

Proizvodnja kukuruznih ekstrudata superkričnom (CO_2) ekstruzijom s dodatkom odmašćene pogače industrijske konoplje

Majstorović, Tamara

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:109:353433>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Tamara Majstorović

PROIZVODNJA KUKURUZNIH EKSTRUDATA SUPERKRITIČNOM CO₂
EKSTRUZIJOM S DODATKOM ODMAŠĆENE POGAČE INDUSTRIJSKE
KONOPLJE

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2017.

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 konditorskih i srodnih proizvoda**Tema rada** je prihvaćena na III. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 3. srpnja 2017.**Mentor:** prof. dr. sc. *Drago Šubarić*

Proizvodnja kukuruznih ekstrudata superkritičnom CO₂ ekstruzijom s dodatkom odmašćene pogače industrijske konoplje

Tamara Majstorović, 379-DI

Sažetak: Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj procesa superkritične CO₂ ekstruzije na fizikalna svojstva smjesa kukuruzne krupice s odmašćenom pogačom konoplje (omjeri krupica:konoplja = 97:3; 94:6; 91:9). Smjese vlažnosti 25 % ekstrudirane su u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu pri temperaturnom profilu 90/110/120 °C. Dobivenim ekstrudatima ispitana su fizikalna svojstva u odnosu na neekstrudirane uzorke. Dobiveni rezultati pokazuju da je dodatak različitih udjela odmašćene pogače konoplje utjecao na smanjenje ekspanzijskog omjera i nasipne mase ekstrudata, a povećanje indeksa apsorpcije i indeksa topljivosti u vodi. Vrijednosti viskoznosti vrha kod neekstrudiranih uzoraka značajno su se povećale dodatkom odmašćene pogače konoplje, što nije bio slučaj kod ekstrudiranih uzorka gdje su se vrijednosti viskoznosti vrha smanjile. Osim toga, neekstrudirani uzorci pokazali su bolju stabilnost tijekom miješanja na visokim temperaturama, dok su ekstrudirani uzorci bili manje skloni retrogradaciji.

Ključne riječi: ekstruzija sa superkritičnim CO₂, kukuruzna krupica, pogača konoplje**Rad sadrži:** 41 stranica
15 slika
3 tablica
0 priloga
57 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

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

University Josip Juraj Strossmayer in 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: Technology of confectionery and related products
Thesis subject: was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its extraordinary session no. III. held on July 3, 2017.
Mentor: *Drago Šubarić*, PhD, prof.

Production of corn extrudates by supercritical CO₂ extrusion with addition of defatted industrial hemp cake

Tamara Majstorović, 379-DI

Summary: The aim of this study was to examine the effect of supercritical CO₂ extrusion process on the physical properties of mixtures of corn grits and defatted hemp cake (ratio corn grits: hemp = 97:3, 94:6, 91:9). Blends with 25% moisture content were extruded in the single screw laboratory extruder at the temperature regime 90/110/120 °C. Physical properties of the obtained extrudates were investigated in comparison to non extruded samples. The obtained results show that the addition of different ratio of defatted hemp cake decreased expansion ratio and bulk density, and increased water absorption and water solubility index of extrudates. Peak viscosity of non-extruded samples was significantly increased by the addition of different ratio of defatted hemp cake while peak viscosity of extruded samples was decreased. Furthermore, non-extruded samples showed higher stability during mixing at high temperatures while extruded samples were less inclined to retrogradation.

Key words: extrusion with supercritical CO₂, corn grits, hemp cake

Thesis contains: 41 pages
15 figures
3 tables
0 supplements
57 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. EKSTRUZIJA	4
2.1.1. Ekstruzija u prehrambenoj industriji	5
2.1.2. Primjena superkritičnog CO ₂ u procesu ekstruzije	5
2.2. PODJELA EKSTRUDERA	7
2.2.1. Podjela ekstrudera prema termodinamičkim uvjetima rada	7
2.2.2. Podjela ekstrudera prema načinu stvaranja tlaka	8
2.2.3. Podjela ekstrudera prema veličini smicanja	8
2.3. PRINCIP RADA EKSTRUDERA	9
2.4. SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH PROIZVODA	11
2.4.1. Kukuruz (<i>Zea mays</i> L.).....	12
2.4.2. Konoplja (<i>Cannabis sativa</i> L.).....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. ZADATAK	18
3.2. MATERIJALI I METODE	18
3.2.1. Materijali	18
3.2.2. Metode	18
3.2.3. Određivanje fizikalnih svojstava	20
3.2.3.1. Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO)	20
3.2.3.2. Nasipna masa ekstrudata (BD)	20
3.2.3.3. Boja zamjesa i ekstrudata	20
3.2.3.4. Određivanje indeksa apsorpcije (WAI) i indeksa topljivosti u vodi (WSI).....	22
3.2.3.5. Određivanje viskoznosti neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka	22
4. REZULTATI	25
5. RASPRAVA	31
6. ZAKLJUČCI	35
7. LITERATURA	37

1. UVOD

Ekstruzija je značajan proces u biotehnološkoj proizvodnji i prehrambenoj industriji koji bilježi sve veću primjenu. Najčešće korištene sirovine za proizvodnju ekstrudiranih proizvoda su sirovine bogate škrobom i proteinima, a u posljednje vrijeme koriste se i brašna drugih žitarica i pseudožitarica s ciljem povećanja nutritivne vrijednosti ovih proizvoda (Pozderović, 2009; Jozinović, 2015). U posljednjih desetak godina porasla je tendencija obogaćivanja ekstrudiranih proizvoda različitim sirovinama zbog povećane potražnje potrošača za funkcionalnim proizvodima. Jedna od mogućih sirovina je industrijska konoplja. Nutritivno je bogata mineralima, osobito fosforom, kalijem, magnezijem, sumporom, kalcijem, željezom, cinkom te sadrži vitamine A, B1, B2, B3, B6, D i E i to sve u lako probavljivom obliku (Brckan i Katić, 2013; Latif i Anwar, 2009). Budući da su visokovrijedni sastojci hrane termolabilni, danas se sve više počinje primjenjivati novi postupak ekstrudiranja, uz dodatak CO₂ kako bi se smanjio njihov gubitak te spriječio nastanak nepoželjnih spojeva. CO₂ je netoksičan, nezapaljiv, neeksplozivan, nekorozivan, lako dostupan i jeftin, bez mirisa i boje (Jokić i sur., 2011). Ima veliku mogućnost primjene u mnogim procesima pa tako i u tehnologiji ekstrudiranja. Ekstruzija sa superkritičnim CO₂ omogućava proizvodnju ekstrudata jednakih fizičkih svojstava pri nižim temperaturama ekstruzije, što ujedno smanjuje i troškove energije.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj superkritične CO₂ ekstruzije na fizikalna svojstva ekstrudata kukuruzne krupice s dodatkom različitih udjela odmašćene pogače konoplje (omjeri krupica:konoplja = 97:3; 94:6; 91:9).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. EKSTRUZIJA

Ekstruzija ili „ekstruzijsko kuhanje“ je jedan od najznačajnijih jediničnih procesa u proizvodnji hrane u kojem se materijal uz istovremeno miješanje i/ili zagrijavanje/hlađenje prisiljava na gibanje kroz suženi otvor kako bi se proizvod oblikovao i/ili ekspandirao uz sušenje. Ovim mehaničko-termičkim procesom dolazi do različitih kemijskih i fizikalnih promjena na materijalu i može se primijeniti za proizvodnju/preradu različitih sirovina, polugotovih i gotovih prehrambenih i neprehrambenih proizvoda (Babić, 2011). U prehrambenoj industriji koristi se u proizvodnji različitih prehrambenih proizvoda, kao što su grickalice, žitarice za doručak, hrana za djecu, instant proizvodi, tjestenina, hrana za životinje itd. (Panak Balentić i sur., 2017). Osim za proizvodnju gotovih proizvoda, može se koristiti i za modificiranje svojstava različitih sirovina, najčešće brašna za keksarstvo i pekarsku industriju te modificiranje škroba. Ekstruzijom se povećava probavljivost hrane i smanjuje broj mikroorganizama. Proizvodi mogu biti pjenasti i u obliku peleta (Lovrić, 2003). Brojni razlozi kao što su prilagodljivost, ušteda energije, niski troškovi, visoka kvaliteta proizvoda, visoka produktivnost i automatizacija procesa, mala ili neznatna količina otpada utjecali su na povećanje popularnosti ekstruzijskog kuhanja u posljednja dva desetljeća (Riaz, 2000).

Ekstruzija uključuje jedan ili više procesa, a to su:

- Aglomeracija – povezivanje manjih čestica u veće;
- Uklanjanje plinova – primjenom ekstruzije mogu se ukloniti mjehurići zraka koje sadrže namirnice;
- Dehidracija – uklanjanje vlage, može se ostvariti gubitak vlage 4 – 5 %;
- Ekspanzija – kontrolom procesnih parametara i konfiguracijom ekstrudera postiže se stupanj ekspanzije;
- Želatinizacija – ekstruzija poboljšava želatinizaciju škrobnih namirnica;
- Usitnjavanje – tijekom prolaska kroz ekstruder može doći do usitnjavanja čestica;
- Homogenizacija i miješanje;
- Pasterizacija i sterilizacija – primjenom različitih uvjeta (temperatura) ekstruzije;
- Denaturacija proteina – do denaturacije dolazi zbog primijenjene temperature;
- Oblikovanje – različiti ekstrudati ovisno o primijenjenoj sapnici;

- Promjena teksture namirnica – zbog primijenjenih uvjeta dolazi do različitih fizikalnih i kemijskih promjena;
- Kuhanje – termičko tretiranje (Riaz, 2000).

2.1.1. Ekstruzija u prehrambenoj industriji

Ekstruderi se mogu koristiti u svrhu kuhanja, formiranja, miješanja, teksturiranja i oblikovanja prehrambenih proizvoda pod uvjetima koji omogućuju zadržavanje visoke kvalitete, visoke produktivnosti i kontinuiranosti procesa, niske troškove proizvodnje (Riaz, 2000).

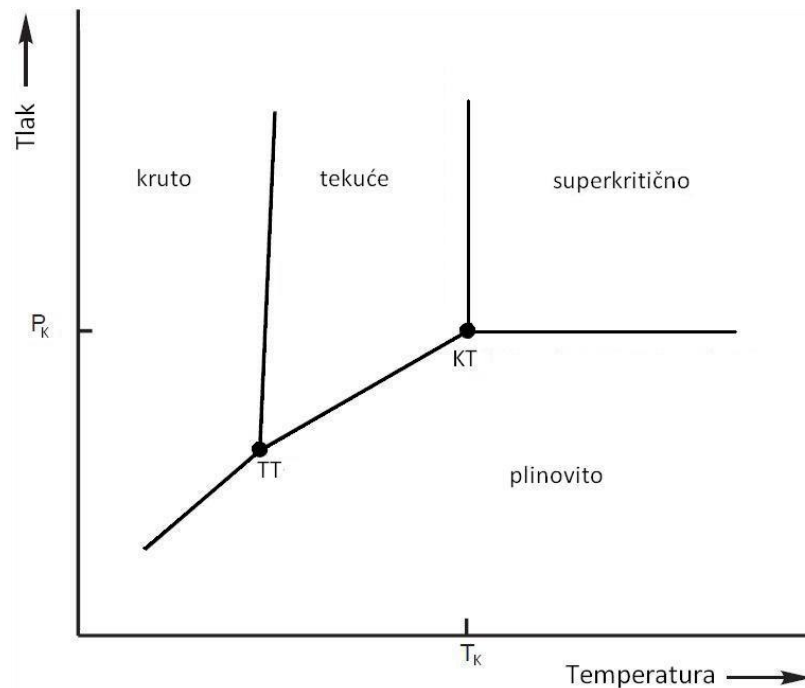
Prema tehnološkoj izvedbi, u proizvodnji prehrambenih proizvoda razlikuju se tri osnovna postupka ekstruzije:

- hladno ekstrudiranje,
- želatinizacija (želiranje),
- toplo ekstrudiranje.

U postupku hladnog ekstrudiranja primjenjuju se temperature 40 - 70 °C i tlakovi 60 - 90 bara pri čemu se ne provodi zagrijavanje cilindra i sapnice. Hlađenje se provodi zbog odvođenja topline nastale trenjem i odvija se samo po potrebi. Tijekom postupka želatinizacije u svrhu održavanja željene temperature u pojedinim zonama ekstrudera, ekstruder i sapnica se zagrijavaju ili hlade. Primjenjuju se temperature 70 - 120 °C i tlakovi 70 - 130 bara. Temperature kod toplog ekstrudiranja kreću se u rasponu 130 - 180 °C, a tlakovi 120 - 250 bara. Zagrijavanje ili hlađenje kućišta i sapnice provodi se s ciljem održavanja željene temperature (Obradović, 2014). Uvjeti pri kojima se provodi proces ekstruzije ovise o upotrijebljenoj sirovini (Guy, 2001).

2.1.2. Primjena superkritičnog CO₂ u procesu ekstruzije

Superkritični fluid može biti svaka tvar koja se nalazi na temperaturi i tlaku iznad kritične točke (**Slika 1**). U superkritičnom stanju postoji samo jedna faza u kojem fluid nije niti plin, niti tekućina. Ova faza ima moć otapanja poput tekućina i snagu prijenosa uobičajenu za plinove (Askin i Ötles, 2005). U superkritičnom stanju gustoća fluida približava se gustoći tekućine, viskoznost se približava viskoznosti normalnih plinova (Brunner, 2005).



Slika 1 Fazni dijagram (tlak-temperatura) (Mukhopadhyay, 2000)

Najčešće korišteni superkritični fluid je CO_2 koji je netoksičan, nezapaljiv, neeksplozivan, nekorozivan, lako dostupan i jeftin, bez mirisa i boje te mu kritična temperatura ($31,1\text{ }^\circ\text{C}$) značajno ne prelazi vrijednost sobne temperature. Ima veliku mogućnost primjene u mnogim procesima pa tako i u tehnologiji ekstrudiranja. Tekući CO_2 se prvo hladi, zatim komprimira iznad superkritične vrijednosti tlaka ($7,38\text{ MPa}$). Nakon toga, visokotlačni CO_2 se zagrijava do superkritične faze. Takav CO_2 može se direktno pod tlakom ubrizgati u proces ekstruzije u potpuno kuhanu masu u ekstruderu (Panak Balentić i sur., 2017). Nakon unosa u proces, superkritični CO_2 se jednolično širi kroz proizvod i pomoću preciznog kontroliranja toka superkritičnog CO_2 može se postići stabilna i lako modificirajuća ekspanzija završnog proizvoda (Dogan i sur., 2001).

Primjena SCFX (engl. *Supercritical fluid extrusion*) u procesu ekstruzije temelji se na četiri koraka (Rizvi i sur., 1995):

1. Razvoj tijesta koje ima svojstvo zadržavanja plinova, kuhanjem (želatinizacijom), miješanjem i hlađenjem (po potrebi i ispod $100\text{ }^\circ\text{C}$) ili samo miješanjem;
2. Ubrizgavanje superkritičnog CO_2 u tijesto ili topljenje superkritičnog CO_2 u dozi koja ne prelazi točku zasićenja i miješanje unutar ekstrudera kako bi se postigla ujednačenost;

3. Stvaranje kontrolirane termodinamičke nestabilnosti manipulacijom tlaka i/ili temperature u ekstruderu;
4. Kontrola stupnja rasta čestice tijekom oblikovanja proizvoda pomoću prikladnog odabira sapnice i procesa sušenja i hlađenja nakon ekstruzije.

Superkritični CO₂ upotrebljava se u svrhu poboljšanja ekspanzije ekstrudiranih proizvoda pri čemu ima ulogu povećanja zračnih prostora i zamjene vodene pare kao osnovnog sredstva za ekspanziju u klasičnom procesu ekstruzije. Smatra se potpuno sigurnim za primjenu u proizvodnji i preradi hrane te ima oznaku *GRAS* (engl. *Generally Recognized as Safe*) (Jokić i sur., 2011). Može se koristiti za promjenu pH vrijednosti proizvoda u ekstruderu pomoću formiranja H₂CO₃. Mijenja reološka svojstva materijala unutar ekstrudera i proizvodi produkte smanjenog volumena, glađe površine i jednoličnije strukture unutarnjih pora (Sharif i sur., 2014). Primjena superkritičnog CO₂ donosi vizualnu, funkcionalnu i teksturalnu novinu postojećim prehrambenim proizvodima. Niža temperatura ekstruzije i značajno smanjen tlak na izlazu sapnice sprječavaju oštećenja termolabilnih sastojaka i nutrijenata što omogućava proizvodnju novih funkcionalnih proizvoda (Rizvi i Mulvaney, 1992).

2.2. PODJELA EKSTRUDERA

Ekstruderi se u tehnologiji prehrambenih proizvoda dijele s obzirom na:

1. Termodinamičke uvjete rada;
2. Način stvaranja tlaka u uređaju;
3. Veličinu smicanja (Lovrić, 2003).

2.2.1. Podjela ekstrudera prema termodinamičkim uvjetima rada

S obzirom na termodinamičke uvjete rada razlikuju se:

- a) **Autogeni (adijabatski) ekstruderi** – ekstruderi kod kojih se toplina razvija konverzijom mehaničke energije prilikom gibanja materijala u uređaju. Rade pri približno adijabatskim uvjetima i toplina se u pravilu ne dovodi niti odvodi;
- b) **Izotermni ekstruderi** – ekstruderi u kojima se određena konstantna temperatura održava odvođenjem topline nastale pretvorbom mehaničke energije u toplinu odnosno hlađenjem;

c) **Politropski ekstruderi** – ekstruderi koji rade između adijabatskih i izotermnih uvjeta. U prehrambenoj industriji najčešće se koristi upravo ovaj tip ekstrudera (Lovrić, 2003).

2.2.2. Podjela ekstrudera prema načinu stvaranja tlaka

S obzirom na način stvaranja tlaka razlikuju se:

a) **Ekstruderi viskozno-vlačnog toka (indirektnog tipa)** u kojima se materijal tijekom gibanja ponaša kao ne-newtonovska tekućina što utječe na promjenu svojstava ishodišnog materijala i definiranje svojstava gotovog proizvoda. Osnovna primjena ovih ekstrudera je u konditorskoj industriji (Lovrić, 2003).

b) **Ekstruderi pozitivnog tlaka (direktnog tipa)** – mogu biti:

- klipni ekstruderi – sastoje se od klipa i kućišta pri čemu klip tlači materijal kroz kućište. Svojstva ekstrudata su gotovo nepromijenjena u odnosu na ishodišni materijal. Primjenjuje se u mesnoj industriji za nadijevanje kobasica te za ekstruziju kukuruzne mase kod izrade prženih kukuruznih čipseva (Babić, 2011; Pozderović, 2009).
- pužni (vijčani) ekstruderi – zbog različitih konstrukcija i mogućnosti prilagodbe specifičnim zahtjevima pojedinih procesa imaju najširu primjenu u prehrambenoj industriji. S obzirom na konstrukcijsku izvedbu mogu biti jednupužni i dvopužni. Upotrebljavaju se u postupcima proizvodnje proizvoda kod kojih nije poželjna značajna promjena ekstrudata u odnosu na ishodišni materijal (Lovrić, 2003; Pozderović, 2009).

2.2.3. Podjela ekstrudera prema veličini smicanja

a) **Nisko-smični ekstruderi** – imaju glatko kućište, malu brzinu okretanja puža te puževe s dubokim navojima. Primjenjuju se za oblikovanje tijesta, keksa, mesnih proizvoda i određenih konditorskih proizvoda;

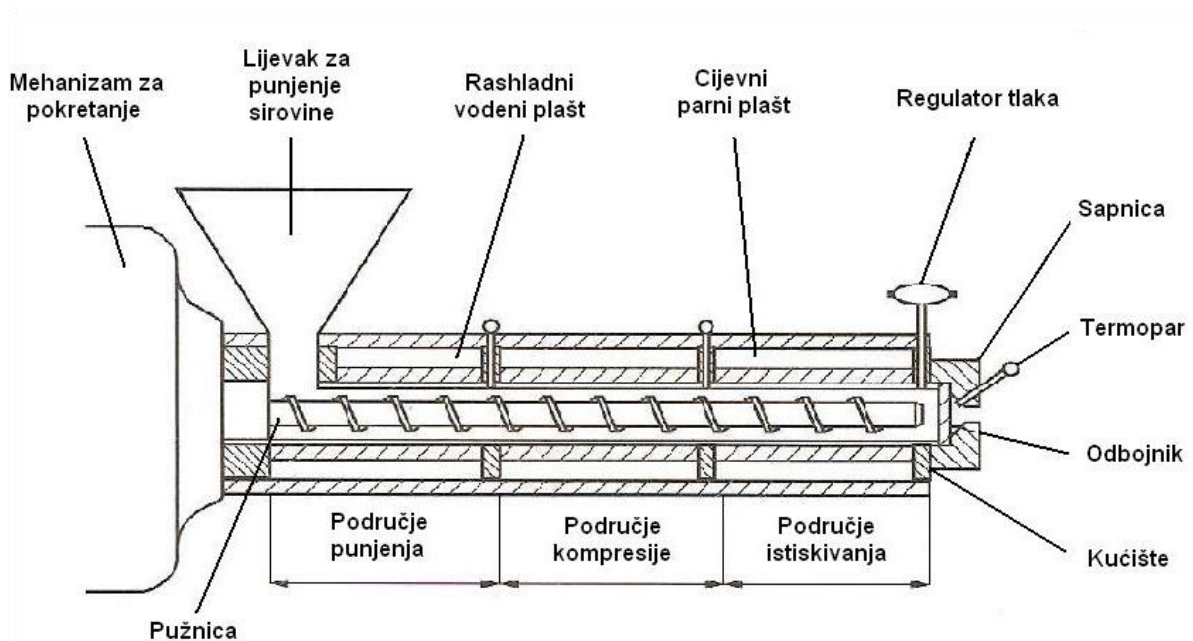
b) **Srednje-smični ekstruderi** – koriste se za dobivanje proizvoda mekane konzistencije i s povišenim udjelom vlage. Sirovine se prije unošenja u ekstruder pripremaju miješanjem do konzistencije tijesta. Imaju kućište sa žljebovima kako bi se poboljšalo miješanje i puževe za postizanje visokih tlakova. Na izlazu iz ekstrudera ne provodi se ekspanzija, a toplina se dovodi izvana;

c) **Visoko-smični ekstruderi**- imaju kućište sa žljebovima i puževe s plitkim navojima. Koristi se sirovina s relativno niskim udjelom vlage i temperatura sirovine brzo dosegne vrijednost iznad 175 °C pri čemu dolazi do dekstrinizacije i želatinizacije škroba. Na izlazu iz ekstrudera dolazi do ekspanzije i sušenja proizvoda, što rezultira hrskavom i poroznom strukturom, a koriste se za proizvodnju ekspandiranih snack proizvoda (Riaz, 2000).

2.3. PRINCIP RADA EKSTRUDERA

Rad svakog ekstrudera zasniva na postojanju tri zone (sekcije) (**Slika 2**):

1. Zone uvlačenja (napajanja);
2. Zone kompresije (prijelaza);
3. Zone istiskivanja (Lovrić, 2003).



Slika 2 Presjek jednopužnog ekstrudera s odgovarajućim zonama (sekcijama)

(Lovrić, 2003)

Zona uvlačenja (napajanja) ima zadaću prihvatiti materijal i transportirati ga u zonu kompresije. Uređaj za doziranje obično se sastoji od puža koji ima ulogu transportirati materijal. Puž dozirke ima mogućnost podešavanja broja okretaja što omogućava doziranje veće/manje količine sirovine. Uređaj za doziranje je vrlo važan dio procesa ekstruzije budući da osigurava konstantno i jednolično doziranje materijala.

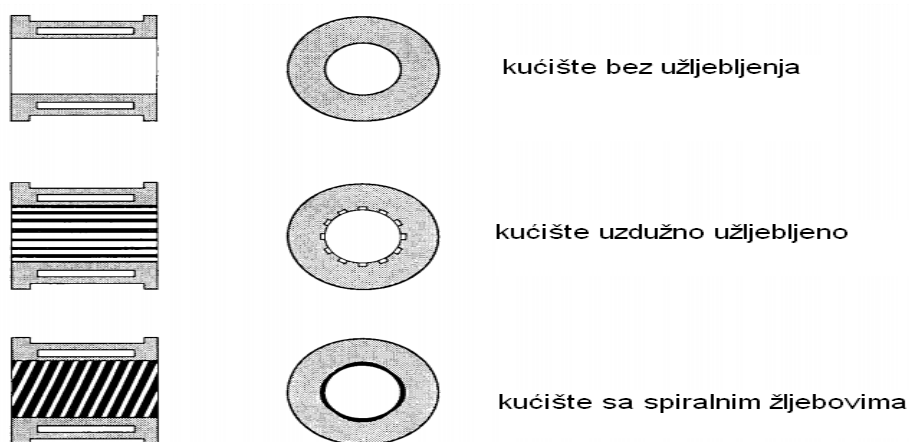
U *zoni kompresije (prijelaza)* mehanička energija se pretvara u toplinu pri čemu dolazi do porasta temperature i plastificiranja materijala koji je u početku bio praškast ili u vidu granula. U ovoj fazi, odvija se kompresija materijala i zbog zagrijavanja dolazi do kuhanja, želatinizacije i sterilizacije.

Zadaća zone istiskivanja je prihvatiti stlačeni materijal, homogenizirati ga i pri konstantnom tlaku potiskivati ga kroz sapnicu. Zbog sile smicanja i miješanja uslijed uzdužnog i poprečnog gibanja materijala kroz kućište postiže se homogenizacija (Jozinović, 2011).

Ekstruder se sastoji od elektromotora, reduktora za reguliranje brzine, prijenosnika, puža (jednog ili dva), kućišta, glave ekstrudera, sapnice i rezalice (Babić, 2011). Puž je najvažniji radni element ekstrudera, njegova dužina se označava s obzirom na promjer (npr. 10 D –puž je 10 puta duži od svog promjera). Sapnica se nalazi na kraju ekstrudera, izrađena je na način da oblikuje ili ekspanzijom suši proizvod (ekstrudat). Oblik sapnice određuje veličinu i oblik ekstrudiranog proizvoda. Brzina istjecanja materijala kroz sapnicu ovisi o:

- viskoznosti materijala,
- obliku i promjeru sapnice,
- razlici tlaka (Lovrić, 2003).

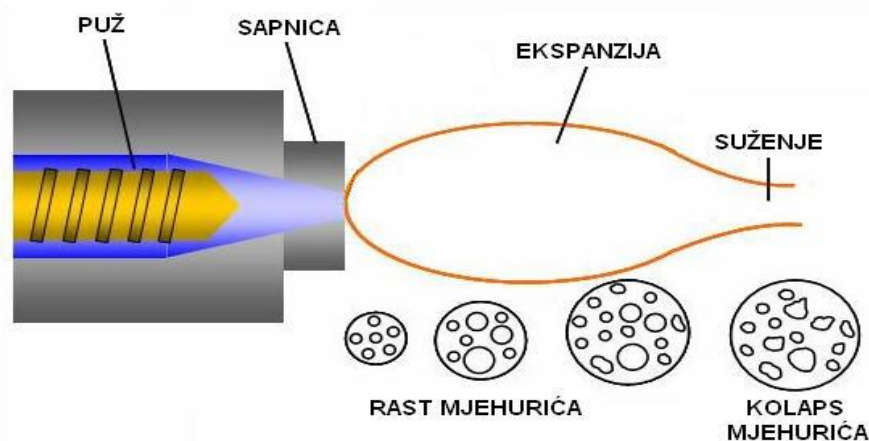
Unutrašnja površina kućišta ekstrudera može biti glatka ili ožljebljena (**Slika 3**). Kada uz stjenke kućišta smično naprezanje postane veće od adhezije materijala tada dolazi do proklizavanja materijala. Ožljebljene površine se koriste kako bi se navedeno proklizavanje smanjilo.



Slika 3 Tipične konfiguracije kućišta ekstrudera (Rokey, 2000)

Na sam tok ekstruzije, ali i na kvalitetu gotovog proizvoda značajan utjecaj imaju fizikalno-tehnološka svojstva, kao što su prijenos topline, prijenos mase, prijenos impulsa sile te vrijeme zadržavanja i njegova raspodjela u pojedinim zonama ekstrudera (Mościcki, 2011).

Kada se u ekstruderu postižu visoka temperatura i visoki tlakovi, nakon izlaska iz sapnice u područje gdje vlada atmosferski tlak stlačeni materijal naglo expandira te dolazi do ekspanzijskog sušenja (**Slika 4**). Pri tome voda naglo isparava iz materijala, zbog čega dolazi do povećanja volumena i dehidratacije materijala (flips i slični proizvodi) (Babić, 2011).



Slika 4 Ekspanzija mjehurića pare pri izlasku iz ekstrudera (Babić, 2011)

2.4. SIROVINE ZA PROIZVODNJU EKSTRUDIRANIH PROIZVODA

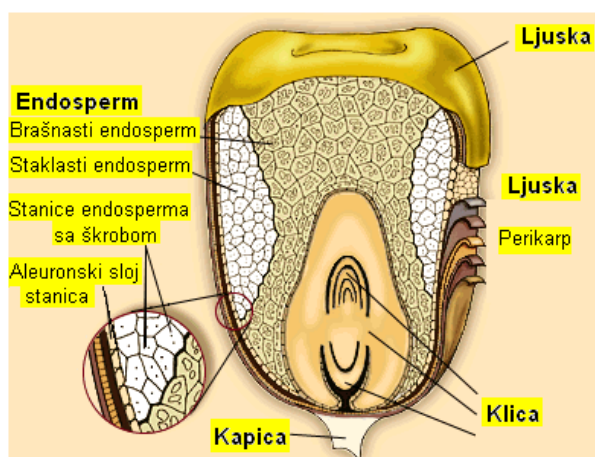
Osnovni sastojci ekstrudiranih proizvoda su škrob i/ili proteini, a najznačajnije i najzastupljenije sirovine za njihovu proizvodnju su proizvodi dobiveni iz kukuruza, pšenice, riže i krumpira. Proizvodi drugih žitarica, dobiveni od raži, ječma, zobi i heljde koriste se uglavnom u svrhu nutritivnog obogaćivanja ili s ciljem poboljšanja okusa ili funkcionalnih karakteristika ekstrudata, ali u manjim količinama. Također se koriste biljni proteini i proteinske frakcije žitarica. Biljni proteini se dobivaju iz materijala s visokim udjelom proteina kao što su sojino brašno, slad, sjemenke suncokreta, grašak (Móscicki, 2011). Primarni čimbenik kod odabira sirovina je nutritivna vrijednost, zatim slijede cijena i dostupnost sirovine. Na kakvoću sirovina značajno utječu skladištenje i priprema. Dobra proizvođačka praksa ključna je kako bi se izbjegle oscilacije u kakvoći proizvoda uzrokovane promjenama kakvoće sirovina (Babić, 2011).

2.4.1. Kukuruz (*Zea mays* L.)

Kukuruz (*Zea mays* L.) je jednogodišnja biljka koja po botaničkoj sistematici pripada porodici *Poaceae*, potporodici *Panicoidae*, plemenu *Maydes*, rodu *Zea*, vrsti *Zea mays*. Smatra se da je kukuruz donesen u Europu, u Španjolsku, prvom ekspedicijom Kolumba 1492. godine. U 16. stoljeću širenje kukuruza po Europi bilo je vrlo brzo. U Dalmaciji se kukuruz pojavio prvi put 1572. godine gdje su ga preko Italije donijeli španjolski trgovci. U 17. stoljeću kukuruz je u našim krajevima predstavljao udomaćenu kulturu (Pospišil, 2010).

Zrno kukuruzna sastoji se od četiri osnovna dijela (**Slika 5**):

- endosperma (82 – 83 %),
- klice (10 – 11 %),
- perikarpa (5 – 6 %),
- kapice (0,8 – 1,0 %) (Singh i sur., 2014).



Slika 5 Dijelovi zrna kukuruza (Babić, 2011)

Perikarp predstavlja vanjsku ovojnicu i sadrži visoki udio vlakana, posebno hemiceluloze, celuloze i lignina. Glavni ulaz koji propušta vodu i druge tekućine ili plinove u zrno predstavlja kapica, a sastavljena je uglavnom od netopljivih vlaknastih molekula. Klica ima veliki udio ulja i proteina i najčešće koristi za proizvodnju ulja kukuruznih klica koje je bogato polinezasićenim masnim kiselinama (Singh i sur., 2014). Osnovu endosperma čini škrob koji se sastoji od dva dijela: brašnog i staklog endosperma. Svi dijelovi kukuruza su iskoristivi i iz toga proizlazi njegova gospodarska važnost. Preradom kukuruza moguće je dobiti preko 500 industrijskih proizvoda koji se koriste u prehrambenoj (kukuruzne pahuljice, sredstva za zgrušavanje

hrane, zaslađivač, kukuruzna krupica, alkoholna i bezalkoholna pića, proizvodnja ulja i dr.) farmaceutskoj, kemijskoj (boje, papir, plastika) i tekstilnoj industriji (Pospišil, 2010; Martinčić i Kozumplik, 1996). U industriji prerade hrane koriste se tzv. tvrde i meke sorte. Najpopularnija je sirovina u proizvodnji ekstrudiranih proizvoda.

Kukuruz ili “zrno života”, kako su ga nazivali stari uzgajivači u njegovoj postojbini Americi, je uz pšenicu i rižu, najzastupljenija ratarska kultura na svjetskim oranicama (Pospišil, 2010). Iako se najveći dio proizvedenog kukuruza koristi za hranidbu stoke, ne može se zanijekati značajan doprinos kukuruza prehrani ljudi pa svaki napredak u tehnologiji njegova uzgoja ima veliko značenje u bilanciranju proizvodnje hrane u svijetu. U razdoblju od 2010. do 2014. godine u svijetu se prosječno proizvodilo 932 688 169 tona kukuruza na 176 836 210 hektara, s prinosom od 5,27 tona po hektaru. Na Sjevernu, Srednju i Južnu Ameriku otpada 50,4 % svjetske proizvodnje kukuruza, na Aziju 30,5 %, na Europu 11,6 %, na Afriku 7,5 % i na Australiju i Oceaniju 0,1 % (Faostat, 2017). Prosječna godišnja proizvodnja kukuruza u Hrvatskoj iznosi 1 732 349 tona na 281 839 hektara, s prinosom 6,2 tone po hektaru (**Tablica 1**). Iako je prosječni prinos u Hrvatskoj (6,2 t/ha) veći od prosječnog svjetskog prinosa (5,27 t/ha), on je ipak znatno niži od prinosa razvijenijih zemalja (Francuska 9,22 t/ha). Prirodni (klimatski) uvjeti za proizvodnju kukuruza u našoj zemlji su jedni od najpovoljnijih u cijeloj Europi.

Tablica 1 Proizvodnja kukuruza u Hrvatskoj (2011. – 2015. godine) (Statistički ljetopis Republike Hrvatske, 2016)

Godina	Površina (ha)	Prinos (t/ha)	Proizvodnja (t)
2015.	263 970	6,5	1 709 152
2014.	252 567	8,1	2 046 966
2013.	288 365	6,5	1 874 372
2012.	299 161	4,3	1 297 590
2011.	305 130	5,7	1 733 664
Prosjek	281 839	6,2	1 732 349

2.4.2. Konoplja (*Cannabis sativa* L.)

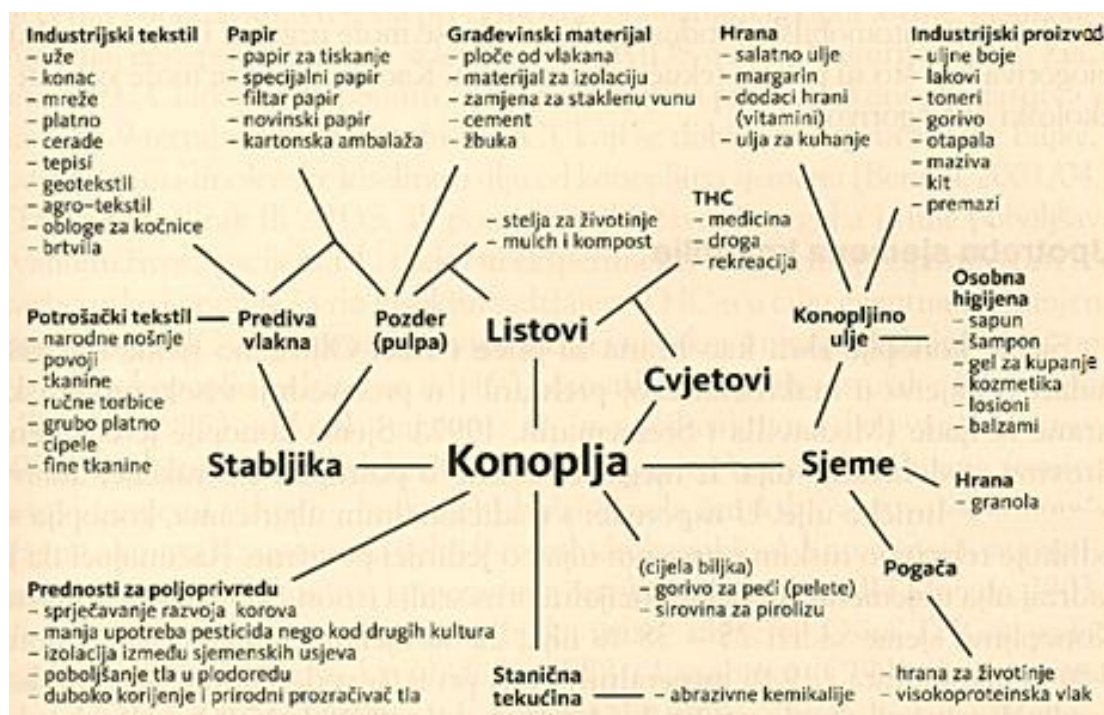
Konoplja (*Cannabis sativa* L.) je jedna od najstarijih kultiviranih biljaka podrijetlom iz ravnice središnje Azije oko Aralskog i Kaspijskog jezera (Mandekić, 1946). Proizvodnja se najviše proširila od 16. do prve polovice 19. stoljeća kada je na seljačkim gospodarstvima bila jedna od sirovina za tkanine, užad, mreže, ali i vrlo važan materijal za opremu brodova, konja i vojnika. Kao ljekovito sredstvo spominje se 2737. godine pr. Kr. u narodnoj medicini Kine. U Oslju 1728. godine otvorena je prva tkaonica konoplje i lana u Hrvatskoj. Stoljećima je uz lan bila naša glavna prediva biljka te je bila prerađivana u platno (Pospišil, 2013). Danas njezine blagodati nisu prepoznate zbog zakonske regulative koja strogo propisuje kontrolu uzgoja industrijske konoplje (NN 107/01 Zakon o suzbijanju zlouporabe opojnih droga) (Aladić, 2015). Uzgaja se na oko 70 ha i to isključivo za sjeme koje se upotrebljava za proizvodnju ulja u nekoliko mini uljara (Cannabio, Matičnjak, Herbio i dr.). Po sastavu masnih kiselina konopljino ulje pripada skupini najkvalitetnijih jestivih ulja u kojem dominiraju linolna, oleinska, α -linolenska i palmitinska kiselina (Bernji i sur., 2005). Nakon procesa proizvodnje ulja prešanjem kao nusproizvod nastaje pogača koja je kvalitetna stočna hrana. Suha tvar pogače konoplje sadrži 32,7 % proteina, 44 % ugljikohidrata, 9,9 % vlage, 6,4 % pepela. Pogača konoplje sadrži istu nutritivnu vrijednost kao i pogača uljane repice. Također je prikladna alternativa sojinoj sačmi budući da daje slična svojstva rasta stoke (Eriksson, 2007). Sve veći je interes korištenja u svrhu obogaćivanja ekstrudiranih proizvoda i dobivanja proteinskog praha budući da je lako probavljiva, sadrži visoko kvalitetne bjelančevine, esencijalne aminokiseline, vlakna, minerale (Aladić, 2015).

Osim za ulje, upotrebljava se kao hrana za ptice i ribe. Oljušteno sjeme sve više nalazi primjenu u makrobiotičkoj prehrani i u proizvodnji visokoproteinske hrane za ljude. Po kvaliteti, bjelančevine sjemena konoplje mogu se usporediti s bjelančevinama bjelanjka jaja (Mediavilla i Steinemann, 1997; Callaway, 2004). Ovisno o sorti, klimatskim uvjetima, geografskom području i godini uzgoja konopljino sjeme (**Slika 6**) sadrži 25 – 38 % ulja, 22 % bjelančevina, 16 % celuloze, 5 % ugljikohidrata i 19 % mineralnih tvari pri 9 % vode (Bernji i sur., 2005).



Slika 6 Sjeme konoplje (Web 1)

Stabljika konoplje upotrebljava se za proizvodnju celuloze, papira te ekološkog građevinskog materijala. Također se može koristiti za proizvodnju biogoriva kao što su peleti, tekuća goriva i plin (Pospišil, 2013). Od cijele biljke konoplje može se izraditi više od 25 000 različitih proizvoda (Slika 7) (Small i Marcus, 2002).



Slika 7 Savremena upotreba konoplje (Pospišil, 2013)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj superkritične CO₂ ekstruzije na fizikalna svojstva ekstrudata kukuruzne krupice s dodatkom različitih udjela odmašćene pogače konoplje (omjeri krupica:konoplja = 97:3; 94:6; 91:9). Pripremljene smjese vlažnosti 25 % ekstrudirane su u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu 19/20 DN (Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka), pri temperaturnom profilu 90/110/120 °C.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. 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 konoplje (*Cannabis sativa* L.) sorte Fedora 17. Uljarica je darovana od tvrtke Organica Vita (Vraneševci, Hrvatska) (proizvedena 2015. godine), isprešana na laboratorijskoj pužnoj preši ElektroMotor-Šimon d.o.o. SPU 20 na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu Osijek (PTF), a dobivena pogača odmašćena na ekstraktoru sa superkritičnim CO₂ konstruiranom na PTF-u;

3.2.2. Metode

Ekstruzija zamjesa provedena je u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu 19/20 DN (Brabender GmbH, Duisburg, Njemačka) (**Slika 8**), pri sljedećem režimu:

- temperaturni profil: 90/110/120 °C,
- konfiguracija puža: 3:1,
- promjer sapnice: 4 mm,
- tlak zraka: 0,22 mPa,
- tlak CO₂: 140 bar,
- kupelj za zagrijavanje CO₂: 90 °C.



Slika 8 Laboratorijski jednupužni ekstruder Brabender 19/20 DN na PTF-u s instaliranom opremom za dodavanje superkritičnog CO₂

Sušenje SCFX ekstrudata provedeno je u vremenu 48 h na sobnoj temperaturi, potom mljevenje ekstrudata na laboratorijskom mlinu IKA MF10 (**Slika 9**) uz upotrebu sita otvora 2 mm.



Slika 9 Laboratorijski mlin IKA MF10 (Jozinović, 2015)

3.2.3. Određivanje fizikalnih svojstava

3.2.3.1. Ekspanzijski omjer ekstrudata (EO)

Pomoću pomičnog mjerila, ekspanziranom suhim ekstrudatima izmjeren je promjer. Za svaki uzorak provodi se pet paralelnih mjerenja te se izračuna srednja vrijednost. Ekspanzijski omjer koji predstavlja vrijednost omjera promjera ekstrudata i promjera sapnice ekstrudera (4 mm) računa se prema formuli (1) (Brnčić i sur., 2008):

$$EO = \frac{de}{ds} \quad (1)$$

gdje je: EO – ekspanzijski omjer,

de – promjer ekstrudata [mm],

ds – promjer sapnice [mm].

3.2.3.2. Nasipna masa ekstrudata (BD)

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

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

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

m – masa ekstrudata [g],

d – promjer ekstrudata [cm],

L – dužina ekstrudata [cm].

3.2.3.3. Boja zamjesa i ekstrudata

Za određivanje boje zamjesa i ekstrudata korišten je kromametar Konica Minolta CR-300 (Slika 10) s nastavkom za praškaste materijale.



Slika 10 Kromametar Konica Minolta CR-300 (Gelemanović, 2013)

Boja zamjesa i ekstrudata određena je kromametrom u CIELab i LCh sustavima, pri čemu su dobivene vrijednosti za sljedeće parametre:

- L^* - svjetlina (engl. *Luminosity*),
- a^* - ukoliko su dobivene vrijednosti pozitivne u domeni su crvene boje; a ukoliko su dobivene vrijednosti negativne, u domeni su zelene boje,
- b^* - ukoliko su dobivene vrijednosti pozitivne u domeni su žute boje, a ukoliko su vrijednosti negativne, u domeni su plave boje,
- C - zasićenost boje (engl. *Chroma*),
- h° - ton boje (engl. *hue angle*, kreće se u rasponu od 0° (crvena), 90° (žuta), 180° (zelena), 270° (plava) te natrag do 0° ,
- ΔE – ukupna promjena boje; dobivena računski iz formule (Jozinović, 2012.a; Shih i sur., 2009).

U sustavima Lab i LCh, za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja i određena je srednja vrijednost. Ukupna promjena boje računata je prema formuli **(3)**:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (3)$$

Parametri s indeksom „0“ označavaju vrijednosti boje za kontrolni neekstrudirani uzorak kukuruzne krupice.

3.2.3.4. Određivanje indeksa apsorpcije (*WAI*) i indeksa topljivosti u vodi (*WSI*)

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

U tariranu kivetu za centrifugiranje, volumena 50 mL izvaže se 2,5 g samljevenog uzorka. Zatim se u svaki uzorak doda 30 mL destilirane vode. Uzorci se ostave 30 minuta stajati uz povremeno miješanje, svakih 5 minuta. Nakon toga, uzorci se centrifugiraju pri 3000 okretaja min^{-1} tijekom 15 minuta. Supernatant se dekantira u prethodno osušene i izvagane posudice za sušenje i suši pri 105 °C do konstantne mase.

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

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

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).

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

3.2.3.5. Određivanje viskoznosti neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka

Određivanje viskoznosti brašna provedeno je Brabenderovim Mikro visko-amilografom, Brabender, Duisburg, Njemačka (**Slika 11**), prema metodi Jozinović i sur. (2012.b). Uređaj je povezan s računalom koje upravlja radom uređaja i provodi obradu dobivenih podataka.



Slika 11 Brabenderov Mikro visko-amilograf (Jozinović, 2015)

U posudu Brabenderovog Mikro visko-amilografa izvaže se uzorak neekstrudiranih zamjesa, odnosno samljevenih ekstrudata kako bi se pripravilo 115 g vodene suspenzije.

Uzorci kod mjerenja reoloških svojstava bili su podvrgnuti temperaturnom programu:

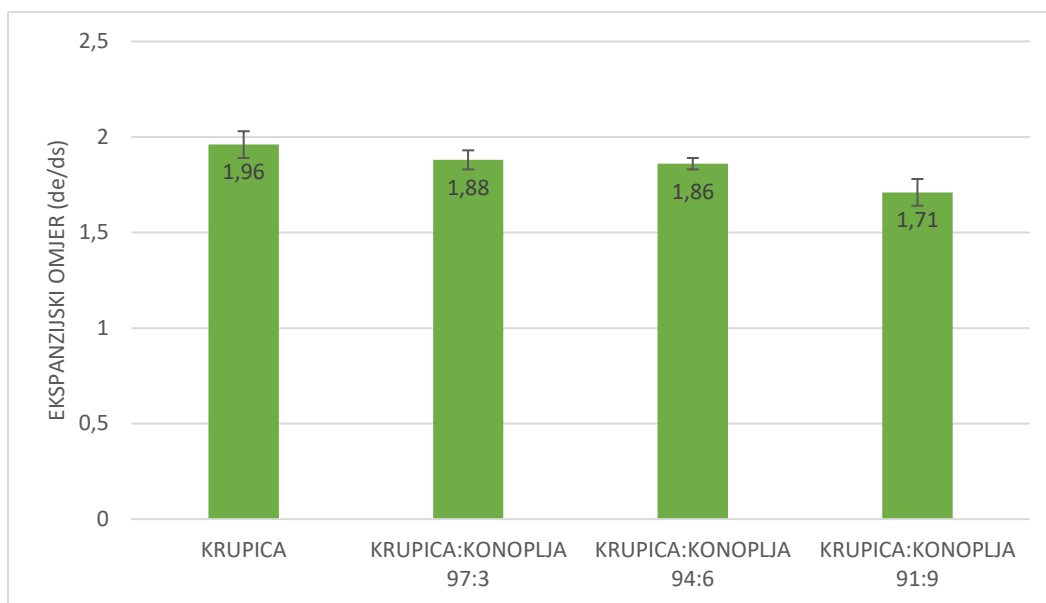
- Zagrijavanje 30 - 92 °C, brzina zagrijavanja 7,5 °Cmin⁻¹;
- Izotermno zadržavanje na 92 °C, 5 minuta;
- Hlađenje 92 - 50 °C, brzina hlađenja 7,5 °Cmin⁻¹;
- Izotermno zadržavanje na 50 °C, 1 minuta.

Mjerenje je provedeno pri okretanju mjernog tijela od 250 okretaja min⁻¹ pri čemu se dobiju sljedeći parametri:

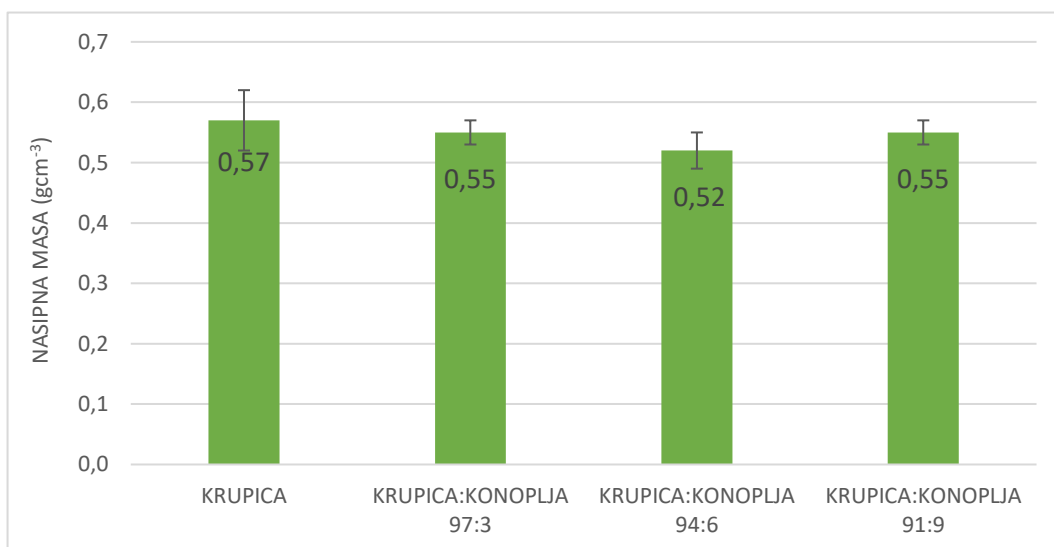
- Početna temperatura želatinizacije škroba [°C];
- Viskoznost vrha - označava maksimalnu vrijednost viskoznosti nastale želatinizacijom škroba. Vrijednost se izražava u *Brabenderovim jedinicama* [BU];
- Vrijednost viskoznosti pri 92 °C [BU];
- Vrijednost viskoznosti nakon 5 minuta miješanja na 92 °C [BU];
- Vrijednost viskoznosti pri 50 °C [BU];
- Vrijednost viskoznosti nakon 1 minute miješanja na 50 °C [BU];

- *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) [BU];
- „*Setback*“ - izračunava se oduzimanjem vrijednosti viskoznosti nakon 5 minuta miješanja na 92 °C od vrijednosti viskoznosti pri 50 °C. Navedena vrijednost označava sklonost škrobne paste retrogradaciji [BU].

4. REZULTATI



Slika 12 Utjecaj dodatka različitih udjela odmašćene pogače konoplje na ekspanzijski omjer ekstrudata kukuruzne krupice

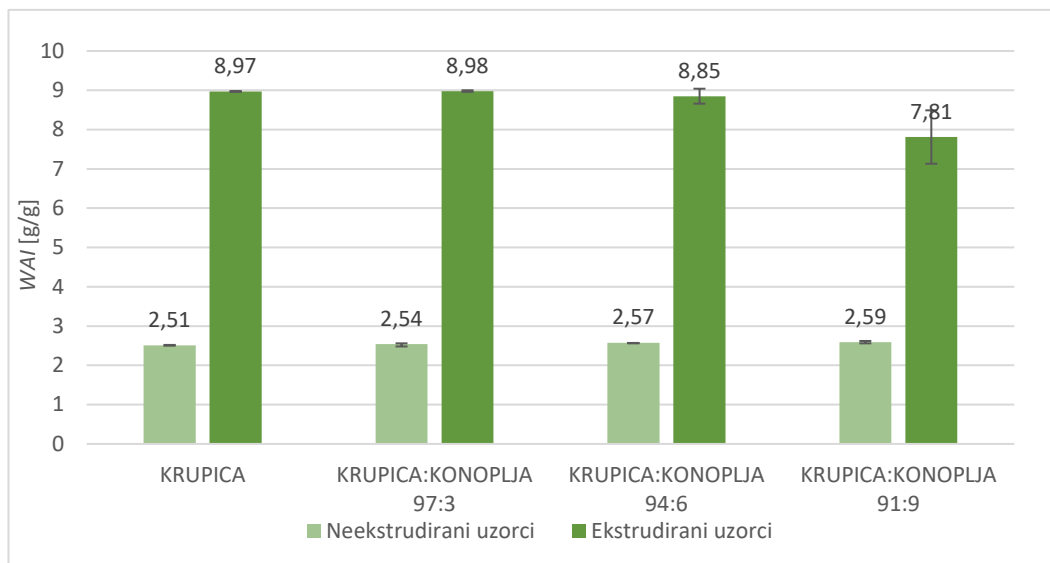


Slika 13 Utjecaj dodatka različitih udjela odmašćene pogače konoplje na nasipnu masu ekstrudata kukuruzne krupice

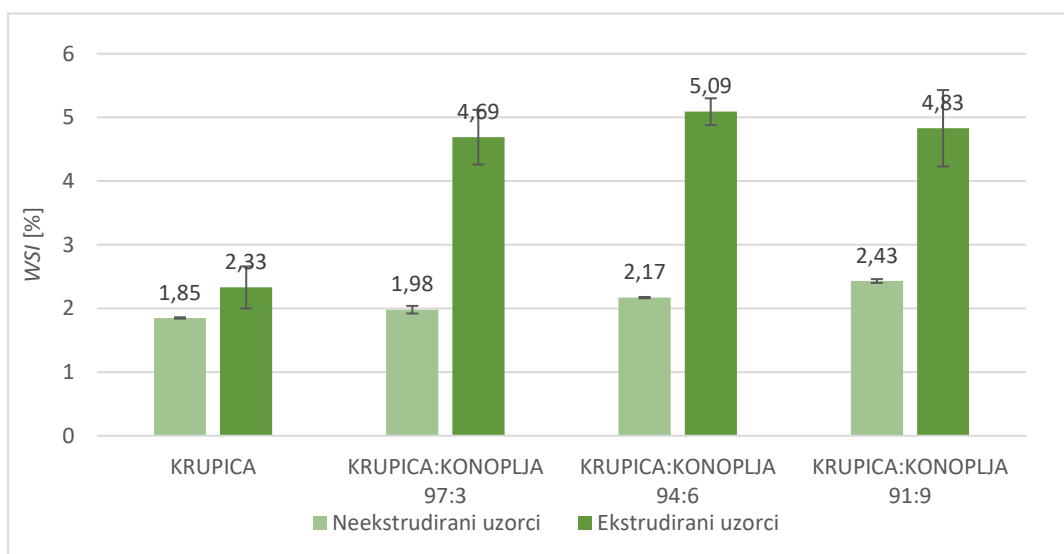
Tablica 2 Utjecaj procesa ekstruzije na boju kukuruzne krupice s različitim udjelom odmašćene pogače konoplje, određenu kromametrom u CIELab i LCh sustavima

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:KONOPLJA 97:3	56,99 ± 0,24 ^c	0,97 ± 0,09 ^b	28,49 ± 0,25 ^b	28,50 ± 0,25 ^c	88,05 ± 0,16 ^b	14,73 ± 0,17 ^a
KRUPICA:KONOPLJA 94:6	54,89 ± 0,57 ^b	0,29 ± 0,23 ^a	23,32 ± 1,10 ^a	23,32 ± 1,11 ^b	89,31 ± 0,51 ^c	20,33 ± 0,87 ^b
KRUPICA:KONOPLJA 91:9	52,92 ± 0,33 ^a	0,15 ± 0,05 ^a	21,39 ± 0,24 ^a	21,39 ± 0,24 ^a	89,60 ± 0,14 ^c	22,85 ± 0,32 ^c
Uzorak	Ekstrudirani uzorci					
	L	a	b	C	h°	ΔE
KRUPICA	60,71 ± 0,30 ^c	3,31 ± 0,42 ^d	38,74 ± 0,77 ^d	38,88 ± 0,80 ^d	85,12 ± 0,53 ^a	3,65 ± 0,70 ^a
KRUPICA:KONOPLJA 97:3	50,76 ± 0,40 ^b	1,89 ± 0,17 ^c	29,94 ± 0,24 ^c	30,00 ± 0,25 ^c	86,39 ± 0,31 ^b	16,68 ± 0,15 ^b
KRUPICA:KONOPLJA 94:6	50,43 ± 0,14 ^b	0,96 ± 0,52 ^b	24,85 ± 2,85 ^b	24,87 ± 2,87 ^b	87,86 ± 0,83 ^c	20,99 ± 2,35 ^c
KRUPICA:KONOPLJA 91:9	49,59 ± 0,40 ^a	0,48 ± 0,10 ^a	22,29 ± 0,23 ^a	22,30 ± 0,23 ^a	88,37 ± 0,82 ^c	23,57 ± 0,38 ^d

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



Slika 14 Utjecaj dodatka različitih udjela odmašćene pogače konoplje na indeks apsorpcije vode neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka kukuruzne krupice



Slika 15 Utjecaj dodatka različitih udjela odmašćene pogače konoplje na indeks topljivosti u vodi neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka kukuruzne krupice

Tablica 3 Utjecaj dodatka odmašćene pogače konoplje i postupka ekstruzije na viskoznost zamjese i ekstrudata

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 ^d	46,00 ± 2,83 ^b	533,50 ± 2,12 ^d	1042,50 ± 0,71 ^d	1045,00 ± 18,38 ^d	-3,50 ± 0,71 ^a	509,00 ± 2,83 ^c
KRUPICA:KONOPLJA 97:3	417,00 ± 3,00 ^c	60,50 ± 0,50 ^b	420,00 ± 3,00 ^c	849,50 ± 9,50 ^c	843,00 ± 5,00 ^c	-2,00 ± 0,00 ^a	472,00 ± 7,07 ^d
KRUPICA:KONOPLJA 94:6	424,5 ± 6,36 ^b	58,50 ± 2,12 ^c	427,50 ± 7,78 ^b	861,00 ± 14,14 ^b	861,00 ± 11,31 ^b	-3,00 ± 1,41 ^a	433,50 ± 6,36 ^b
KRUPICA:KONOPLJA 91:9	361,00 ± 7,07 ^a	30,50 ± 0,71 ^a	364,50 ± 7,78 ^a	761,00 ± 21,21 ^a	762,50 ± 16,26 ^a	-3,50 ± 0,71 ^a	396,50 ± 13,44 ^a
Ekstrudirani							
KRUPICA	204,50 ± 0,71 ^b	123,00 ± 0,00 ^{a,b}	205,00 ± 0,00 ^b	440,00 ± 2,83 ^b	461,50 ± 2,12 ^b	-0,50 ± 0,71 ^a	235,00 ± 2,83 ^b
KRUPICA:KONOPLJA 97:3	159,50 ± 17,68 ^a	102,00 ± 28,28 ^a	156,50 ± 17,68 ^a	412,50 ± 16,26 ^{a,b}	430,50 ± 9,19 ^a	3,00 ± 0,00 ^b	256,00 ± 1,41 ^c
KRUPICA:KONOPLJA 94:6	184,50 ± 16,26 ^{a,b}	145,50 ± 12,02 ^b	183,50 ± 16,26 ^{a,b}	399,00 ± 15,56 ^a	414,00 ± 15,56 ^a	1,00 ± 0,00 ^{a,b}	215,50 ± 0,71 ^a
KRUPICA:KONOPLJA 91:9	197,50 ± 0,71 ^b	139,00 ± 5,66 ^{a,b}	196,50 ± 0,71 ^b	414,00 ± 1,41 ^{a,b}	426,50 ± 2,12 ^a	1,00 ± 1,41 ^{a,b}	217,50 ± 2,12 ^a

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

5. RASPRAVA

Na **Slici 12** prikazan je utjecaj dodatka različitih udjela odmašćene pogače konoplje na ekspanzijski omjer (EO) ekstrudata kukuruzne krupice. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da uzorci s dodatkom odmašćene pogače konoplje imaju manji ekspanzijski omjer u odnosu na samu kukuruznu krupicu. Ekspanzijski omjer ekstrudata smanjuje se s povećanjem udjela odmašćene pogače konoplje u kukuruznoj krupici. Smanjenje ekspanzije proporcionalno je povećanju udjela vlakana i proteina budući da dodatak proteina očvršćuje stjenku proizvoda i smanjuje stupanj ekspanzije, a vlakna utječu na razaranje stanica i nemogućnost ekspanzije mjehurića zraka (Jozinović, 2015; Brnčić i sur., 2008; Anton i sur., 2009).

Na **Slici 13** prikazan je utjecaj dodatka različitih udjela odmašćene pogače konoplje na nasipnu masu ekstrudata kukuruzne krupice. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da je nasipna masa ekstrudata s dodatkom odmašćene pogače konoplje manja u odnosu na ekstrudiranu kukuruznu krupicu bez dodatka odmašćene pogače konoplje. Kod klasičnog procesa ekstruzije, ekstrudati s nižim vrijednostima ekspanzijskog omjera imaju višu nasipnu masu što su potvrdila istraživanja Stojceske i sur. (2008), Yagcija i Gogusa (2008) te Lazoua i Krokide (2010). Međutim, u ovom istraživanju ekstruzije dodatkom superkritičnog CO₂ smanjenjem ekspanzijskog omjera došlo je do smanjenja nasipne mase izuzev krupice s 9 % odmašćene pogače konoplje. Također, nasipne mase uzoraka proizvedenih klasičnim postupkom ekstruzije su niže nego rezultati prikazani u ovom istraživanju.

Tablica 2 prikazuje utjecaj procesa ekstruzije na boju kukuruzne krupice s različitim udjelom odmašćene pogače konoplje. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da je dodatkom odmašćene pogače konoplje došlo do potamnjenja u neekstrudiranim i ekstrudiranim uzorcima, što zaključujemo iz smanjenja vrijednosti parametra L^* . Statistički značajna razlika ($p < 0,05$) jedino nije utvrđena između ekstrudiranih uzoraka s 3 i 6 % odmašćene konopljine pogače. Dodatkom odmašćene pogače konoplje u udjelima 3, 6 i 9 % došlo je do smanjenja vrijednosti parametara a^* , b^* i C^* kod ekstrudiranih i neekstrudiranih uzoraka. Vrijednosti parametara a^* su ostale pozitivne, što ukazuje da su svi uzorci u domeni blago crvene boje. Altan i sur. (2008) te Deghan-Shoar i sur. (2010) su u svojim istraživanjima zabilježili smanjenje vrijednosti parametra a^* , što su pripisali većoj degradaciji pigmenata. Nadalje, vrijednosti parametra b^* su također ostale pozitivne kod svih uzoraka i nalazile su se u domeni žute boje. Smanjenje vrijednosti parametra b^* nakon provedenog postupka ekstruzije pripisuje se prvenstveno reakcijama neenzimskog posmeđivanja i degradaciji žutih pigmenata (Ilo i Berghofer, 1999; Liu

i sur., 2000). Vrijednosti za ton boje (h^*) i ukupnu promjenu boje (ΔE) kod ekstrudiranih i neekstrudiranih uzoraka su se povećavale s povećanjem udjela odmašćene konopljinje pogače. Za parametar h^* kod neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka s 6 i 9 % odmašćene konopljinje pogače nisu uočene statistički značajne razlike.

Utjecaj dodatka različitih udjela odmašćene pogače konoplje na indeks apsorpcije vode (WAI) neekstrudiranih i ekstrudiranih uzoraka kukuruzne krupice prikazan je na **Slici 14**, dok **Slika 15** prikazuje utjecaj na indeks topljivosti u vodi (WSI). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je proces ekstruzije imao značajan utjecaj na povećanje WAI i WSI kod svih ekstrudiranih uzoraka. Također je vidljivo da se WAI i WSI u zamjesima neznatno povećavao. Glavni čimbenici kao što su denaturacija proteina, želatinizacija škroba te bubrenje netopljivih vlakana mogu utjecati na povećanje WAI kod ekstrudiranih proizvoda (Milán-Carrillo i sur., 2000; Singh i sur., 2007). De Mesa i sur. (2009) su zaključili da visoke vrijednosti WSI nastaju zbog značajne depolimerizacije molekula škroba tijekom procesa ekstruzije.

Nadalje, Zhu i sur. (2010) su utvrdili da povećanje WAI nastaje kao rezultat povećanog stupnja želatinizacije pri čemu je zaključeno da se povećanjem brzine puža povećava stupanj želatinizacije, a time i WAI . Dodatkom pogače konoplje u neekstrudiranim uzorcima WAI se povećavao, dok su se kod ekstrudiranih uzoraka vrijednosti za WAI smanjivale što je udio pogače bio veći. Stojceska i sur. (2010) navode kako se WAI smanjio zbog povećanja prehrambenih vlakana u bezglutenskim proizvodima. Povećanjem udjela pogače rasle su i vrijednosti za WSI kako u neekstrudiranim uzorcima tako i u ekstrudiranim uzorcima, što se može pripisati povećanju udjela topivih vlakana u uzorcima.

Utjecaj dodatka odmašćene pogače konoplje i postupka ekstruzije na viskoznost zamjesa i ekstrudata određeni Brabenderovim Mikro visko-amilografom prikazani su u **Tablici 3**. Najznačajnije dobivene vrijednosti su: *viskoznost vrha* (koja označava maksimalnu viskoznost nastalu želatinizacijom škroba), *viskoznost nakon 5 min miješanja na 92 °C (topla viskoznost)* te *viskoznost pri 50 °C (hladna viskoznost)*. Osim navedenog, važni parametri su i *kidanje*, koje označava stabilnost tijekom miješanja pri visokim temperaturama (*kidanje* = *viskoznost vrha* – *viskoznost na 92 °C / 5 min*) te „*setback*“ koji označava sklonost škrobne paste retrogradaciji („*setback*“ = *viskoznost pri 50 °C* - *viskoznost na 92 °C / 5 min*) (Jozinović, 2015). Najveću vrijednost viskoznosti vrha imao je zamjes s 6 % odmašćene pogače konoplje ($424,5 \pm 6,36$ BU). S druge strane, vrijednosti viskoznosti vrha nakon procesa ekstruzije u zamjesima s

odmašćenom pogačom konoplje se povećavaju povećanjem udjela odmašćene pogače konoplje ($159,50 \pm 17,68$, $184,50 \pm 16,26$, $197,50 \pm 0,71$ BU), ali su niže od vrijednosti viskoznosti vrha krupice bez konoplje ($204,50 \pm 0,71$ BU). Kod neekstrudiranih uzoraka s povećanjem udjela odmašćene pogače konoplje viskoznost pri $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ se smanjivala. Međutim, kod ekstrudiranih uzoraka, krupica s 3 % odmašćene pogače konoplje je imala manju vrijednost ($102,00 \pm 28,28$ BU) u odnosu na krupicu bez konoplje ($123,00 \pm 0,00$ BU), što nije bio slučaj kod krupica s 6 i 9 % odmašćene pogače konoplje koje su imale veće vrijednosti ($145,50 \pm 12,02$; $139,00 \pm 5,66$ BU). Viskoznost kod ekstrudiranih i neekstrudiranih uzoraka nakon miješanja na $92\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ te nakon miješanja na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se smanjila odnosu na krupicu bez dodatka odmašćene pogače konoplje. Najveće vrijednosti je imao neekstrudirani uzorak s dodatkom 6 % odmašćene pogače konoplje. Wang i Ryu (2013) su proveli istraživanja o svojstvima ekstrudata kukuruzne krupice obogaćenih kukuruznim vlaknima uz primjenu ekstruzije s i bez dodatka CO_2 pri čemu su zaključili da se kod ekstruzije bez dodatka CO_2 povećanjem temperature viskoznost smanjuje. Dodatkom CO_2 pri nižim temperaturama dolazi do povećanja pora pri čemu se mijenjaju reološka svojstva materijala unutar ekstrudera, tj. dolazi do smanjenja viskoznosti što je u skladu s dobivenim rezultatima. Nadalje, neekstrudirani uzorci imali su značajno niže vrijednosti *kidanja* u odnosu na ekstrudirane uzorke, što ukazuje na dobru stabilnost zamjesa tijekom miješanja na visokim temperaturama. Ekstrudirani uzorci su bili manje skloni retrogradaciji, što se može uočiti iz znatno nižih vrijednosti za „*setback*“. Navedena pojava može se povezati s oštećenjem škroba i depolimerizacijom, budući da su manji polimeri ujedno hidrofilniji i imaju manju tendenciju međusobnog povezivanja tijekom hlađenja (Jozinović, 2015).

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi dobivenih rezultata istraživanja, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Dodatkom odmašćene pogače konoplje u kukuruznu krupicu došlo je do smanjenja ekspanzijskog omjera (EO) ekstrudata.
- Dodatkom superkritičnog CO₂ u proces ekstruzije, smanjenjem ekspanzijskog omjera došlo je do smanjenja nasipne mase. Međutim, kod klasičnog procesa ekstruzije, ekstrudati s nižim vrijednostima ekspanzijskog omjera imaju višu nasipnu masu.
- Dodatak odmašćene pogače konoplje u kukuruznu krupicu, kao i postupak ekstruzije imali su utjecaj na parametre boje pri čemu je došlo do potamnjenja uzoraka.
- Proces ekstruzije imao je značajan utjecaj na povećanje indeksa apsorpcije i indeksa topljivosti u vodi kod svih ekstrudiranih proizvoda. Osim toga, do neznatnog povećanja ovih parametara došlo je i u zamjesima s dodatkom pogače konoplje.
- Vrijednost viskoznosti vrha kod neekstrudiranih uzoraka se značajno povećala dodatkom odmašćene pogače konoplje, što nije bio slučaj kod ekstrudiranih uzoraka pri čemu se viskoznost vrha smanjila. Neekstrudirani uzorci pokazali su bolju stabilnost tijekom miješanja na visokim temperaturama, dok su ekstrudirani uzorci bili manje skloni retrogradaciji. Nadalje, dodatkom CO₂ u proces ekstruzije pri nižim temperaturama dolazi do smanjenja viskoznosti.

7. LITERATURA

- Aladić K: Optimizacija procesa ekstrakcije konopljinog (*Cannabis sativa* L.) ulja superkritičnim CO₂ iz pogače nakon hladnog prešanja. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
- Altan A, McCarthy KL, Maskan M: Evaluation of snack foods from barley-tomato pomace blends by extrusion processing. *Journal of Food Engineering*, 84:231-242, 2008.
- 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 A, Gary Fulcher R, Arntfield S: 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.
- Askin R, Ötles A: Supercritical fluids. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 4:3-16, 2005.
- Babić J: Materijali s predavanja na kolegiju „Tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda“. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2011.
- Bernji J, Dimić E, Romanić R: Konoplja-potencijalna sirovina za hladno ceđena ulja. U *Zbornik radova 46. savetovanje Proizvodnja i prerada uljarica sa međunarodnim učešćem*, str. 127-137. Tehnološki fakultet Novi Sad, Petrovac na moru, 2005.
- Brckan J, Katić M: Utjecaj parametara proizvodnje na kemijski sastav nerafiniranih ulja konoplje. *Rad za rektorovu nagradu*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2013.
- Brnčić M, Ježek D, Rimac Brnčić S, Bosiljkov T, Tripalo B: Utjecaj dodatka koncentrata proteina sirutke na teksturalna svojstva izravno ekspaniranog kukuruznog ekstrudata. *Mljekarstvo*, 58(2):131-149, 2008.
- Brunner, G: Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, 67:21-33, 2005.
- Callaway JC: Hempseed as a nutritional resource: An overview. *Euphytica*, 140:65 -72, 2004.
- Deghan-Shoar Z, Hardacre AK, Brennan CS: The physico-chemical characteristics of extruded snacks enriched with tomato lycopene. *Food Chemistry*, 123:1117-1122, 2010.
- De Mesa NJ, Alavi S, Singh N, Shi V, Dogan H, Sang Y: Soy protein-fortified expanded extrudates: Baseline study using normal corn starch. *Journal of Food Engineering*, 90:262-270, 2009.

- Dogan E, Chen KH, Rizvi SSH: Fundamentals and Applications of Supercritical CO₂ Extrusion Technology. U *Novel Processes and Control technologies in the Food Industry*, str. 37-47. IOS Press, Amsterdam, 2001.
- Eriksson M: Hempseed cake as a protein feed for growing cattle. Department of Animal Environment and Health, Swedish University, 2007.
- FAOSTAT: Production, Crops, Barley. Food and Agriculture Organization, 2017.
<http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>. Pristupljeno 14.06.2017.
- Gelemanović M: Svojstva ekstrudiranih proizvoda na bazi kukuruzne krupice s dodatkom raži. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- Guy R: *Extrusion cooking: Technologies and applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2001.
- Ilo S, Berghofer E: Kinetics of colour changes during extrusion cooking of maize grits. *Journal of Food Engineering*, 39:73-80, 1999.
- Jokić S, Nagy B, Velić D, Bucić-Kojić A, Bilić M: Kinetički modeli za ekstrakciju uljarica superkritičnim CO₂ - pregledni rad. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 3(2):39-54, 2011.
- Jozinović A: Utjecaj ekstruzije na svojstva smjesa kukuruzne krupice s heljdinim i kestenovim brašnom. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Jozinović A: Svojstva kukuruznih snack proizvoda obogaćenih s nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
- Jozinović A, Šubarić D, Ačkar Đ, Babić J, Klarić I: Influence of buckwheat and chestnut flour addition on properties of corn extrudates. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 4(1):26-33, 2012.a.
- 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.b.
- Latif S, Anwar F: Physicochemical studies of hemp (*Cannabis sativa*) seed oil using enzymeassisted cold-pressing. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111:1042–1048, 2009.
- Lazou A, Krokida M: Structural and textural characterization of corn–lentil extruded snacks. *Journal of Food Engineering*, 100:392-408, 2010.
- Liu Y, Hsieh F, Heymann H, Huff HE: Effect of process conditions on the Physical and sensory properties of extruded oat-corn puff. *Journal of Food Science*, 65(7):1253-1259, 2000.

- Lovrić T: Ekstruzija (Ekstruzijsko kuhanje). U *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*, str. 287-299. Hinus, Zagreb, 2003.
- Mandekić V: *Konoplja i lan*. Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb, 1946.
- Martinčić J, Kozumplik V: *Oplemenjivanje bilja*. Agronomski fakultet Zagreb, Zagreb, 1996.
- Mediavilla V, Steinemann S: Essential oil of Cannabis sativa L. strains. *Journal of the International Hemp Association*, 4(2): 80-82, 1997.
- Milán-Carrillo J, Reyes-Moreno C, Armienta-Rodelo E, Carábez-Trejo A, Mora-Escobedo R: Physicochemical and Nutritional Characteristics of Extruded Flours from Fresh and Hardened chickpeas (*Cicer arietinum* L). *LWT - Food Science and Technology*, 33:117-123, 2000.
- Móscicki L: *Extrusion - Cooking Techniques: Applications, Theory and Sustainability*. WILEY-VCH, Weinheim, 2011.
- Mukhopadhyay M: *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*. CRC Press, Boca Raton, 2000.
- NN 107/01 Zakon o suzbijanju zlouporabe opojnih droga
- Obradović V: Utjecaj temperature i dodataka na fizikalna, kemijska i senzorska svojstva kukuruznih ekstrudata. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
- Panak Balentić J, Ačkar Đ, Jozinović A, Miličević B, Jokić S, Pajin B, Šubarić D: Application of supercritical carbon dioxide extrusion in food processing technology. *Hemijska Industrija*, 71 (2):127–134, 2017.
- Pospišil A: *Ratarstvo 1. dio*. Zrinski d.d., Čakovec, 2010.
- Pospišil M: *Ratarstvo II dio- industrijsko bilje*. Zrinski d.d., Čakovec, 2013.
- Pozderović A: Materijali s predavanja na kolegiju: „Procesi u prehrambenoj industriji“. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2009.
- Riaz MN: Introduction to Extruders and Their Principles. U *Extruders in Food Applications*, str. 1-24. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2000.
- Rizvi SSH, Mulvaney SJ, Sokhey AS: The combined application of supercritical fluid and extrusion technology. *Trends in Food Science and Technology*, 6:232–240, 1995.
- Rizvi SSH, Mulvaney SJ (United States patent) 5,120,559 (1992).
- Rokey GJ: Single-Screw Extruders. U *Extruders in Food Applications*, str. 25-50. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2000.

- Sharif MK, Rizvi SSH, Paraman I: Characterization of supercritical fluid extrusion processed rice-soy crisps fortified with micronutrients and soy protein. *LWT– Food Science and Technology*, 56:414–420, 2014.
- Shih MC, Kuo CC, Chiang W: Effects of drying and extrusion on colour, chemical composition, antioxidant activities and mitogenic response of spleen lymphocytes of sweet potatoes. *Food Chemistry*, 117:114–121, 2009.
- Singh N, Kaur A, Shevkani K: Maize: Grain Structure, Composition, Milling, and Starch Characteristics. U *Maize: Nutrition Dynamics and Novel Uses*, str. 65-76. Springer, New Delhi, 2014.
- Singh B, Sekhon KS, Singh N: Effects of moisture, temperature and level of pea grits on extrusion behaviour and product characteristics of rice. *Food Chemistry*, 100:198-202, 2007.
- Small E, Marcus D: Hemp: A New Crop with New Uses for North America. U *Trends in new crops and new uses*, str. 284–326. Whipkey A. ASHS Press, Alexandria, 2002.
- Statistički ljetopis 2016. Republika Hrvatska - Državni zavod za statistiku (www.dzs.hr). Pristupljeno 14.06.2017.
- Stojceska V, Ainsworth P, Plunkett A, İbanoğlu Ş: The recycling of brewer's processing by-product into ready-to-eat snacks using extrusion technology. *Journal of Cereal Science*, 47: 469–479, 2008.
- Stojceska V, Ainsworth P, Plunkett A, İbanoğlu Ş: The advantage of using extrusion processing for increasing dietary fibre level in gluten-free products. *Food Chemistry*, 121:156-164, 2010.
- Wang YY, Ryu GH: Physical properties of extruded corn grits with corn fibre by CO₂ injection extrusion. *Journal of Food Engineering*, 116:14 – 20, 2013.
- Web 1 Savjetologija- Industrijska konoplja proizvede više papira nego šuma <http://www.savjetologija.com/jeste-li-znali/indijska-konoplja-proizvede-vise-papira-nego-suma/> 28.6.2017.
- Yağcı S, Göğüş F: Response surface methodology for evaluation of physical and functional properties of extruded snack foods developed from food-by-products. *Journal of Food Engineering*, 86(1):122-132, 2008.
- Zhu LJ, Shukri R, de Mesa-Stonestreet NJ, Alavi S, Dogan H, Shi YC: Mechanical and microstructural properties of soy protein-high amylase corn starch extrudates in relation to physicochemical changes of starch during extrusion. *Journal of Food Engineering*, 100:232-238, 2010.