatkom pogače lješnjaka došlo je do smanjenja viskoznosti vrha, a SCFX ekstrudati su imali manju sklonost retrogradaciji.

Ključne riječi: ekstruzija, superkritični CO_2, pogača lješnjaka, kukuruzna krupica

Rad sadrži: 39 stranica
13 slika
5 tablica
0 priloga
54 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

1.	prof. dr. sc. *Drago Šubarić*	predsjednik
2.	doc. dr. sc. *Antun Jozinović*	član-mentor
3.	prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*	član
4.	izv. prof. dr. sc. *Đurđica Ačkar*	zamjena člana

Datum obrane: 7. srpnja 2017.

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

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

Graduate program of Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Food engineering
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its extraordinary session no. III. held on July 3, 2017.
Mentor: *Antun Jozinović*, PhD, assistant prof.

Influence of hazelnut cake addition on properties of supercritical CO_2 corn extrudates

Josip Malenica, 391-DI

Summary:
Extrusion is very significant process in food industry, where corn grits is often used as main raw material. Today consumers are very aware and sensitive about nutrition quality. In order to enhance nutritive value and physical and chemical properties of extruded products, various supplements can be added to corn grits. Also, negative changes in food resulting from high temperatures, can be reduced by using supercritical CO_2 extrusion (SCFX).
The aim of this study was to investigate the properties of SCFX corn extrudates with addition of defatted hazelnut cake (with a share of 3%, 6% and 9%). Physical and rheological properties of the SCFX extrudates were investigated in relation to non-extruded samples.
Results showed a decrease in expansion ratio and increase of bulk density with addition of hazelnut cake. SCFX extrusion caused decrease of lightness in all samples. Water absorption index was increased after SCFX extrusion process for all samples, while water solubility index was increased only for control corn grits and sample with addition of 3% hazelnut cake. Addition of hazelnut cake and SCFX extrusion process decreased peak viscosity and SCFX extrudates were less prone to retrogradation.

Key words: extrusion, supercritical CO_2, hazelnut cake, corn grits

Thesis contains: 39 pages
13 figures
5 tables
0 supplements
54 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. *Drago Šubarić*, PhD, prof. — chair person
2. *Antun Jozinović*, PhD, assistant prof. — supervisor
3. *Tihomir Moslavac*, PhD, prof. — member
4. *Đurđica Ačkar*, PhD, associate prof. — stand-in

Defense date: July 7, 2017

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

Zahvaljujem svojim roditeljima i svojoj supruzi što su mi omogućili studiranje te ostaloj obitelji koji su mi bili podrška tijekom studija. Nadalje, zahvaljujem svojim kolegama s kojima sam tijekom studija surađivao i međusobno si pomagali. Posebno zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Antunu Jozinoviću i Jeleni Panak Balentić, mag. ing. na dostupnosti, savjetima i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. EKSTRUZIJA 4

2.2. PODJELA UREĐAJA ZA EKSTRUZIJU 4

2.2.1. Podjela ekstrudera prema termodinamičkim uvjetima rada 5

2.2.2. Podijela ekstrudera prema veličini smicanja 5

2.2.3. Podjela ekstrudera prema načinu stvaranja tlaka 6

2.3. PRINCIP RADA EKSTRUDERA 9

2.4. EKSTRUZIJA SA SUPERKRITIČNIM CO_2 11

2.4.1. Primjena ekstruzije sa superkritičnim CO_2 u prehrambenoj industriji 12

2.5. SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH PROIZVODA 13

2.5.1. Kukuruz (*Zea mays*) 13

2.5.2. Lješnjak (pogača) 15

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. ZADATAK 18

3.2. MATERIJALI 18

3.3. METODE 18

3.3.1. Ekstruzija smjesa kukuruzne krupice s pogačom lješnjaka 18

3.3.2. Određivanje ekspanzijskog omjera (EO) 19

3.3.3. Određivanje nasipne mase ekstrudata 19

3.3.4. Određivanje boje zamjesa i ekstrudata 20

3.3.5. Indeks apsorpcije vode (WAI) i indeks topljivosti u vodi (WSI) 21

3.3.6. Određivanje viskoznosti brašna Brabenderovim viskografom 22

4. REZULTATI I RASPRAVA 24

4.1. REZULTATI 25

4.2. RASPRAVA 29

5. ZAKLJUČCI 32

6. LITERATURA 34

Popis oznaka, kratica i simbola

BD	nasipna masa (engl. bulk density)
BU	Brabenderove jedinice (engl. Brabender Units)
C	zasićenost boje (engl. Chroma)
EO	ekspanzijski omjer
h°	ton boje (engl. hue angle)
L, a*, b**	parametri CIELab sustava za boju
PTF	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
SCFX	ekstruzija superkritičnim fluidom (engl. supercritical fluid extrusion)
WAI	indeks apsorpcije vode (engl. water absorption index)
WSI	indeks topljivosti u vodi (engl. water solubility index)
Δ*E*	ukupna promjena boje

1. UVOD

Ekstruzija je mehanički i termički proces u kojem se materijal s pomoću klipa ili jednog ili dva rotirajuća puža u stacionarnom kućištu pod tlakom prisiljava na gibanje, miješanje i smicanje kroz ekstruder i sapnicu koja se nalazi na kraju stacionarnog kućišta. Sam materijal se unutar ekstrudera zagrijava uslijed smicanja i trenja (Tanasković, 2014). Ekstruzija je proces koji se već neko vrijeme intenzivno koristi u različitim industrijama, a u novije vrijeme sve više se počinje koristiti ekstruzija sa superkritičnim CO_2 (SCFX – engl. supercritical fluid extrusion). Prednost primjene SCFX ekstruzije je snižavanje temperature kojom se djeluje na smjesu u ekstruderu te se na taj način manje oštećuju i degradiraju termolabilni spojevi i dobivaju produkti s višom nutritivnom vrijednošću. Zbog snižene temperature cjelokupnog procesa snižen je i utrošak energije, što proces čini ekonomski opravdanim (Panak Balentić i sur., 2017). U današnje vrijeme zbog dostupnosti informacija svijest među potrošačima o pravilnoj prehrani je na vrlo visokoj razini, a sukladno tome i zahtjevi potrošača o nutritivnoj kvaliteti proizvoda. Istraživanja su pokazala da zamjena dijela brašna s brašnom drugih žitarica ili nusproizvodima iz različitih prehrambenih industrija može pridonijeti nutritivnoj kvaliteti finalnog proizvoda. U ovom radu se dio kukuruzne krupice zamjenjuje pogačom lješnjaka koja je nusproizvod u tehnologiji dobivanja ulja u procesu prešanja.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka odmašćene pogače lješnjaka na svojstva kukuruznih ekstrudata, te ispitati utjecaj superkritične CO_2 ekstruzije na fizikalna svojstva ekstrudata.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. EKSTRUZIJA

Ekstruzija je jedan od najvažnijih procesa 20-tog stoljeća, te je kao takva našla primjenu u različitim granama industrije poput industrije plastike, industrije cijevi, hrane za životinje, industrije polietilenskih filmova te prehrambenoj industriji najviše u proizvodnji snack proizvoda, tjestenine, keksa, različitih proizvoda konditorske industrije te za modificiranje i obogaćivanje sastava brašna i škroba u pekarskoj industriji (Panak Balentić i sur., 2017).

Princip rada ekstrudera se temelji na tome da se materijal pomoću klipa ili jednog ili dva rotirajuća puža koja se nalaze u stacionarnom kućištu potiskuje pod tlakom kroz ekstruder i sapnicu kako bi se dobio proizvod željenog oblika. U ekstruderu dolazi do dodatnog miješanja, zagrijavanja, smicanja i sušenja materijala (Jozinović, 2011).

Funkcije ekstrudera omogućuju njegovu upotrebu u različitim operacijama prehrambene industrije koje uključuju:

- aglomeraciju,
- dehidrataciju,
- ekspanziju,
- želatinizaciju,
- miješanje,
- homogenizaciju,
- denaturaciju proteina,
- pasterizaciju i sterilizaciju,
- oblikovanje (Panak Balentić i sur., 2017).

2.2. PODJELA UREĐAJA ZA EKSTRUZIJU

Suvremeni ekstruderi pripadaju u grupu HTST uređaja. Takvi uređaji i procesi su posebno važni kod procesiranja hrane zbog vrlo osjetljivih komponenti hrane koje se degradiraju pri visokim temperaturama kao što su vitamini, proteini, aminokiseline i sl. Zbog smanjenog vremena

tretiranja dolazi do slabije degradacije takvih sastojaka (Móscicki i Wójtowicz, 2011). U prehrambenoj industriji ekstruderi se mogu podijeliti u nekoliko skupina i to prema:

- termodinamičkim uvjetima rada,
- načinu stvaranja tlaka,
- veličini smicanja (Jozinović, 2011).

2.2.1. Podjela ekstrudera prema termodinamičkim uvjetima rada

Adijabatski (autogeni) ekstruderi

Adijabatski ekstruderi rade pri približno adijabatskim uvjetima. Oni mehanički rad koji se odvija prilikom gibanja materijala kroz uređaj pretvaraju u toplinu. Tijekom prolaska materijala kroz uređaj na njega djeluju sile trenja i smicanja, što kao posljedicu ima pretvorbu mehaničkog rada u toplinu. Obično se kod ovakvih tipova ekstrudera toplina niti dovodi niti odvodi (Jozinović, 2011). Kod ovakvih tipova ekstrudera potrebna je niska vlažnost sirovine (Tanasković, 2014).

Izotermni ekstruderi

Kod izotermnih ekstrudera se tijekom procesa održava određena konstantna temperatura na način da se odvodi toplina koja je nastala pretvorbom iz mehaničkog rada te se na taj način vrši hlađenje (Jozinović, 2011).

Politropski ekstruderi

Politropski ekstruderi rade između adijabatskih i izotermnih uvjeta rada, pri čemu se neki više približavaju adijabatskim, a neki izotermnim uvjetima rada (Jozinović, 2011). U pravilu se u prehrambenoj industriji koristi ovaj tip ekstrudera (Tanasković, 2014).

2.2.2. Podjela ekstrudera prema veličini smicanja

Ekstruderi hladnog oblikovanja

Ekstruderi ovakve vrste imaju glatko kućište, mala smicanja, male brzine okretaja puža te puževi imaju duboke navoje, a koriste se za oblikovanje tijesta, keksa, mesnih proizvoda te određenih konditorskih proizvoda (Tanasković, 2014).

Ekstruderi za postizanje visokih tlakova

Kod ovakvih ekstrudera je karakteristično da se ne provodi ekspanzija na izlazu iz ekstrudera, a toplina se dovodi izvana. Sirovine se prije ulaska u ekstruder pripremaju tako da se miješaju do konzistencije tijesta, a kućište je užljebljeno radi poboljšanja miješanja. Obično se koristi za proizvode mekane konzistencije s povišenim udjelom vlage.

Visokosmični (Collet) ekstruderi

Kod ovakvog tipa ekstrudera tipično je kućište sa žljebovima i puževima s plitkim navojem. Koristi se za sirovine s relativno niskim udjelom vlage od oko 12 %. Temperatura same sirovine u uređaju brzo dosegne vrijednost višu od 175 °C pri čemu dolazi do reakcija dekstrinizacije i parcijalne želatinizacije škroba. Na izlazu proizvod ekspandira te se suši, što mu daje hrskavu i poroznu strukturu. Najčešće se koristi za proizvodnju ekspandiranih snack proizvoda (Riaz, 2000).

2.2.3. Podjela ekstrudera prema načinu stvaranja tlaka

Ekstruderi viskozno-vlačnog toka (indirektni tip)

Kod ovakvog tipa ekstrudera materijal se tijekom gibanja kroz uređaj ponaša kao ne-newtonski fluid što bitno utječe na promjenu svojstva materijala. Najčešće se primjenjuje u konditorskoj industriji i to za ekstrudiranje vrlo ljepljivih materijala (Jozinović, 2011).

Ekstruderi pozitivnog tlaka (direktni tip)

Ekstruderi pozitivnog tlaka mogu biti:

- klipni ekstruderi,
- pužni ekstruderi (s jednim ili dva puža).

Klipni ekstruderi

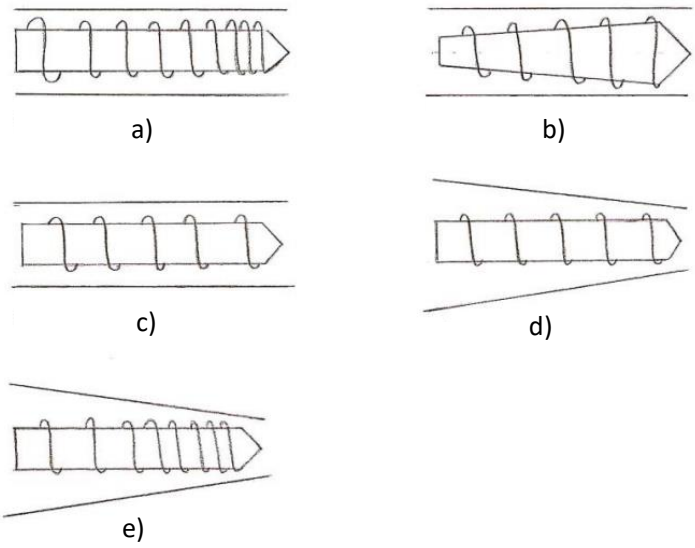
Klipni ekstruder je najjednostavnija izvedba ekstrudera koji se sastoji od cilindra i klipa. Takav ekstruder radi tako da klip tlači i gura materijal kroz cilindar, pri čemu dolazi do smicanja, a svojstva ekstrudata su gotovo nepromijenjena u odnosu na prvotnu sirovinu. U industriji ovaj tip ekstrudera se najčešće koristi za nadijevanje kobasica i za ekstruziju kukuruzne mase kod izrade prženog kukuruznog čipsa (Jozinović, 2011).

Pužni (vijčani) ekstruderi

Izvedba pužnog ekstrudera može biti takva da ima jedan ili dva paralelna puža ili vijka. Ekstruderi s dva puža imaju puževe postavljene paralelno i oni mogu biti različite konstrukcije. Puževi mogu biti razdvojeni ili isprepleteni potpuno ili djelomično. Ekstruderi s jednim pužem mogu biti sa smanjenjem ili povećanjem koraka i promjera puža ili kućišta ili oba (Jozinović, 2011).

S obzirom na izvedbu puža i kućišta postoji nekoliko tipova jednopužnih ekstrudera (**Slika 1**):

- kod kojih se korak puža smanjuje prema kraju,
- kod kojih se promjer puža povećava prema kraju,
- s navojem (žljebovima) na unutrašnjoj površini kućišta,
- kod kojih se kućište konusno sužava,
- kod kojih se korak smanjuje prema kraju, a kućište se konusno sužava (Jozinović, 2011).



Slika 1 Tipovi puža i kućišta kod jednopužnih ekstrudera. **a)** korak puža smanjuje se prema kraju; **b**) promjer puža povećava se prema kraju; **c)** s navojem (žljebovima) na unutarnjoj površini kućišta; **d)** kućište se konusno sužava; **e)** korak se smanjuje prema kraju, a kućište se konusno sužava (Jozinović, 2011)

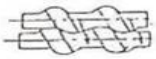
Jednopužni ekstruderi su pogodni za postizanje visokog tlaka, ovisno o dužini pužnice, dubini žljebova, konstrukciji puža i viskoznosti materijala.

Osnovna razlika između ekstrudera s jednim pužem i s dva puža je u samom mehanizmu transporta materijala. Kod jednopužnih ekstrudera transport materijala se vrši zbog razlike sile trenja i smicanja na mjestima gdje materijal dolazi u kontakt s pužnicom i kućištem. Kod dvopužnih ekstrudera s uzajamno zahvaćenim puževima onemogućeno je okretanje materijala s pužnicom te je u tom slučaju trenje od manjeg značenja, a i oblik pužnice ima određeni utjecaj (Lovrić, 2003).

Kod dvopužnih ekstrudera postoji niz prednosti s obzirom na ekstrudere s jednim pužem, a to su:

- jednostavnije održavanje i čišćenje zbog svojstva samočišćenja,
- manje pulsiranje materijala na izlazu,
- moguće je procesiranje vrlo vlažnih, viskoznih i ljepljivih materijala koji sadrže relativno visoku količinu ulja,
- moguće je procesirati vrlo široki spektar materijala s obzirom na granulaciju (Tanasković, 2014).

Kod dvopužnih ekstrudera navoji pužnice mogu se potpuno, djelomično ili uopće ne zahvaćati (**Slika 2**) te se koriste različiti geometrijski presjeci pužnica ovisno o željenom finalnom proizvodu (Tanasković, 2014).

		SUSTAV	ROTACIJA U SUPROTNOM SMJERU	ROTACIJA U ISTOM SMJERU
ISPREPLETENI	POTPUNO ISPREPLETENI	UZDUŽNO I POPREČNO ZATVORENI		TEORIJSKI NEMOGUĆE
		UZDUŽNO OTVORENI / POPREČNO ZATVORENI	TEORIJSKI NEMOGUĆE	
		UZDUŽNO I POPREČNO OTVORENI	TEORIJSKI MOGUĆE, ALI U PRAKSI NEIZVEDIVO	
	DJELOMIČNO ISPREPLETENI	UZDUŽNO OTVORENI / POPREČNO ZATVORENI		TEORIJSKI NEMOGUĆE
		UZDUŽNO I POPREČNO OTVORENI		
				
RAZDVOJENI		UZDUŽNO I POPREČNO OTVORENI		

Slika 2 Podjela dvopužnih ekstrudera (Pozderović, 2009)

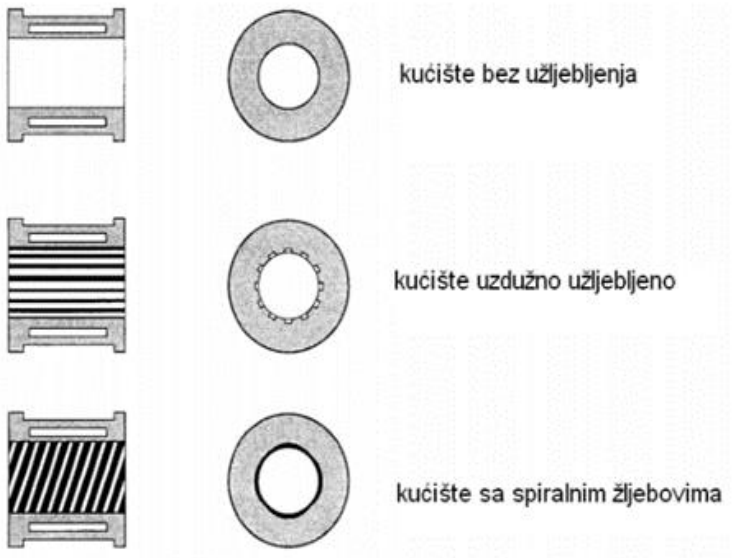
Dvopužni ekstruderi se mogu podijeliti s obzirom na smjer okretanja pužnice na:

- ekstruderi s istosmjernim okretajima pužnice,
- ekstruderi sa suprotnim smjerovima okretaja pužnice (Tanasković, 2014).

2.3. PRINCIP RADA EKSTRUDERA

Ekstruder se sastoji od elektromotora, reduktora za reguliranje brzine, prijenosnika, jednog ili dva puža, kućišta, glave ekstrudera, sapnice i noža (Babić, 2011). Najvažniji dio ekstrudera je puž, a njegove dimenzije se označavaju s obzirom na promjer (npr. 10 D – označava da je duljina puža 10 puta veća od njegovog promjera). Ekstruder sadrži i uređaj za hlađenje i grijanje, regulatore i senzore za temperaturu te mehanizam za naknadno doziranje sastojaka (Jukić i Koceva Komlenić, 2013).

Unutrašnja površina kućišta ekstrudera može biti glatka ili ožljebljena (**Slika 3**). Ožljebljena površina se koristi kako bi se smanjilo proklizavanje materijala do kojeg dolazi kada smično naprezanje postane veće od adhezije materijala uz stjenke kućišta.

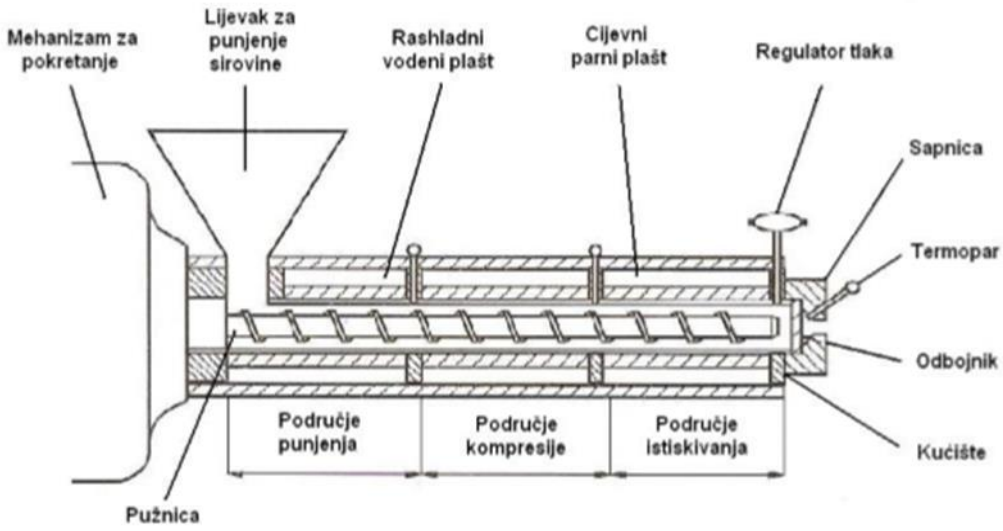


Slika 3 Tipične konfiguracije kućišta (Rokey, 2000)

Na kraju ekstrudera se nalazi sapnica koja oblikuje i ekspanzijom suši proizvod odnosno ekstrudat. Oblik sapnice određuje veličinu i oblik ekstrudata. Brzina istjecanja materijala kroz sapnicu ovisi o viskoznosti materijala, obliku i promjeru sapnice i o razlici tlaka (Pozderović, 2009).

Kako je prikazano na **Slici 4**, osnovne zone jednopužnog ekstrudera su:

- zona uvlačenja (napajanja),
- zona kompresije (prijelaza),
- zona istiskivanja i oblikovanja (Lovrić, 2003).



Slika 4 Presjek jednopužnog ekstrudera s odgovarajućim zonama (Lovrić, 2003)

Zadaća zone uvlačenja je da prihvati materijal i transportira ga do zone kompresije. Uređaj za doziranje mora osigurati jednolično i konstantno doziranje materijala što je vrlo bitno za proces. Najčešće se sastoji od puža koji transportira materijal, a reguliranjem broja okretaja puža doziraju se manje ili veće količine materijala (Jozinović, 2015).

U zoni kompresije dolazi do smicanja materijala te se mehanička energija pretvara u toplinu, što za posljedicu ima porast temperature i plastificiranje materijala koji je u početnom stanju bio praškast ili granuliran. Zbog zagrijavanja u ovoj fazi procesa dolazi do kuhanja, želatinizacije i sterilizacije (Jozinović, 2015).

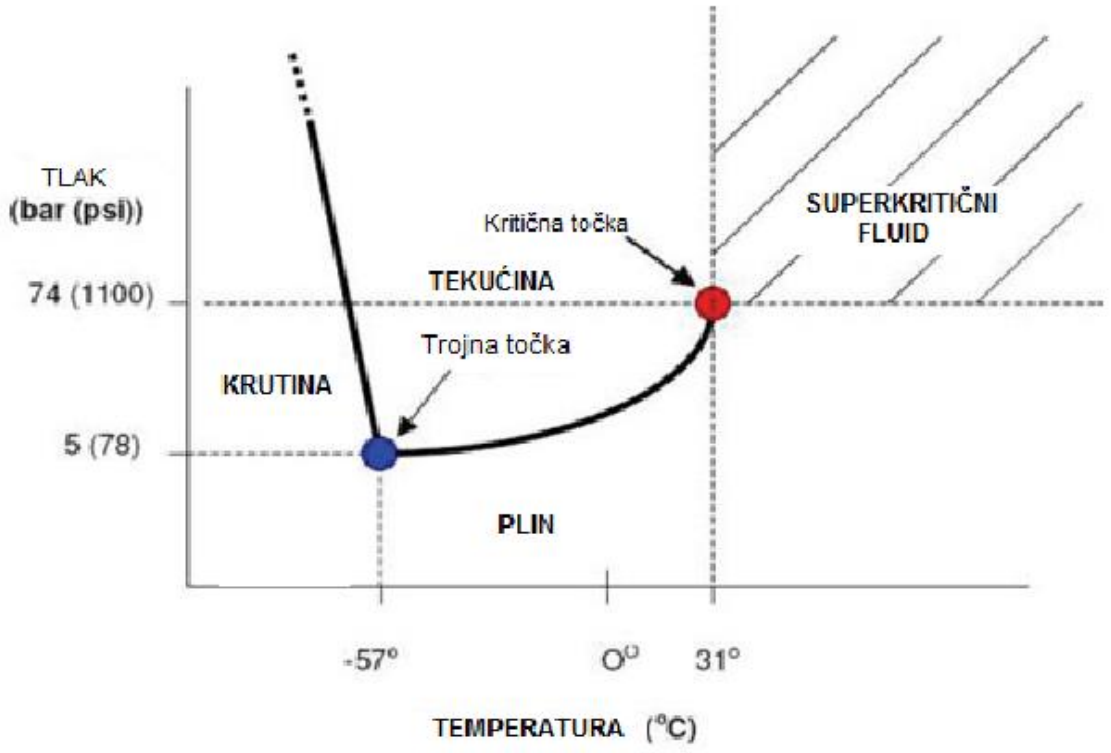
Zona istiskivanja ima za zadaću prihvatiti stlačeni materijal, homogenizirati ga i potiskivati kroz sapnicu pri konstantnom talku. Homogenizacija se postiže zbog sile smicanja i miješanja uslijed uzdužnog i poprečnog gibanja materijala kroz kućište (Jozinović, 2015).

Na proces ekstruzije i kvalitetu finalnog proizvoda veliki utjecaj imaju fizikalno-tehnološka svojstva, poput prijenosa topline, prijenosa mase, prijenosa impulsa sile te vremena zadržavanja i njegova raspodjela u pojedinim zonama ekstrudera (Móscicki i Wójtowicz, 2011).

Maksimalan tlak se postiže na kraju puža pri izlasku materijala iz sapnice gdje tlak pada na atmosferski. Tijekom izlaska materijala kroz sapnicu zbog razlike između tlakova i temperatura dolazi do naglog ekspandiranja i sušenja materijala (Pozderović, 2009).

2.4. EKSTRUZIJA SA SUPERKRITIČNIM CO_2

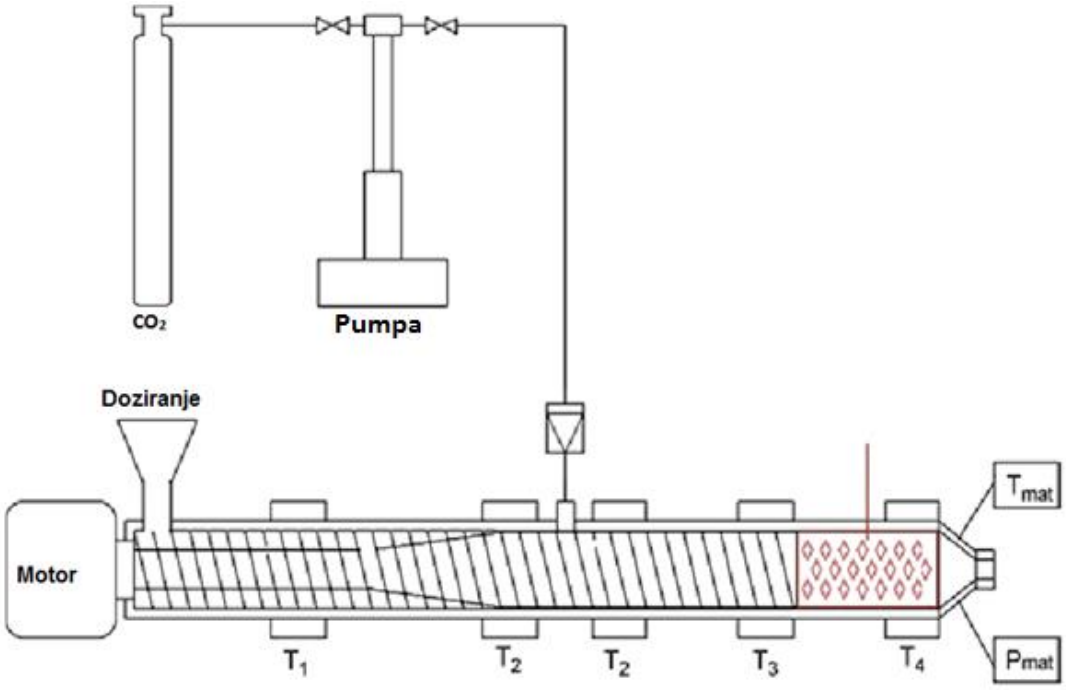
Ekstruziju sa superkritičnim fluidima (SCFX) razvili su i patentirali Rizvi i Mulvaney 1992. godine (Panak Balentić i sur., 2017). Određeni fluid je u superkritičnom stanju onda kada su vrijednosti tlaka i temperature iznad kritične točke vrijednosti temperature i tlaka (**Slika 5**) za taj fluid.



Slika 5 Fazni dijagram za CO_2 (Panak Balentić i sur., 2017)

Primjena procesa SCFX ekstruzije započela je u industriji plastike, pa su tako razni istraživači pratili utjecaj superkritičnog CO_2 na reološka svojstva, temperaturu staklastog prijelaza, poroznost te svojstva plastificiranja, kao i mogućnost uporabe superkritičnog CO_2 kao

plastifikatora i agensa za stvaranje pjene (Kazarian, 2000; Nalawade i sur., 2006; Sato i sur.; 1999; Gourgouillon i sur., 1998; Sauceau i sur., 2007; Lee i sur., 1998; Lee i sur., 2006).



Slika 6 Shematski prikaz SCFX ekstrudera (Sauceau i sur., 2007).

2.4.1. Primjena ekstruzije sa superkritičnim CO_2 u prehrambenoj industriji

U novije vrijeme SCFX ekstruzija se osim u industriji plastike i polimera sve više koristi i u prehrambenoj industriji. Tako su mnogi znanstvenici (Boyaci i sur., 2012; Ondo i sur., 2013; Wang i Ryu, 2013a; 2013b; Manoi i Rizvi, 2008; 2010; Ruttarattanamongkol i sur., 2011; Jeong i Toledo, 2004) ispitivali mogućnost upotrebe superkritičnog CO_2 u procesu ekstruzije u svrhu poboljšanja ekspanzije ekstrudiranih proizvoda, pri čemu superkritični CO_2 ima ulogu povećanja zračnih prostora i zamjene vodene pare kao sredstva za ekspanziju u procesima obične ekstruzije. Ispitivala se također i mogućnost upotrebe ekstruzije sa superkritičnim CO_2 za proizvodnju ekstrudata pri nižim temperaturama, što kao posljedicu ima niže energetske troškove te bolju kvalitetu proizvoda i očuvanje termolabilnih komponenti u hrani (Panak Balentić i sur., 2017).

Primjena superkritičnog CO_2 je pogodna zbog njegove *GRAS* (engl. *Generally Recognized as Safe*) oznake, pa se smatra da je potpuno siguran za primjenu u proizvodnji i preradi hrane. CO_2 u superkritičnom stanju je nezapaljiv, netoksičan, neeksplozivan, nekorozivan, lako je

dostupan, jeftin, bez mirisa i boje. Iako ima veliku mogućnost primjene u prehrambenoj industriji, glavni interes je još uvijek na procesu ekstrakcije eteričnih ulja (Jokić i sur., 2011). Kritična temperatura superkritičnog CO_2 iznosi *Tc* = 31,1 °C, dok mu je superkritični tlak *Pc* = 7,38 MPa. Pri standardnim uvjetima CO_2 je u plinovitom stanju što uvelike olakšava njegovo uklanjanje iz finalnog proizvoda i eliminira troškove sušenja i tako snižava cijenu ukupnog procesa (Panak Balentić i sur., 2017).

2.5. SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH PROIZVODA

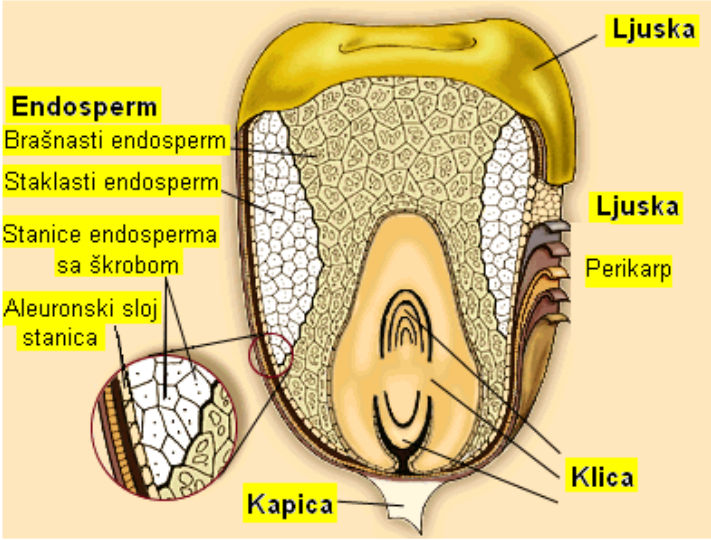
Žitarice kao što su kukuruz, zob, pšenica, riža, ječam, tapioka i raž predstavljaju najznačajnije i najzastupljenije sirovine u proizvodnji ekstrudiranih proizvoda. Svim navedenim sirovinama zajedničko je da u svom sastavu imaju velike količine škroba koji tijekom procesa ekstruzije značajno mijenja svoja svojstva i tako utječe na kakvoću i teksturu gotovog proizvoda (Jukić i sur., 2010). Pored škroba, druga osnovna komponenta ekstrudiranih proizvoda su proteini, a to su najčešće biljni proteini (proteini soje, sjemenki suncokreta, pšenični gluten,…).
Primarni čimbenik kod odabira sirovina je nutritivna vrijednost te potom slijede cijena i sama dostupnost sirovine. Na kakvoću sirovina značajno utječu skladištenje i priprema, gdje se dobra proizvođačka praksa pokazala kao vrlo važan čimbenik u očuvanju ujednačene kvalitete početne sirovine (Babić, 2011).

2.5.1. Kukuruz (*Zea mays*)

Kukuruz je jednogodišnja biljka koja je uz pšenicu i rižu najznačajnija žitarica po opsegu proizvodnje, prometu i privrednom značaju. U prehrambenoj industriji je vrlo važna sirovina za dobivanje i proizvodnju škroba, škrobnog šećera, etanola, piva i kvasca (Ugarčić Hardi, 2007). Vrlo je važna sirovina za proizvodnju stočne hrane zbog svoje visoke energetske vrijednosti. Kukuruz je bogat škrobom, ima visok udio masti i nizak udio vlakana te se smatra da u usporedbi s ostalim žitaricama ima bolji okus i osigurava veću probavljivost (Filipović i sur., 2006). Kukuruz se po svojoj građi razlikuje od pravih i prosolikih žitarica. Stablo kukuruza je uspravno, ispunjeno rastresitom srži i može doseći visinu od 0,6 do 5 metara. Klipovi su postavljeni u pazusima listova, a zrna kukuruza rastu na klipu (Ugarčić Hardi, 2007).

Zrno kukuruza se sastoji od četiri osnovna dijela (**Slika 7**):

- ljuska,
- klica,
- brašnasti i staklasti endosperm,
- kapica.



Slika 7 Dijelovi zrna kukuruza (Babić, 2011)

Endosperm čini najveći udio u zrnu (oko 82 %) te time sadrži i najviše škroba, a sastoji se od dva dijela: brašnastog i staklastog (rožastog) endosperma. Najčešće je odnos brašnastog i staklastog endosperma 35 : 65 %, a može varirati, ovisno o sadržaju proteina i vrsti kukuruza. U **Tablici 1** prikazan je prosječni kemijski sastav zrna kukuruza.

Tablica 1 Prosječni kemijski sastav zrna kukuruza (Eckhoff, 2009)

	Škrob [%]	Bjelančevine [%]	Ulje [%]	Šećer [%]	Pepeo [%]
Cijelo zrno	72	10,3	4,8	2	1,4
Endosperm	86,5	9,4	0,8	0,6	0,3
Klica	8,2	18,8	28 – 48	10,8	10,1
Omotač	7,3	3,7	1	0,3	0,8

2.5.2. Lješnjak (pogača)

Drvo običnog europskog lješnjaka (lat. *Corylus avellana* L.), koje pripada porodici *Betulaceae*, daje plod s vrlo visokim sadržajem ulja. Najveći svjetski proizvođači lješnjaka, koji osiguravaju gotovo cjelokupnu količinu lješnjaka na svjetskom tržištu su Turska, Španjolska i Italija. Spada u skupinu orašastih plodova i zahvaljujući svojoj velikoj popularnosti diljem svijeta zastupljen je u mnogim receptima i proizvodima. Lješnjak je bogat zdravim mononezasićenim i polinezasićenim mastima, koje čine daleko najveći udio u njegovim ukupnim masnoćama. Odličan je izvor nutrijenata, poput vlakana, proteina, vitaminima B, E i folne kiseline, a predstavlja i dobar izvor minerala: mangana, bakra, magnezija, fosfora i željeza. Plod lješnjaka se sastoji od čvrste i drvenaste ljuske (perikarp) i jestive jezgre. Nakon sušenja ploda lješnjaka, jezgra odlazi u daljnju preradu, dok ljuska ostaje kao nusproizvod. Jezgra lješnjaka se najviše koristi u prehrambeno prerađivačkoj industriji za proizvodnju čokolade i srodnih proizvoda, sladoleda, bombona, keksa i peciva (Labell, 1992; Villarroel i sur., 1993; Köksal i Okay, 1996).

Brojni pozitivni zdravstveni učinci lješnjaka, utvrđeni dosadašnjim istraživanjima, pripisuju se aminokiselinskom sastavu proteina (visoki udio arginina), specifičnom sastavu masnih kiselina ulja i visokom sadržaju vrijednih komponenti poput β-sitosterola, tokoferola (vitamin E), piridoksina (vitamin B6), kao i magnezija, željeza, bakra i selena. Osnovni kemijski sastav jezgre lješnjaka prikazan je u **Tablici 2.**

Tablica 2 Osnovni kemijski sastav jezgre lješnjaka (Dimić, 2005)

Komponenta	Srednja vrijednost [%]	Raspon vrijednosti [%]
Voda	4,8	3,8 – 5,7
Proteini	14,1	11,6 – 15,7
Ulje	61,5	53,7 – 66,3
Bezdušične tvari	17,6	13,9 – 18,6
Pepeo	2,0	1,7 – 2,4

Zbog visoke nutritivne vrijednosti lješnjaka i vrlo ugodne arome, a osobito zbog potrošača koji se sve više orijentiraju na konditorske proizvode u kojima dolaze lješnjaci, u svijetu se bilježi veliko povećanje potrošnje i potražnje lješnjaka, pa se na tržištu postižu vrlo dobri ekonomski učinci. Plodovi lješnjaka sadrže 55 do 70,3 % masnoće, koja se pretežno sastoji od nezasićenih masnih kiselina (oleinska 82 % i linolinska 11 %), glicerida masnih kiselina (stearinska 4 %, palmitinska 3 % i miristinska) i mješovitih glicerida navedenih masnih kiselina (Miljković, 1991). Ovi udjeli masnih kiselina također pridonose povoljnom utjecaju na zdravlje čovjeka, posebice na lipide plazme (Kole, 2011).

Lješnjak ima od 12 do 18 % proteina, a prevladavaju konilin i glutein te u manjoj mjeri albumin i prolamin. Hidrolizom proteina nastaju aminokiseline, a posebno esencijalne. Ugljikohidrata ima do 14 %, od čega je 4 do 10 % šećera. Slijede mineralne tvari koje najvećim dijelom uključuju kalcij, fosfor, magnezij i kalij (Miljković, 1991).

Pogača, koja nastaje kao nusproizvod prešanja, sadrži određenu količinu zaostalog ulja koje se ne uspijeva istisnuti tijekom procesa prešanja. Također, pogača je vrlo bogata proteinima, vlaknima te mineralnim tvarima (Zubr, 1997).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka odmašćene pogače lješnjaka (omjeri krupica : pogača lješnjaka = 100 : 0; 97 : 3; 94 : 6; 91 : 9) na svojstva kukuruznih ekstrudata dobivenih superkritičnom CO_2 ekstruzijom. Smjese su esktrudirane u laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN. Dobivenim ekstrudatima ispitana su fizikalna, termofizikalna i reološka svojstva te su rezultati uspoređeni s neekstrudrianim uzorcima.

3.2. MATERIJALI

Materijali korišteni u istraživanju su:

- kukuruzna krupica darovana iz mlina Đakovo, tvrtke Žito d.o.o. Osijek (proizvedena 2015. godine), prikladna za proizvodnju snack proizvoda,
- odmašćena pogača lješnjaka (*Corylussp.* L.) - Uljarica darovana od PP Orahovica (proizvedena 2015. godine). Isprešana na laboratorijskoj pužnoj preši ElektroMotor - Šimon d.o.o. SPU 20 na PTF-u, dobivena pogača odmašćena na laboratorijskom ekstraktoru sa superkritičnim CO_2, konstruiranim na PTF-u.

3.3. METODE

3.3.1. Ekstruzija smjesa kukuruzne krupice s pogačom lješnjaka

Zamjesi su pripremljeni na 25 % vlage i odstajali preko noći u hladnjaku na temperaturi od 4 °C kako bi došlo do ravnomjernog raspoređivanje vlage u smjesi. Prije samog procesa ekstruzije smjese su temperirane na sobnoj temperaturi. Pripremljene smjese kukuruzne krupice i pogače lješnjaka (omjeri krupica : pogača lješnjaka = 100 : 0; 97 : 3; 94 : 6; 91 : 9) ekstrudirane su u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu 19/20 DN (Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka) pri režimu:

- temperaturni profil: 90/110/120 °C,
- konfiguracija puža: 3:1,
- promjer sapnice: 4 mm,

- tlak zraka: 0,22 mPa,
- tlak CO_2: 140 bar,
- kupelj za zagrijavanje CO_2 : 90 °C.

Proizvodi dobiveni SCFX ekstruzijom su sušeni 48 sati na sobnoj temperaturi i samljeveni na laboratorijskom mlinu IKA MF10 uz upotrebu sita otvora 2 mm (za određene fizikalnih analiza i određivanje reoloških svojstava).

3.3.2. Određivanje ekspanzijskog omjera (*EO*)

Ekspandiranim suhim ekstrudatima izmjeren je dijametar pomoću pomičnog mjerila (u milimetrima). Provedeno je pet paralelnih mjerenja za svaki uzorak. Ekspanzijski omjer predstavlja vrijednost omjera dijametara ekstrudata i dijametra sapnice ekstrudera (4 mm) te se računa prema **formuli(1)** (Brnčić i sur., 2008):

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

gdje je: *EO* – ekspanzijski omjer,

d_e – promjer ekstrudata [mm],

d_s – promjer sapnice [mm].

3.3.3. Određivanje nasipne mase ekstrudata

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

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

gdje je: *BD* – nasipna masa ekstrudata [gcm^{-3}],

m – masa ekstrudata [g],

d – promjer ekstrudata [cm],

L – dužina ekstrudata [cm].

3.3.4. Određivanje boje zamjesa i ekstrudata

Za određivanje boje samljevenih ekstrudata, odnosno neekstrudiranih smjesa brašna korišten je kromametar Konica Minolta CR-400 (**Slika 8**) s nastavkom za praškaste materijale. Prije mjerenja boje u sustavima CIELab i LCh sustavima kromametar je kalibriran pomoću kalibracijske pločice. Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja u sustavima Lab i LCh te je određena srednja vrijednost. Ukupna promjena boje računata je prema **formuli (3)**:

$$\Delta E = \sqrt{(\mathrm{L} - \mathrm{L}_0)^2 + (\mathrm{b} - \mathrm{b}_0)^2 + (\mathrm{a} - \mathrm{a}_0)^2} \qquad \textbf{(3)}$$

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

Svojstvo boje koje se određuje kromametrom u CIELab i LCh sustavima predstavljaju sljedeće:

- *L** (Luminosity) – svjetlina,
- *a** – ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar pozitivne, u domeni su crvene boje; a ukoliko su dobivene vrijednosti negativne, u domeni su zelene boje,
- *b** – ukoliko su dobivene vrijednosti za ovaj parametar pozitivne, u domeni su žute boje, a ukoliko su vrijednosti negativne, u domeni su plave boje,
- *C* – zasićenost boje,
- *h* - ton boje, kreće se u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava) te natrag do 0° (Tanasković, 2014).



Slika 8 Kromametar Konica Minolta CR-400

Tablica 3 Veza između ljudske percepcije i izračunate ukupne promjene boje (Δ*E*) (Bucić-Kojić, 2008)

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

3.3.5. Indeks apsorpcije vode (*WAI*) i indeks topljivosti u vodi (*WSI*)

Indeks apsorpcije (*WAI*) i indeks topljivosti u vodi (*WSI*) određeni su prema metodi za žitarice (Anderson i sur., 1969).

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

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

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

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

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

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

3.3.6. Određivanje viskoznosti brašna Brabenderovim viskografom

Određivanje viskoznosti brašna provedeno je Brabenderovim Mikro visko-amilografom, (Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka) (**Slika 9**), prema metodi Jozinović i sur. (2012). Uređaj je povezan s računalom koje upravlja radom uređaja te provodi obradu dobivenih podataka.

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

- zagrijavanje 30 - 92 °C, brzina zagrijavanja 7,5 °Cmin^{-1},
- izotermno zadržavanje na 92 °C, 5 minuta,
- hlađenje 92 - 50 °C, brzina hlađenja 7,5 °Cmin^{-1},
- izotermno zadržavanje na 50 °C, 1 minuta.

Mjerenje je provedeno pri okretanju mjernog tijela od 250 okretaja min^{-1}, pri čemu se dobiju sljedeći parametri:

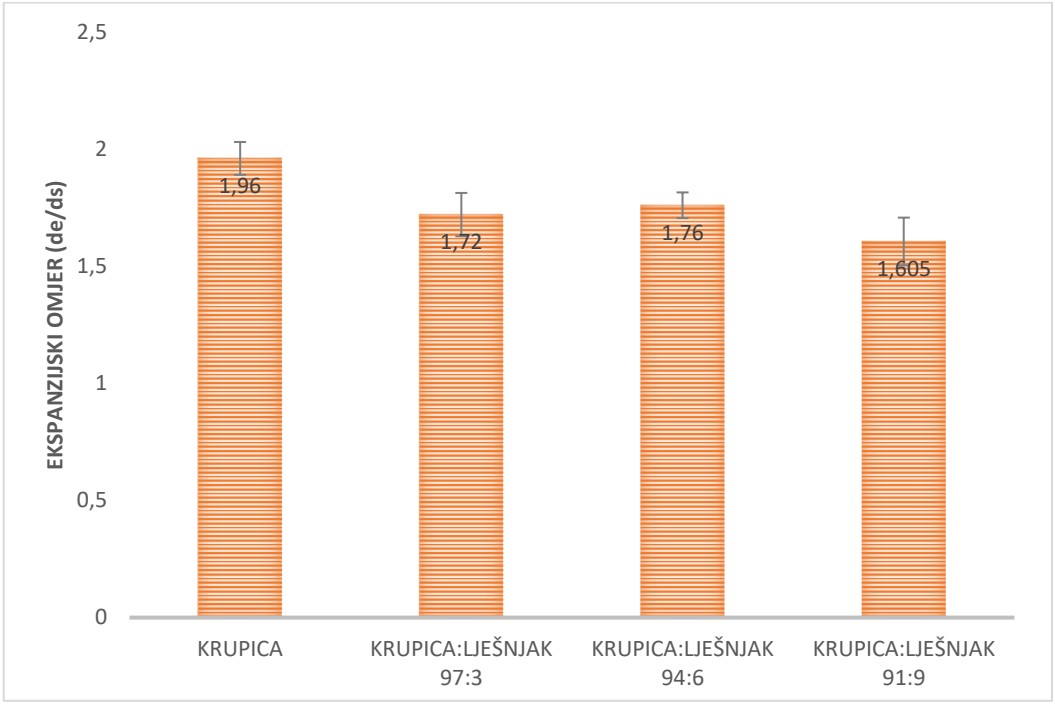
1. Početna temperatura želatinizacije škroba [°C];
2. Viskoznost vrha–označava maksimalnu vrijednost viskoznosti nastale želatinizacijom škroba. Vrijednost se izražava u Brabenderovim jedinicama [BU];
3. Vrijednost viskoznosti pri 92 °C [BU];
4. Vrijednost viskoznosti nakon 5 minuta miješanja na 92 °C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



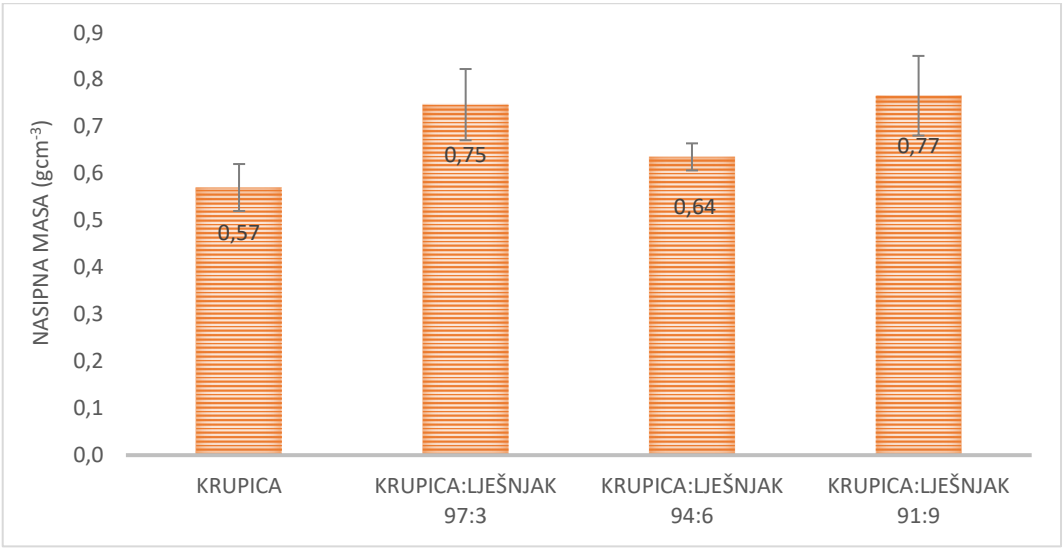
Slika 9 Brabenderov Mikro visko-amilograf (Jozinović, 2015)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI



Slika 10 Utjecaj dodatka pogače lješnjaka na ekspanzijski omjer (*EO*) kukuruznih SCFX ekstrudata

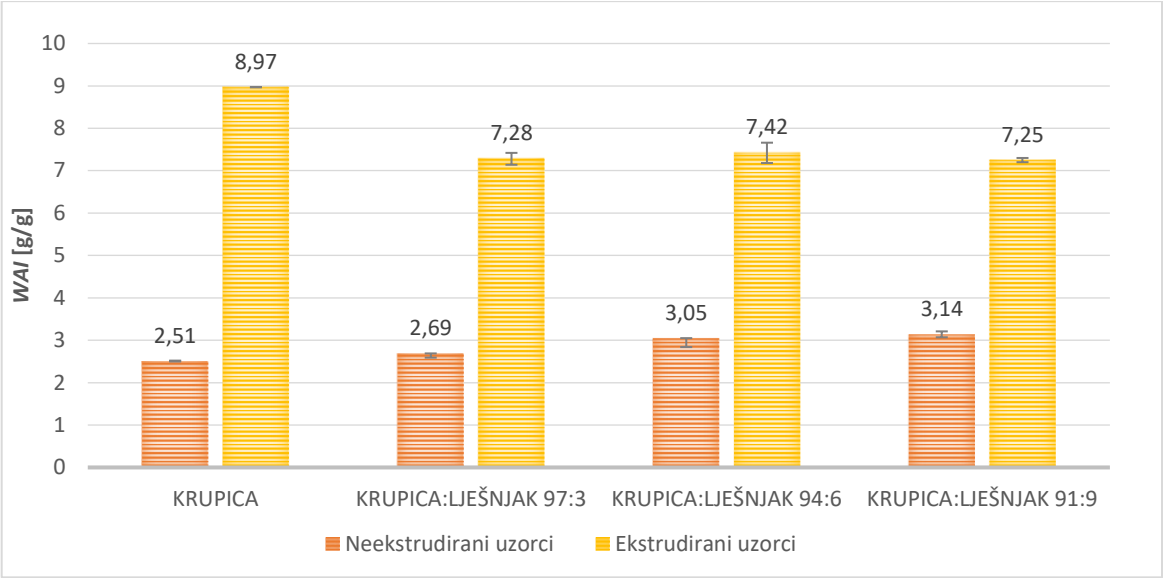


Slika 11 Utjecaj dodatka pogače lješnjaka na nasipnu masu (*BD*) kukuruznih SCFX ekstrudata

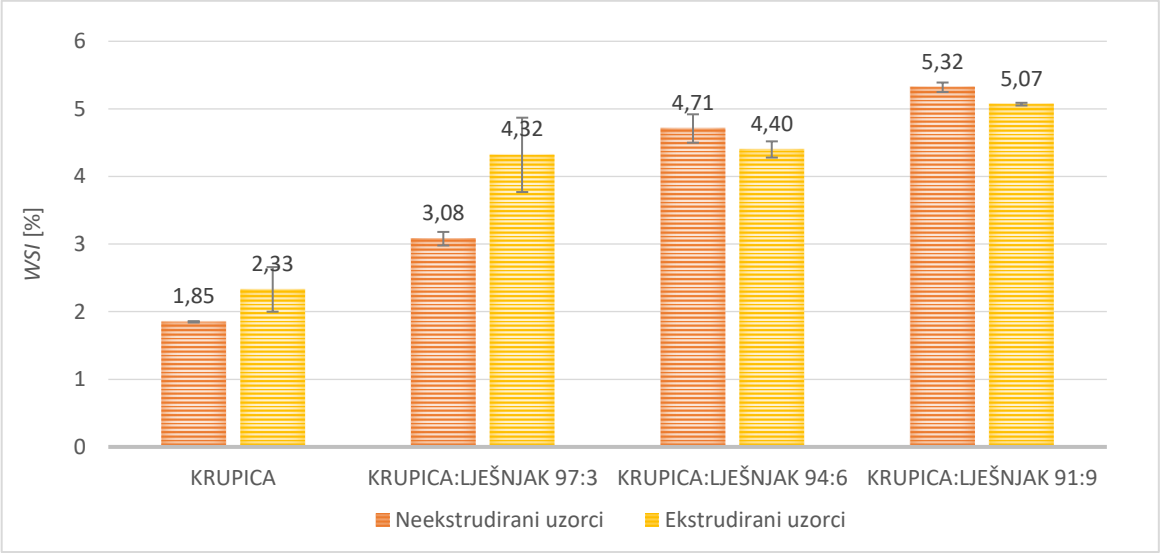
Tablica 4 Utjecaj procesa SCFX ekstruzije na boju smjesa kukuruzna krupica : pogača lješnjaka određenu kromametrom u CIELab i LCh sustavima

Uzorak	**Neekstrudirani uzorci**					
	L	a	b	C	h°	ΔE
KRUPICA	62,15 ± 0,17^{d}	4,46 ± 0,15^{c}	41,84 ± 4,07^{c}	40,29 ± 0,21^{d}	83,65 ± 0,18^{a}	
KRUPICA:LJEŠNJAK 97:3	61,55 ± 0,17^{c}	3,22 ± 0,10^{b}	32,16 ± 0,30^{b}	32,32 ± 0,29^{c}	84,28 ± 0,21^{b}	9,78 ± 0,28^{a}
KRUPICA:LJEŠNJAK 94:6	60,60 ± 0,17^{b}	3,15 ± 0,31^{b}	29,57 ± 0,70^{b}	29,94 ± 0,64^{b}	83,97 ± 0,52^{a,b}	12,44 ± 0,69^{b}
KRUPICA:LJEŠNJAK 91:9	60,08 ± 0,45^{a}	2,32 ± 0,07^{a}	25,28 ± 0,59^{a}	25,38 ± 0,59^{a}	84,76 ± 0,11^{c}	16,83 ± 0,64^{c}
Uzorak	**Ekstrudirani uzorci**					
	L	a	b	C	h°	ΔE
KRUPICA	60,71 ± 0,30^{d}	3,31 ± 0,42^{b}	38,74 ± 0,77^{d}	38,88 ± 0,80^{d}	85,12 ± 0,53^{c}	3,65 ± 0,70^{a}
KRUPICA:LJEŠNJAK 97:3	58,32 ± 0,64^{c}	2,01 ± 0,23^{a}	31,37 ± 0,33^{c}	31,43 ± 0,34^{c}	86,35 ± 0,38^{d}	11,44 ± 0,24^{b}
KRUPICA:LJEŠNAJK 94:6	48,69 ± 0,36^{a}	4,81 ± 0,12^{c}	29,90 ± 0,65^{b}	30,15 ± 0,91^{b}	80,85 ± 0,41^{a}	18,00 ± 0,64^{c}
KRUPICA:LJEŠNJAK 91:9	50,84 ± 0,10^{b}	3,28 ± 0,19^{b}	26,41 ± 0,83^{a}	26,62 ± 0,85^{a}	82,92 ± 0,21^{b}	19,18 ± 0,65^{d}

*Vrijednosti s različitim slovima u stupcima, se statistički značajno razlikuju ($p<0,05$)



Slika 12 Utjecaj dodatka pogače lješnjaka i postupka SCFX ekstruzije na indeks apsorpcije vode (*WAI*)



Slika 13 Utjecaj dodatka pogače lješnjaka i postupka SCFX ekstruzije na indeks topivosti u vodi (*WSI*)

Tablica 5 Utjecaj procesa SCFX ekstruzije na viskoznost kukuruzne krupice te smjesa kukuruzna krupica : pogača lješnjaka

Uzorak	viskoznost vrha [BU]	viskoznost pri 92 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 92 °C [BU]	viskoznost pri 50 °C [BU]	viskoznost nakon miješanja na 50 °C [BU]	kidanje [BU]	„setback“ [BU]
Neekstrudirani							
KRUPICA	530,00 ± 2,83^{c}	46,00 ± 2,83^{a}	533,50 ± 2,12^{c}	1042,50 ± 0,71^{c}	1045,00 ± 18,38^{c}	-3,50 ± 0,71^{a}	509,00 ± 2,83^{c}
KRUPICA:LJEŠNJAK 97:3	482,00 ± 5,66^{b}	55,00 ± 9,90^{a}	486,50 ± 4,95^{b}	975,00 ± 5,66^{b}	976,00 ± 4,24^{b}	-4,50 ± 0,71^{a}	488,50 ± 10,61^{b,c}
KRUPICA:LJEŠNJAK 94:6	429,5 ± 12,02^{a}	47,00 ± 14,14^{a}	431,50 ± 14,85^{a}	897,00 ± 32,53^{a}	893,50 ± 31,82^{a}	-2,00 ± 2,83^{a}	465,50 ± 17,68^{a,b}
KRUPICA:LJEŠNJAK 91:9	417,5 ± 9,19^{a}	57,50 ± 6,37^{a}	418,00 12,73^{a}	862,50 ± 17,68^{a}	862,50 ± 23,33^{a}	-0,50 ± 3,54^{a}	444,50 ± 4,95^{a}
Ekstrudirani							
KRUPICA	204,50 ± 0,71^{a}	123,00 ± 0,00^{b}	205,00 ± 0,00^{a}	440,00 ± 2,83^{a}	461,50 ± 2,12^{b}	-0,50 ± 0,71^{a}	235,00 ± 2,83^{a}
KRUPICA:LJEŠNJAK 97:3	239,50 ± 4,95^{c}	89,50 ± 6,36^{a}	239,50 ± 6,36^{c}	509,00 ± 12,73^{c}	528,00 ± 11,31^{d}	0,00 ± 1,14^{a}	269,50 ± 6,36^{c}
KRUPICA:LJEŠNJAK 94:6	225,50 ± 6,36^{b}	92,00 ± 4,24^{a}	225,50 ± 6,36^{b}	481,50 ± 4,95^{b}	494,00 ± 7,07^{c}	0,00 ± 0,00^{a}	256,00 ± 1,41^{b}
KRUPICA:LJEŠNJAK 91:9	203,50 ± 0,7^{a}	92,50 ± 4,95^{a}	203,50 ± 2,12^{a}	430,00 ± 5,66^{a}	439,50 ± 3,54^{a}	0,00 ± 1,41^{a}	226,50 ± 3,54^{a}

*Vrijednosti s različitim slovima u stupcima, se statistički značajno razlikuju ($p<0,05$)

4.2. RASPRAVA

Zadatak ovog rada bio je utvrditi utjecaj postupka SCFX ekstruzije na svojstva smjesa kukuruzne krupice s dodatkom pogače lješnjaka u omjeru krupica : lješnjak = 100 : 0; 97 : 3; 94 : 6; 91 : 9.

Na **Slici 10** prikazan je utjecaj dodatka pogače lješnjaka na ekspanzijski omjer (*EO*) SCFX ekstrudata. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da uzorci s dodatkom pogače lješnjaka imaju manji ekspanzijski omjer u odnosu na samu kukuruznu krupicu. Od smjesa s dodanom pogačom lješnjaka, uzorak s dodatkom pogače lješnjaka od 6 % ima najveći ekspanzijski omjer izuzev čiste krupice, iako su druga istraživanja (Ainsworth i sur., 2007; Brnčić i sur. 2008) pokazala da što je veći udio dodataka u smjesi, manji je *EO*, u ovom slučaju imamo odstupanje.

Ovakve rezultate potvrdili su Robin i sur. (2012) u svojem istraživanju o utjecaju dodataka prehrambenih vlakana u ekstrudirane proizvode, gdje navode kako prisutnost vlakana utječe na povećanje gustoće ekstrudata, a time i do čvršće stjenke ekstrudata pa je i ekspanzijski omjer manji. Slične rezultate potvrdili su i Brnčić i sur. (2008) koji su u svom radu o utjecaju dodatka proteina sirutke došli do zaključka da dodatak proteina očvršćava stjenku ekstrudata i smanjuje stupanj ekspanzije. Anton i sur. (2009) su istraživanjem utjecaja dodatka brašna graška na stupanj ekspanzije utvrdili da dodatkom brašna graška dolazi do značajnog pada ekspanzije, a kao razlog naveli su djelovanje vlakana na razaranje stanica i nemogućnost ekspanzije mjehurića zraka.

Kako navode Sibel i Fahrettin (2008) u svom radu, dodatkom većeg udjela brašna koje je dobiveno iz pogače lješnjaka ekspanzijski omjer se smanjio, a povezano s tim povećala se nasipna masa.

Na **Slici 11** prikazan je utjecaj dodatka pogače lješnjaka na nasipnu masu SCFX (*BD*) ekstrudata. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da je nasipna masa SCFX smjesa s dodatkom pogače lješnjaka veća nego ekstrudata čiste kukuruzne krupice bez dodataka. Može se jasno vidjeti obrnuto proporcionalna veza između nasipne mase i ekspanzijskog omjera. Uzorak s najvišom vrijednošću *EO* (krupica) imao je najnižu vrijednost nasipne mase, dok je uzorak s dodatkom pogače lješnjaka od 9 % imao najniži *EO*, a time i najvišu vrijednost nasipne mase. Ovakvi rezultati potvrđuju rezultate mjerenja ekspanzije i nasipne mase koje su proveli Lazou i Krokida (2010a; 2010b), gdje su koristili kao dodatak brašno leće i naveli da je dodatkom brašna leće

došlo do povećanja nasipne mase ekstrudata. Ekspanzija je posljedica želatinizacije, a povećanjem ekspanzijskog omjera dolazi do smanjenja nasipne mase (Case i sur., 1992; Mercier i sur., 1975; Hagenimana i sur., 2005).

Tablica 4 prikazuje utjecaj procesa SCFX ekstruzije na boju kukuruzne krupice i smjesa s dodatkom pogače lješnjaka. Usporedbom neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka može se vidjeti da je kod svih uzoraka došlo do sniženja *L** vrijednosti, odnosno došlo je do potamnjivanja uzoraka. Najveće potamnjivanje pokazao je uzorak s dodatkom 6 % pogače lješnjaka.

Kod uzorka čiste krupice i dodatka pogače lješnjaka od 3 % nakon SCFX ekstruzije vrijednost *a** snizila se, dok se kod ostala dva uzorka vrijednost povećala. Ipak je kod svih uzoraka vrijednost *a** ostala pozitivna, što znači da su svi uzorci u domeni blago crvene boje.
Vrijednosti *b** su bile pozitivne kod svih uzoraka, što ukazuje da su svi uzorci bili u domeni žute boje. Očekivano najveću vrijednost za *b** parametar imao je uzorak neekstrudirane čiste krupice, dok je najnižu vrijednost imao neekstrudirani uzorak s najviše (9 %) dodane pogače lješnjaka. Parametar *C* koji se koristi za opis zasićenja boje prati vrijednosti za *b**, tako da ponovo neekstrudirana krupica ima najvišu vrijednost, a neestrudirani uzorak s dodatkom 9 % pogače lješnjaka najnižu vrijednost. Sukladno vrijednosti *a** i *b**, vrijednost *C* se nakon SCFX ekstruzije za uzorak čiste krupice i 3 % dodatka pogače lješnjaka smanjila, dok se povećala za druga dva uzorka. Vrijednost h^0 prati vrijednosti C tako da se nakon SCFX ekstruzije vrijednost h^0 za uzorak čiste krupice krupice i 3 % dodatka pogače lješnjaka povećala, dok se smanjila za ostala dva uzorka. Svi uzorci su bili u domeni žute te blago crvene boje. Sve vrijednosti i kod zamjesa i kod ekstrudata se statistički značajno razlikuju ($p < 0,05$), što pokazuje kako i dodatak pogače i ekstruzija utječu na promjenu parametara za određivanje boje. Budući da je ukupna promjena boje (ΔE) kod svih uzoraka osim SCFX ekstrudata čiste krupice ($\Delta E = 3,65 \pm 0,70$) bila veća od 6, može se zaključiti da je došlo do značajne promjene boje, pri čemu je najznačajniju promjenu imao uzorak SCFX s dodatkom 9 % lješnjaka ($\Delta E = 19,18 \pm 0,65$) (Bucić-Kojić, 2008). Utjecaj parametara ekstruzije i primjene različitih sirovina na boju ekstrudiranih proizvoda predmet je brojnih istraživanja, gdje se kao glavni uzrok promjene boje navodi karamelizacija i nastanak produkata Maillardovih reakcija (Jozinović, 2015).
Slika 12 prikazuje utjecaj SCFX ekstruzije na stupanj apsorpcije vode (*WAI*) kukuruzne krupice i smjese kukuruzne krupice i pogače lješnjaka. Dobiveni rezultati pokazuju da je kod svih

uzoraka SCFX ekstruzija utjecala na značajno povećanje indeksa apsorpcije vode. Rezultati za indeks apsorpcije vode (*WAI*) kod SCFX ekstrudata su u skladu s rezultatima za ekspanzijski omjer, odnosno uzorci s većim *EO* imali su višu vrijednost *WAI*. Zhu i sur. (2010) su ustanovili da indeks apsorpcije vode predstavlja sposobnost škroba za upijanje vode te se može smatrati indirektnim pokazateljem nesmetane i potpune želatinizacije granula škroba.

Sibel i Fahrettin (2008) navode kako se povećanjem udjela brašna dobivenog iz pogače lješnjaka povećao *WAI*, dok se *WSI* smanjio.

Na **Slici 13** prikazan je utjecaj dodatka pogače lješnjaka na indeks topivosti u vodi (*WSI*) kod kukuruznih SCFX ekstrudata. Iz rezultata je vidljivo da se vrijednost *WSI* nakon SCFX esktruzije povećala kod uzorka čiste krupice i uzorka s 3 % dodatka pogače lješnjaka, a kod ostala dva uzorka se *WSI* vrijednost nakon SCFX ekstruzije blago smanjila. Također, *WSI* vrijednosti kod neekstrudiranih i SCFX ekstrudiranih uzoraka se povećala s dodatkom pogače lješnjaka.

U **Tablici 5** prikazan je utjecaj procesa SCFX ekstruzije na reološka svojstva kukuruzne krupice i smjesa krupica i pogače lješnjaka. Mjerenja su rađena na Brabenderovom Mikro visko-amilografu. Iz rezultata se može vidjeti da je postupak SCFX ekstruzije doveo do značajnog smanjenja viskoznosti vrha (koji označava maksimalnu viskoznost nakon želatinizacije škroba) kod svih uzoraka. Najveću vrijednost viskoznosti vrha imao je neekstrudirani uzorak krupice (530,00 ± 2,83 BU), dok je najnižu vrijednost imao SCFX uzorak s dodanih 9 % pogače lješnjaka (203,50 ± 07 BU). Povećanje udjela pogače lješnjaka uzrokovalo je pad viskoznosti kod svih uzoraka.

Jedini porast viskoznosti SCFX ekstrudata s obzirom na neekstrudirane proizvode događa se kod temperature 92 °C, ali daljnjim miješanjem pri istoj temperaturi viskoznost se vraća na vrijednosti blizu početnim. Viskoznost dalje raste kako se uzorci hlade do 50 °C, a daljnjim miješanjem pri toj temperaturi viskoznost i dalje blago raste, što ukazuje na proces retrogradacije škroba.

Setback parametar označava sklonost retrogradaciji, a definira se kao razlika viskoznosti vrha i viskoznosti pri 92 °C/5min. Može se zaključiti da su neekstrudirani uzorci puno više skloniji retrogradaciji nego SCFX ekstrudati. Ovakve rezultate dobili su i Dokić i sur. (2009), gdje su zaključili da proces ekstruzije oštećuje granule škroba, pa zbog toga gelovi ekstrudiranih uzoraka imaju manju viskoznost u odnosu na neekstrudirane uzorke. Niske vrijednosti kidanja (kidanje = viskoznost vrha – viskoznost 92 °C/5 min) ukazuju na dobru stabilnost pri miješanju na visokim temperaturama.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Ekspanzijski omjer SCFX ekstrudata smanjio se dodatkom pogače lješnjaka u smjesu, u odnosu na čistu krupicu.

2. Nasipna masa (*BD*) SCFX ekstrudata s dodatkom lješnjaka povećala se u odnosu na čistu krupicu te to povećanje prati smanjenje ekspanzijskog omjera (*EO*) uzrokovano dodatkom pogače lješnjaka.

3. U odnosu na neekstrudirane uzorke, SCFX ekstrudati imali su niže vrijednosti parametra *L**, što znači da je ekstruzijom došlo do potamnjivanja. Svi uzorci su u domeni žute, odnosno blago crvene boje, a na osnovnu vrijednosti ukupne promjene boje (ΔE) može se zaključiti da je ona veća što je udio pogače lješnjaka bio veći.

4. Proces SCFX ekstruzije imao je značajan utjecaj na povećanje indeksa apsorpcije vode (*WAI*), pa je *WAI* kod svih SCFX ekstrudata značajno veći u odnosu na neekstrudirane uzorke.

5. Indeks topljivosti u vodi (*WSI*) povećao se s dodatkom pogače lješnjaka u kukuruznu krupicu. SCFX ekstruzija kod uzorka čiste krupice i uzorka s dodatkom 3 % pogače lješnjaka utjecala je na povećanje *WSI*, dok je kod ostala dva uzorka (dodatak 6 % i 9 % pogače lješnjaka) došlo do blagog smanjenja.

6. SCFX ekstruzija je imala značajan utjecaj na reološka svojstva smjesa. Kod svih uzoraka došlo je do smanjenja viskoznosti vrha nakon SCFX postupka. Može se zaključiti da povećanje udjela pogače lješnjaka u smjesi pridonosi smanjenju viskoznosti. Osim toga, neekstrudirani uzorci su puno skloniji retrogradaciji nego SCFX ekstrudati, zbog više „setback“ vrijednosti, a niske vrijednosti „kidanja“ kod svih uzoraka upućuju na dobru stabilnost miješanja pri visokim temperaturama.

6. LITERATURA

Ainsworth P, Ibanoglu S, Plunkaett A, Ibanoglu E, Stojceska V: Effect of brewers spent grain addition and screw speed on the selected physical and nutritional properties of an extruded snack. *Journal of Food Engineering,* 81:702-709, 2007.

Alvarez-Martinez L, Kondury KP, Karper JM: A general model for expansion of extruded products. *Journal of Food Science,* 53:609-615, 1988.

Anderson RA, Conway HFM, Pfeiffer VF, Griffin EJ: Gelatinization of corn grits by roll- and extrusion cooking. *Cereal Science Today,* 14:4-12, 1969.

Anton AA, Fulcher RG, Arnfield SD: Physical and nutritional impact of fortification of corn starch-based extruded snacks with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) flour: Effects of bean addition and extrusion cooking. *Food Chemistry,* 113:989–996, 2009.

Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.

Boyaci BB, Han JJ, Masatcioglu MT, Yalcin E, Celik S, Ryu GH, Koksel H: Effects of cold extrusion process on thiamine and riboflavin contents of fortified corn extrudates. *Food Chemistry,* 132:2165–2170, 2012.

Brnčić M, Ježek D, Rimac Brnčić S, Bosiljkov T, Tripalo B: Utjecaj dodatka koncentrata proteina sirutke na teksturalna svojstva izravno ekspandiranog kukuruznog ekstrudata. *Mljekarstvo,* 58(2):131-149, 2008.

Bucić-Kojić A: Utjecaj procesnih uvjeta i načina kruto-tekuće ekstrakcije na ekstraktibilnost fenolnih tvari iz sjemenki grožđa. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2008.

Case SE, Hamann DD, Schwartz SJ: Effect of starch gelatinization on physical properties of extruded wheat and corn based products. *Cereal Chemistry,* 69:401-409, 1992.

Dimić E: *Hladno ceđena ulja*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 99-101, 2005.

Dokić LJP, Bodroža-Solarov MI, Hadnađev MS, Nikolić IR: Properties of extruded snacks supplemented with amaranth grain grits. *Acta Periodica Technologica*, 40: 17-24, 2009.

Eckhoff SR: Corn and sorghum starches: *Production* (373 – 431). In *Starch: Chemistry and technology.* Edit by James BeMiller and Roy Wistler. Academic Press, Third edition, 2009.

Filipović SS, Sakac MB, Ristić MD, Kormanjoš SM: The Extrusion of Corn as a Precondition of Nutritive Value Improvement. *Acta Agriculturae Serbica,* 11(21):3-9, 2006.

Gourgouillon D, Avelino HMNT, Fareleira JMNA, Nunes Da Ponte M: Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO_2-saturated PEG 400. *Journal of Supercritical Fluids,* 13:177–185, 1998.

Hagenimana A, Ding X, Fang T: Evaluation of rice flour modifided by extrusion cooking. *Journal of Cereal Science,* 24:1-9, 2005.

Jeong HS, Toledo RT: Twin-screw extrusion at low temperature with carbon dioxide injection to assist expansion: extrudate characteristics. *Journal of Food Engineering,* 63:425–432, 2004.

Jokić S, Nagy B, Velić D, Bucić-Kojić A, Bilić M: Kinetički modeli za ekstrakciju uljarica superkritičnim CO_2 - pregledni rad. *Croatian Journal of Food Science and Technology,* 3(2):39-54, 2011.

Jozinović A: Svojstva kukuruznih snack proizvoda obogaćenih s nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.

Jozinović A: Utjecaj ekstruzije na svojstva smjesa kukuruzne krupice s heljdinim i kestenovim brašnom. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.

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.

Jukić M, Koceva Komlenić D: Materijali s predavanja na kolegiju: „Tehnologija proizvodnje tjestenine i keksarskih proizvoda". Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.

Jukić M, Ugarčić Hardi Ž, Koceva Komlenić D, Gorički Z, Kuleš A: Utjecaj različitih vrsta žitarica i količine dodane vode u procesu ekstruzije na strukturu žitarica za doručak. *Croatian Journal of Food Science and Technology,* 2:1-10, 2010.

Kazarian SG: Polymer processing with supercritical fluids. *Polymer Science Series* C, 42, 78–101, 2000.

Kole C: *Wild Crops Relatives: Genomic and Breeding Resources, Forest Trees*, Springer-Verlang Berlin Heidelberg, 2011.

Köksal AI, Okay Y: Effects of different pellicle removal applications on the fruit quality of some important hazelnut cultivars. *Acta Horticulturae,* 445:327-335, 1996.

Labell FM: Hazelnut supply flavour and crunch. *Food Processing,* 53:52-54, 1992.

Lazou A, Krokida M: Functional properties of corn and corn–lentil extrudates. *Food Research International,* 43:609–616, 2010.a.

Lazou A, Krokida M: Structural and textural characterization of corn–lentil extruded snacks. *Journal of Food Engineering,* 100:392–408, 2010.b.

Lee M, Tzoganakis C, Park CB: Extrusion of PEPS Blends With Supercritical Carbon Dioxide. *Polymer Engineering and Science,* 34(7), 1998.

Lee SM, Han JH, Kim KY, Ahn YJ, Lee JW: High-pressure rheology of polymer melts containing supercritical carbon dioxide. *Korea-Australia Rheology Journal,* 18(2):83-90, 2006.

Lovrić T: Ekstruzija (Ekstruzijsko kuhanje). U *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva.* Hinus, Zagreb, 2003.

Manoi K, Rizvi SSH: Physicochemical characteristics of phosphorylated cross-linked starch produced by reactive supercritical fluid extrusion. *Carbohydrate Polymers,* 81:687–694, 2010.

Manoi K, Rizvi SSH: Rheological characterizations of texturized whey protein concentrate-based powders produced by reactive supercritical fluid extrusion. *Food Research International,* 41:786–796, 2008.

Mercier C, Feillet P: Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products. *Cereal Chemistry,* 52:283-297, 1975.

Miljković I**:** *Suvremeno voćarstvo,* Nakladni zavod „Znanje“, Zagreb, 1991.

Móscicki L, Wójtowicz A: Raw Materials in the Production of Extrudates. U *Extrusion - Cooking Techniques: Applications, Theory and Sustainability* (Móscicki L, ur.). WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 45-63, 2011.

Nalawade SP, Picchioni F, Janssen LPBM: Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: processing aspects and applications. *Progress in Polymer Science,* 31:19–43, 2006.

Ondo SE, Singkhornart S, Ryu GH: Effects of die temperature, alkalized cocoa powder content and CO_2 gas injection on physical properties of extruded cornmeal. *Journal of Food Engineering,* 117:173–182, 2013.

Panak Balentić J, Ačkar Đ, Jozinović A, Babić J, Miličević J, Jokić S, Pajin B, Šubarić D: Application ofsupercritical carbon dioxide extrusion in food processing technology. *Hemijska industrija,* 71(2):127-134, 2017.

Pozderović A: Materijali s predavanja na kolegiju: „Procesi u prehrambenoj industriji“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2009.

Riaz NM: *Extruders in Food Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Philadelphia, 2000.

Robin F, Dattinger S, Boire A, Forny L, Horvat M, Schuchmann HP, Palzer S: Elastic properties of extruded starchy melts containing wheat bran using on-line rheology and dynamic mechanical thermal analysis. *Journal of Food Engineering,* 109:414-423, 2012.

Rokey GJ: Single-Screw Extruders. In *Extruders in Food Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Philadelphia, 2000.

Ruttarattanamongkol K, Wagner ME, Rizvi SSH: Properties of yeast free bread produced by supercritical fluid extrusion (SCFX) and vacuum baking. *Innovative Food Science and Emerging Technologies,* 12:542–550, 2011.

Sato Y, Fujiwara K, Takikawa T, Takishima S, Masuoka H: Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. *Fluid Phase Equilibria,* 162:261–276, 1999.

Sauceau M, Nikitine C, Rodier E, Fages J: Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion. *Journal of Supercritical Fluids,* 43:367–373, 2007.

Sibel Y, Fahrettin G: Response surface methodology for evaluation of physicala and functional properties of extruded snack foods developed from food-by-products. *Journal of Food Engineering,* 86:122-132, 2008.

Tanasković I: Utjecaj dodatka zobi na svojstva ekstrudiranih proizvoda na bazi kukuruzne krupice. *Diplomski rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2014.

Ugarčić Hardi Ž: Sirovine biljnog podrijetla: žitarice, leguminoze i uljarice (interna skripta). Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, 2007.

Villarroel M, Biolley E, Bravo S, Carrasco P, Rios P: Characterization of Chilean hazelnut sweet cookies. *Plant Food for Human Nutrition,* 43 (3):279-285, 1993.

Wang YY, Ryu GH: Physical properties of extruded corn grits with corn fibre by CO_2 injection extrusion. *Journal of Food Engineering,* 116:14–20, 2013a.

Wang YY, Ryu GH: Physicochemical and antioxidant properties of extruded corn grits with corn fiber by CO_2 injection extrusion process. *Journal of Cereal Science,* 58:110-116, 2013b.

Zhu LJ, Shukri R, Jhoe de Mesa-Stonestreet N, Alavi S, Dogan H, Shi YC: Mechanical and microstructural properties of soy protein-high amylose corn starch extrudates in relation to physiochemical changes of starch during extrusion. *Journal of Food Engineering,* 100:232-238, 2010.

Zubr J: Oil – seed Crop: Camelina Sativa. *Industrial Crops and Products,* 6:113-119, 1997.