ORIGINAL SCIENTIFIC PAPER/ORIGINALNI ZNANSTVENI RAD



Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na fizikalna i teksturalna svojstava suspenzija škroba pšenice Influence of High Intensity Ultrasound on Physical and Textural Properties of Wheat Starch

Bože Vidić¹, Tomislava Vukušić¹, Ivana Ljubić Herceg², Drago Šubarić³, Đurđica Ačkar³, Mladen Brnčić¹, Suzana Rimac Brnčić¹, Anet Režek Jambrak¹, Sven Karlović¹, Zoran Herceg¹

^a Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

^b G-M Pharma Zagreb d.o.o., Velika cesta 74, 10020 Zagreb

^c Prehrambeno tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, Osijek

Sažetak

Svrha ovog rada je ispitati utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na fizikalna i teksturalna svojstava suspenzija škroba pšenice. Ispitivane suspenzije pripremljene su sa 10 % pšeničnog škroba te su neposredno nakon pripreme tretirane ultrazvukom. Sva ispitivanja provedena su prije i nakon ultrazvučne obrade u ultrazvučnoj kupelji frekvencije 22 kHz, nominalne snage 150 W te ultrazvučnom sondom frekvencije 24 kHz, nominalne snage 100, 300 i 400 W. Vrijeme ultrazvučne obrade svih uzoraka bilo je 15 i 30 minuta. Određena su teksturalna svojstava suspenzija pšeničnog škroba, kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti škrobova (IT). Tretman ultrazvukom uzrokovao je značajne promjene teksturalnih svojstava škrobnih gelova (elastičnosti, kohezivnosti, adhezivnosti i gumenosti), pri čemu je povećanje vremena ultrazvučne obrade ultrazvukom visokog intenziteta povećavao se primjenom veće nominalne snage ultrazvuka i duljim vremenom obrade ultrazvukom. Najveći kapacitet bubrenja i indeks topljivosti pšeničnog škroba uočen je kod nominalne snage ultrazvuka od 300 W. Mikrografija modelnih suspenzija je pokazala narušavanje strukture i smanjenje veličine promatranih škrobnih granula primjenom ultrazvučne obrade.

Ključne riječi: ultrazvuk visokog intenziteta, pšenični škrob, fizikalna i teksturalna svojstva škroba

Summary

The aim of this paper was to examine the influence and effect of high power ultrasound on some physical and textural properties of wheat starch suspensions. Suspensions containing ten percent of wheat starch have been treated with ultrasound. All analysis has been carried out before and after power ultrasound treatment. Ultrasound bath of 22 kHz frequency and nominal power of 150 W has been used, as well as ultrasound probe of 24 kHz frequency and nominal power of 100, 300 and 400 W for 15 and 30 minute treatments. The effect of ultrasound on texture profile of wheat starch gels was observed by measuring their textural properties. The swelling power and solubility of wheat starch before and after ultrasonic treatment were also determined. The ultrasound treatment induced changes in springiness, cohesiveness, adhesiveness and gumminess of starch gels, with increase in starch gel hardness by applying longer treatment times. The swelling power and solubility index of wheat starch have risen by applying longer treatment times and higher nominal power of ultrasound, while maximum swelling power and solubility index was achieved by applying nominal power of ultrasound probe treatment at 300 W. Micrographs of model suspensions showed that the use of ultrasound treatment degraded the structure and reduced the size of observed starch granules.

Keywords: high intensity ultrasound, wheat starch, physical and textural properties

1. Uvod

Škrob je ugljikohidrat, polisaharid opće formule $(C_6 H_{10} O_5)_n$. Zbog jedinstvenih kemijskih i fizikalnih svojstava te nutritivnih vrijednosti škrob predstavlja najvažniji polisaharid u ljudskoj prehrani. Kada sagledamo prehrambene navike ljudi širom svijeta, uočavamo da 70 do 80% energije iz hrane dobivamo upravo iz različitih vrsta škrobova, te zbog toga on zauzima centralno mjesto u ljudskoj prehrani. U prirodi je osnovna funkcija škroba da bude rezervni izvor energije, no znanstvenici su proširili njegovu funkciju daleko izvan granica njegove početne namjene. Niti jedan drugi sastojak hrane ne može se usporediti s njim u pogledu njegove primjene u prehrambenoj industriji (zgušnjivač, stabilizator emulzija, tvar za geliranje, zamjena za masti ili šećere, tvar za stvaranje zaštitinih filmova itd.). Nativni škrob zbog svojih svojstava kao što su retrogradacija i nestabilnost u kiselim uvjetima, a što rezultira sinerezom i nestabilnom teksturom, zatim

Corresponding author: zherceg@pbf.hr

malom stabilnošću pri visokim temperaturama te problemima vezanim za želatinizaciju ima relativno malu i ograničenu primjenu u prehrambenoj industriji (Flores i Liang, 1994; Povey i Mason, 1998; Mason, Paniwnyk i Lorimer, 1996). Fizikalnom, kemijskom i enzimskom modifikacijom škroba, nedostatci nativnog škroba se uklanjaju, te je moguće dobiti veliki broj modificiranih škrobova svojstava različitih od nativnog i različitih mogućnosti primjene pa se njegov raspon funkcionalnosti drastično povećava (Czechowska-Biskup, i sur. 2005; Tester i sur. 2004; Flint i Suslick, 1991; Suslick, 1988; Singh i sur., 2003; Singh i sur. 2007, Wang i Wang, 2004; Kaur i sur., 2005; Sadhi i Singh, 2007). Modificirani škrobovi pronalaze svoju primjenu osim u prehrambenoj industriji i u industriji tekstila, papira, plastike, lijekova, kozmetike, i mnogih drugih. Danas se smatra kako bi korištenje ultrazvuka visokog intenziteta moglo biti jedan od načina modificiranja nativnog škroba. Fenomen kavitacije, koji nastupa obradom škrobnih suspenzija ultrazvukom visokog intenziteta, smatra



se najodgovornijim za modificiranje samog škroba, pri čemu nastali kavitacijski mjehurići i intenzitet tretmana određuju opseg djelovanja na molekulu škroba (Brnčić i sur., 2009; Ljubić Herceg i sur., 2010a; Režek Jambrak i sur, 2010).

Budući da postoje naznake da bi obrada škroba ultrazvukom visoke nominalne snage mogla modificirati škrob, odnosno utjecati na njegova fizikalno-kemijska svojstva, svrha ovoga rada bila je istražiti na koji način ultrazvuk visokog i niskog intenziteta različitih frekvencija i snage te duljina tretiranja mogu utjecati na fizikalna i teksturalna svojstva suspenzija pšeničnog škroba.

2. Materijal i metode rada

U ovom istraživanju korišten je škrob pšenice komercijalnog naziva (C-gel 2006) čiji je sastav deklarirao proizvođač Cargill Benelux BV, SAS van Gent, Holland. Prema deklaraciji proizvođača udio vode bio je 12,60%, a udio škroba 87,40%. pH 10%-tne škrobne suspenzije je 6,7.

Priprema suspenzija

10 %-tna suspenzija pripremljena je miješanjem odgovarajuće količine škroba pšenice u prahu sa destiliranom vodom. Pripremljene škrobne suspenzije su homogenizirane na magnetskoj miješalici te na odgovarajući način obrađene ultrazvučnom sondom promjera 7 mm, izlazne snage ultrazvuka 100, 300 i 400 W, te frekvencije 24 kHz. Tretiranje je trajalo 15 i 30 minuta, s konstantnim ciklusom od 100%.

Obrada suspenzije pšeničnog škroba ultrazvučnom kupelji

Pripremljene škrobne suspenzije volumena 500 ml stavljene su u ultrazvučnu kupelj te tretirane ultrazvukom frekvencije 22 kHz u vremenu 15 i 30 minuta (uzorci P2, P3). Ultrazvučni pretvarač nominalne snage 150 W je priključen na vanjsku površinu ultrazvučne kupelji unutar koje se nalazi 500 ml modelne suspenzije škroba pšenice te je škrobna suspenzija bila izložena kontinuiranom djelovanju ultrazvučnih valova sa stijenke ultrazvučne kupelji.

Određivanje intenziteta primjenjenog ultrazvuka

Budući da ultrazvučna obrada tekućine stvara toplinu, praćenje temperature tekućine u funkciji vremena vodi ka izračunavanju ukupne ultrazvučne snage (W) prema izrazu Margulis i Margulis (2003)

$$P = m \times C_p \times \frac{dT}{dt} \qquad /1/$$

$$I = P / A_{s}$$
 /2/

gdje je: P - ukupna ultrazvučna snaga (W), m - masa tretirane tekućine (g), c_p - specifični toplinski kapacitet tekućine kod

Tablica 1. Način pripreme te obrade ultrazvukom visokog intenziteta 10% suspenzija pšeničnog škroba Table 1. Labels of samples and treatment times using ultrasound for 10% suspensions of corn starch

Uzorak Sample	Tretiranje Treatment	Nominalna snaga ultrazvuka Power of ultrasound (W)	Vrijeme obrade Treatment time (min)	
P1	-	-	-	
P2	Ultrazvučna kupelj Ultrasound bath	150	15	
P3	Ultrazvučna kupelj Ultrasound bath	150	30	
P4	Ultrazvučna sonda Ultrasound probe	100	15	
P5	Ultrazvučna sonda Ultrasound probe	100	30	
P6	Ultrazvučna sonda Ultrasound probe	300	15	
P7	Ultrazvučna sonda Ultrasound probe	300	30	
P8	Ultrazvučna sonda Ultrasound probe	400	15	
Р9	Ultrazvučna sonda Ultrasound probe	400	30	

konstantnog tlaka (J/kgK), dT/ dt- koeficijent smjera krivulje ovisnosti temperature o vremenu tijekom ultrazvučne obrade. Intenzitet ultrazvuka (I) izražen je kao ukupna ultrazvučna snaga (W) po jedinici emitirajuće površine (cm²) odnosno površine sonde (W/cm²).

Određivanje kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti pšeničnog škroba

Ukupnu suhu tvar čini cjelokupna količina tvari iz sastava uzorka koja ne isparava pod definiranim uvjetima. Postupkom koji su definirali Leach, McCowen i Schoch (1959) određeni su kapacitet bubrenja (KB) i indeks topljivosti škrobova (IT). Pri određivanju kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti korištene su prethodno pripremljene 2 %-tne suspenzije na-tivnih i ultrazvukom obrađenih škrobova. Temperature pri kojima su izvršena mjerenja su bile 25 °C i

ultrazvukom (Tablica 1). Za određivanje kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti škrobova na istovjetan način pripremljene su 2%-tne suspenzije pšeničnog škroba Leach, McCowen i Schoch (1959).

Obrada suspenzije pšeničnog škroba ultrazvučnim procesorom

Ultrazvučni procesor koji je korišten u ovom istraživanju je model UP 400S, proizvođač - "Dr.Hielscher" GMBH, Teltow, Njemačka. Karakteristike ovog ultrazvučnog procesora su: efektivna izlazna snaga - 400W, 230 V strujnog napona, frekvencija ultrazvuka – 24kHz, amplituda 12-260µm. Prethodno pripremljene škrobne suspenzije tretirane su 65 °C. Suspenzije su zagrijavane pri navedenim temperaturama u trajanju od 5 i 15 minuta.

Kapacitet bubrenja, KB (g hidratiziranih molekula / g suhe tvari škroba) izračunat je prema formuli:

$$XB = W_{G} / W_{STG} / 3/$$

 $W_{_{G}}$ - masa gela (g) $W_{_{STG}}$ - masa suhe tvari u gelu (g)

Indeks topljivosti, IT (%) izračunat je prema fromuli:

$$IT = (W_s/W_0) \cdot 100$$
 /4/

W_s – udio suhe tvari u supernatantu (%) $W_0 - udio$ suhe tvari u početnoj suspenziji (%)



Određivanje teksturalnih svojstava suspenzija pšeničnog škroba

Teksturalna svojstva suspenzija pšeničnog škroba određena su na način da su prethodno pripremljene škrobne suspenzije zagrijavane na 80°C/15 min u vodenoj kupelji uz konstantno miješanje do tvorbe gela. Nakon formiranja gela uzorci su brzo ohlađeni na sobnu temperaturu uranjanjem u ledenu vodu te su do daljnjih analiza čuvani pri +4°C.



Uzorak Sample	Početna temperatura uzorka Initial sample temperature (°C)	Temperatura uzorka nakon tretiranja Temperature of sample after treatment (°C)	Intenzitet ultrazvuka Intensity of ultrasound (W/cm ²)
P1	20,1	20,1	-
P2	20,2	20,9	1,31
P3	20,2	21,8	2,20
P4	19,9	36,9	34,23
P5	19,8	44,4	41,72
P6	20,6	39,5	37,46
P7	10,7	42,0	57,65
P8	10,3	37,9	52,15
P9	10,1	47,1	77,25

Teksturalna svojstva formiranih gelova određivana su nakon 24 sata. Određivanje čvrstoće gela provedeno je pomoću analizatora teksture Texture analyzer HD+, Stable Micro System, Velika Britanija. Brzina mjerne sonde je 1 mm s⁻¹. Dubina mjerenja je iznosila 10 mm.

Na osnovu dobivenih krivulja, tijekom 2 ciklusa mjerenja, izračunata su teksturalna svojstva škrobnih gelova: čvrstoća, kohezivnost, adhezivnost, elastičnost i gumenost

primjenom programa TE 32 Texture Exponent koji izračunava površine A1, A2 i A3 koje se vide na krivulji. Iz tih parametara računaju se teksturalna svojstva na sljedeći način:

- HD = čvrstoća (maksimalna sila kod
- prvog prodiranja)
- Kohezivnost = A2/A1
- Adhezivnost = A3
- Gumenost = $HD \times Kohezivnost$

• Elastičnost = razlika u vremenu $T_3 T_4 T_1 T_2$ gdje je:

 $T_1 T_2$ – duljina na x-osi koja omeđuje površinu A1

 $T_3 T_4$ - duljina na x-osi koja omeđuje površinu A2

Određivanje morfoloških karakteristika pšeničnog škroba

Prethodno pripremljene te na odgovarajući način obrađene suspenzije škrobova slikane su digitalnom kamerom (Olympus DP 12, Japan) koja je spojena na mikroskop (Olympus BX 51, Japan) pri povećanju od 1000x. Slike su obrađene programom analySIS Image Processing Olympus.

Statistička obrada rezultata

U sklopu statističke obrade i interpretacije dobivenih rezultata provedena je analiza varijance (Multi-factor ANOVA) kao zavisna metoda. Za navedenu obradu rezultata korišten

> je računalni program SPSS za Windows verziju 13.0 (SPSS Inc., Chicago,IL). Upotrijebljena je analiza varijance (One-Way ANOVA), nivoa značajnosti 5% (a = 0.05) te post–hoc Scheffe test za usporedbu između grupa. Rezultati su interpretirani tako da su slovom (a) označeni statistički nesignifikantni rezultati, a sa slovom (b) označeni su statistički značajni rezultati.

2. Rasprava

Širenje akustičnog vala kroz medij uzrokuje pojavu selektivnog povišenja temperature kao rezultat specifične apsorpcije akustične energije (Tablica 2). Tijekom širenja akustičnog vala kroz medij dolazi do pojave kavitacije što uključuje stvaranje, rast i raspad malih mjehurića u tekućini kao rezultat fluktuacije tlaka budući da je svaki element volumena izložen različitom tlaku. Brzo urušavanje kavitacijskih mjehurića prouzročit

će visoki gradijent tlaka i visoka lokalna ubrzanja slojeva tekućina u njihovoj okolini, što ima za posljedicu smično naprezanje koje nema značajan utjecaj na male molekule, ali ima sposob-nost raskinuti lance polimera, pod uvjetom da su lanci duži od određene granične vrijednosti. Promjene na fizikalnim (mutnoća, bubrenje i topljivost), teksturalnim i morfološkim karakteristikama pšeničnih škrobnih suspenzija



Slika 1. Indeks topljivosti modelnih suspenzija pšeničnog škroba prije i nakon obrade ultrazvukom visokog intenziteta

Figure 1. Solubility index of wheat starch suspensions before and after ultrasound treatments





Slika 2. Indeks topljivosti modelnih suspenzija pšeničnog škroba prije i nakon obrade ultrazvukom visokog intenziteta

Figure 2. Solubility index of wheat starch suspensions before and after ultrasound treatments





Figure 3. Swelling power of wheat starch suspensions before and after ultrasound treatments



Slika 4. Kapacitet bubrenja modelnih suspenzija pšeničnog škroba prije i nakon obrade ultrazvukom visokog intenziteta

Figure 4. Swelling power of wheat starch suspensions before and after ultrasound treatments

uglavnom su posljedica mehaničko-kemijskog odnosno smičnog naprezanja kao posljedice turbulencija/strujanja uslijed akustične kavi-tacije (Ljubić Herceg i sur., 2010b). Brzina i uspješnost procesa ultrazvučne modifikacije škrobova ovisi o primjenjenoj fre-kvenciji i snazi ultrazvuka, botaničkom podrijetlu škroba (od-nos amiloze i amilopektina) te veličini i strukturi škrobnih granula (Hoover, 2001). Zbog visokih frekvencija ultrazvuka implozivno nestajanje mjehura je adijabatski proces koji do-vodi do brzog, prolaznog porasta temperature do cca 5000 °K u plinskoj fazi kod urušavanja mjehurića, i iznad 1000 °K u tankom sloju tekućine u susjedstvu mjehurića (Flint i Suslick, 1991; Suslick, 1988). Navedeni mehanizam moguće je pratiti kao intenzitet primjenjenog ultrazvuka primjenom Marguilis i Marguilis-ove jednadžbe pri čemu je intenzitet primjenjenog ultrazvuka prikazan kao snaga primjenjene sonde po jedinici emitirajuće površine sonde (W/cm²) (Tablica 2). Intenzitet primjenjenog ultrazvuka računa se na osnovu porasta temperature škrobnih suspenzija kao posljedice pojave selektivnog povišenja temperature zbog specifične apsorpcije akustične energije tijekom ultrazvučne obrade. Na osnovu odnosa porasta temperature i vremena izrađuje se polinom drugog stupnja, a koeficijent smjera dobivene krivulje predstavlja odnos dT/dt potreban za određivanje intenziteta primjenjenog ultrazvuku iz Marguilis i Marguilis-ove jednadžbe.

Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na fizikalna svojstva suspenzija pšeničnog škroba

Indeks topljivosti (IT) i kapacitet bubrenja (KB) određeni su postupkom koji su definirali Leach, McCowen i Schoch (1959). Pri određivanju kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti korištene su prethodno pripremljene 2%-tne suspenzije nativnih i ultrazvukom obrađenih škrobova. Navedeni parametri određivani su pri temperaturama 25 °C i 65 °C. Kapacitet bubrenja i topljivost moguće je značajno promijeniti ultrazvučnom modifikacijom (Slike 1-4), a intenzitet promjene ovisi o nominalnoj snazi ultrazvuka, izvoru ultrazvuka (sonda, kupelj), vremenu obrade te primjenjenoj frekvenciji (Singh i sur., 2007; Groonros, Pirkonen i Kyllonen, 2008).

Kapacitet bubrenja i indeks topljivosti nam pokazuju veličinu međusobne interakcije škrobnih lanaca unutar amorfnih i kristaličnih područja škrobne granule. Njihova interakcija je određena omjerom amiloze i amilopektina, sadržajem fosfora, te njihovom konformacijom i stupnjem grananja (Groonros, Pirkonen i Kyllonen, 2008). Rezultati prikazani na slikama 1-4 pokazuju izrazitu tendenciju porasta kapaciteta bubrenja, kao i indeksa topljivosti, s povećanjem vremena tretiranja. Obrada škrobnih suspenzija ultrazvukom visokog intenziteta dovodi do strukturalne reorganizacije škrobne granule što rezultira međusobnim odbijanjem škrobnih granula, čime je olakšano vezanje vode između amorfnih područja granula



Uzorak Sample	Čvrstoća Hardness (N)	Adhezivnost Adhesiveness (N/mm)	Kohezivnost Cohesiveness	Elastičnost Springiness	Gumenost Gumminess
P1	4,27±0,11 ^a	1,227±0,09 ^a	0,332±0,08 ^a	0,930±0,08 ^a	1,417±0,05 ^a
P2	3,1±0,10 ^b	1,163±0,08 ^a	0,433±0,06 ^b	0,976±0,07 ^a	1,342±0,04 ^a
Р3	7,43±0,10 ^b	0,922±0,07 ^b	0,787±0,05 ^b	0,995±0,06 ^a	5,847±0,04 ^b
P4	2,55±0,10 ^b	1,063±0,08 ^a	0,381±0,06 ^a	0,932±0,07 ^a	0,972±0,03 ^b
Р5	8,29±0,11 ^b	1,372±0,08 ^a	0,266±0,06 ^a	0,940±0,08 ^a	2,207±0,05 ^b
P6	4,71±0,12 ^a	1,248±0,09 ^a	0,221±0,06 ^b	0,932±0,07 ^a	1,041±0,06 ^b
Р7	9,84±0,11 ^b	1,270±0,07 ^a	0,683±0,06 ^b	1,001±0,06 ^b	6,725±0,04 ^b
P8	1,24±0,11 ^b	0,855±0,07 ^b	0,439±0,09 ^b	0,953±0,0,7 ^a	0,547±0,06 ^b
Р9	0,91±0,10 ^b	0,719±0,07 ^b	0,598±0,09 ^b	0,979±0,10 ^a	0,549±0,07 ^b

Tablica 3. Teksturalni parametri modelnih suspenzija nativnog i ultrazvukom modificiranog pšeničnog škroba**Table 3.** Textural properties of wheat starch suspensions before and after ultrasound treatments

* Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost dvaju određivanja ± SD

*Provedena je analiza varijance, nivoa značajnosti 5% (a = 0,05). Slovom (a) označeni su statistički nesignificantni rezultati, a sa slovom (b) označeni su statistički značajni rezultati.

i posljedično povećanje u kapacitetu bubrenja i topljivosti istih (Singh i sur., 2007; Lionetto i sur. 2006). Najveći porast kapaciteta bubrenja pšeničnog škroba uočen je nakon obrade ultrazvučnom sondom nominalne snage 300 W (Slika 2). Povećanje topljivosti može se pripisati kidanju glikozidnih veza unutar polimernih lanaca molekule škroba i strukturalnom slabljenju škrobne granule uslijed obrade ultrazvukom, pri čemu je pokazano kako povećanje u kapacitetu bubrenja ujedno povlači za sobom i povećanje topljivosti (Tester i Morrison, 1990). Molekule amiloze kao i molekule male molekularne mase zbog razaranja strukture škrobne granule difundiraju u okolni medij, pri čemu su granule koje pokazuju veći stupanj bubrenja zbog toga sposobne otpustiti i veću količinu molekula amiloze (Slike 1-4). Nadalje, povećanjem snage ultrazvuka povećava se kapacitet bubrenja te indeks topljivosti. Povećanje kapaciteta bubrenja ultrazvukom tretiranih škrobova može biti u vezi sa stupnjem razgradnje škroba, a objašnjenje i

primjer su dali Huang i sur. (2007a) koji su određivali svojstva bubrenja kukuruznog škroba te su navedene promjene pripisali razgradnji amorfnih slojeva koji pri tome destabiliziraju kristalinski sloj povećavajući pri tome hidrataciju i bubrenje škroba.

Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na teksturalna svojstva suspenzija pšeničnog škroba

Teksturalna svojstva škrobnih gelova mijenjaju se ovisno o snazi i frekvenciji primjenjenog ultrazvuka kao i o vremenu obrade škrobnih suspenzija (Tablica 3, Slike 5,6). Čvrstoća gelova pšeničnog škroba nakon obrade suspenzija ultrazvukom visokog intenziteta (ultrazvučna kupelj i ultrazvučna sonda) tijekom 30 minuta uzrokovao je porast čvrstoće formiranih

gelova u odnosu na nativni škrob. Čvrstoća gela je većinom izazvana retrogradacijom škrobnog gela koja je povezana sa sinerezom vode i amilopektina (Miles i sur., 1985). Velika čvrstoća gelova potječe od visokog udjela amiloze i dugih amilopektinskih lanaca te sposobnosti molekula amiloze da tvore "mrežu" koja zadržava molekule vode u gelu pri čemu se molekule amiloze povezuju u strukturu dvostruke uzvojnice, dok se molekule amilopektina međusobno povezuju pomoću kratkih vanjskih lanaca (Singh i sur., 2003; Wang i Wang, 2004; Huang i sur., 2007b). Primjenom ultrazvuka visoke snage kroz kraći period tretiranja (15 minuta – uzorci P2, P4 i P8) čvrstoća formiranih gelova je manja nego što je čvrstoća gela nativnog škroba (Slike 5 i 6, Tablica 3). To se može objasniti degradacijom molekule škroba remećenjem i premještanjem lanaca amiloze i amilopektina, dok će se primjenom mnogo veće snage (tretman ultrazvukom sa 400W) granule škroba dodatno poremetiti i oštećenje uzrokuje smanjenje potencijala









Slika 6. Analiza teksturalnih svojstva pšeničnog škrobnog gela prije i nakon obrade ultrazvukom visokog intenziteta

Figure 6. Textural properties of wheat starch gels without and after ultrasonic treatment

za stvaranje gela (P8 i P9) (Slika 6). Adhezivnost škrobnih gelova obrađenih ultrazvukom uglavnom je manja od gelova nativnog škroba osim kod gelova obrađenihh ultrazvukom od 100W/30 minuta (P5) i 300 W/15 minuta (P6) i 300 W/30 minuta (P7). Kohezivnost pokazuje kako gel podnosi drugo prodiranje u odnosu na početno te je ona bila uglavnom veća od nativnog pšeničnog gela tijekom dulje obrade ultrazvukom (P3, P7 i P9). Najveći utjecaj na kohezivnost škrobnih gelova pokazala



Slika 7. Mikrografija pšeničnih škrobnih granula prije i nakon obrade ultrazvukom

Figure 7. Microphotographs of wheat starch suspensions before and after ultrasound treatments

je 30-minutna obrada ultrazvučnom kupelji (P3). Elastičnost svih formiranih gelova nakon obrade ultrazvukom bila je veća od nativnih škrobnih gelova pri čemu najveću elastičnost i gumenost pokazuju uzorci P7 (Tablica 3).

Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na morfološku strukturu pšeničnog škroba

Slike dobivene mikrografijom nativne suspenzije pšeničnog škroba i ultrazvukom obrađenih suspenzija pšeničnog škroba pokazuju utjecaj ultrazvuka na oblik i veličinu granula pšeničnog škroba. Sile smicanja nastale implozijom kavitacijskih mjehurića dovode do kidanja polimernih lanaca škroba i uzrokuju oštećenja na samoj granuli škroba. Do degradacije

polimera dolazi i zbog nastajanja slobodnih radikala uslijed sonolize vode koji difundiraju iz kavitacijskog mjehurića u okolni prostor (Czechowska-Biskup i sur., 2005; Huang i sur., 2007c). Iz slike 7 je vidljivo kako pojedinačne slike za uzorak P2 i P3 pokazuju da je obrada ultrazvučnom kupelji uzrokovala smanjenje veličine škrobnih granula pri čemu sam oblik granule gotovo da i nije narušen. Nadalje na slici 7 vidi se da nakon duže vremenske obrade u ultrazvučnoj kupelji (P3) postoje naznake znatnijeg oštećenja škrobne granule u odnosu na nativne škrobne granule. Znatno veće ošte-ćenje škrobnih granula uočeno je kod suspenzija pšeničnog škroba obrađenog ultrazvučnom sondom (P4-P9). Uzorci P8 i P9 pokazuju da obrada ultrazvučnom sondom najvećom nominalnom snagom dovodi do aglomeracije škrobnih granula zbog toga što ultrazvukom raskinuti slobodni polimerni lanci na taj način dobivaju nove mogućnosti povezivanja (Huang i sur., 2007a).

3. Zaključci

Rezultati ovog rada pokazali su da obrada suspenzija pšeničnog škroba ultrazvukom visokog intenziteta uzrokuje promjene morfološke strukture škrobne granule što ima za posljedicu značajne promjene fizikalnih i teksturalnih svojstava pšeničnog škroba. Također je utvrđeno da intenzitet promjena fizikalnih i teksturalnih svojstava suspenzija pšeničnog škroba ovisi o primjenjenoj frekvenciji ultrazvuka, vremenu obrade i intenzitetu primjenjenog ultrazvuka.

Dobiveni rezultati pokazali su izrazitu tendenciju porasta kapaciteta bubrenja, kao i indeksa topljivosti, s povećanjem vremena obrade i nominalne snage ultrazvuka. Najveći porast kapaciteta bubrenja i indeksa topljivosti pšeničnog škroba uočen je nakon obrade ultrazvučnom sondom nominalne snage 300 W. Daljnje povećanje ultrazvučne snage smanjuje topljivost i kapacitet bubrenja pšeničnog škroba. Čvrstoća gelova pšeničnog škroba nakon obrade suspenzija ultrazvukom visokog intenziteta tijekom 30 minuta je veća u odnosu na nativni škrob dok je pri obradi u vremenu od 15 minuta u pravilu manja nego što je kod gelova pripremljnih sa nativnim škrobom. Ostala ispitivana teksturalna svojstva (adhezivnost, kohezivnost, elastičnost i gumenost) uglavnom su bila veća kod ultrazvučno obrađenih škrobnih gelova u odnosu na nativne gelove.



4. Literatura

Brnčić M., Ljubić Herceg I., Šubarić D., Badanjak M., Rimac Brnčić S., Tripalo B., Jezek D., Cerovec P., Herceg Z. (2009) Influence of power ultrasound on textural properties of corn starch gels, Proceedings of 5th International Symposium of Food Rheology and Structure, Zurich, Switzerland.

Czechowska-Biskup R., Rokita B., Lotfy S., Ulanski P., Rosiak J.M. (2005) Degradation of chitosan and starch by 360kHz ultrasound. *Carbohydrate Polymers* 60, (2), 175-184.

Flint B.A., Suslick S.K. (1991) The temperature of cavitation. *Science*, 253, 1397-1399.

Floros J.D., Liang H. (1994) Acoustically assisted diffusion through membranes and biomaterials: High-intensity ultrasound accelerates diffusion and can be used to improve food processes. *Food Technology*, 79, 123-131.

Gronroos A., Pirkonen P., Kyllonen H. (2008) Ultrasonic degradation of aqueous carboxymethycellulose, effect of viscosity, molecular mass and concentration. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 644-648.

Hoover R. (2001) Composition, moleculat structure, and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, 45, 253-267.

Huang Q., L.Li, X. Fu, (2007a), Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. *Starch*, 59, 371-378.

Huang J., Schols H.A., Van Soest J.J.G., Jin Z., Sulmann E., Voragen A.G.J. (2007b) Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of chickpea, cowpea and yellow pea starches. *Food Chem.*, 101, 1355-1362.

Huang Z.Q., Lu J.P., Li X.H., Tong Z.F. (2007c) Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 68, 128–135.

Kaur L., Singh N., & Singh J. (2005) Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 55, 211–223.

Leech H.W., McCowen L.D, Schooch T.J. (1959) Structure of the starch granule. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, 36, 534-544.

Lionetto F., A. Mafezzoli M.A., Ottenhof I.A., Farhad J.R. Mitchell (2006) Ultrasonic invesigation of wheat starch retrogradation. *Journal of Food Engineering*, 75, 258-266.

Ljubić Herceg I., Šubarić D., Babić J., Hercega Z. (2010a) Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na reološka i pastozna svojstva škroba pšenice, *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 2, 1-8.

Ljubić Herceg I., Režek Jambrak A., Šubarić D., Brnčić M., Rimac Brnčić S., Badanjak M., Tripalo B., Ježek D., Novotny D., Z. Herceg (2010b) Texture and pasting properties of ultrasonically treated corn starch. *Czech Journal of Food Science 28*, 83–93.

Margulis M.A., Margulis I.M. (2003) Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid. *Ultrasonic Sonochemistry*, 10, 343–345.

Mason T.J., Paniwnyk L., Lorimer J.P. (1996) The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonic Sonochem*istry, 3, 253-260.

Miles J., Morris V.J., Ring S.G. (1985) Gelation of amylose. *Carbohydrate Research*, 135, 257–269.

Povey M.J.W., Mason T.J. (1998) Ultrasound in Food Processing. Blackie Academic & Professional, London.

Režek Jambrak A., Herceg Z., Šubarić D., Babić J., Brnčić M., Rimac Brnčić S., Bosiljkov T., Čvek D., Tripalo B., Gelo J. (2010) Ultrasound effect on physical properties of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 79, 91–100.

Sandhu K.S., Singh N. (2007) Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry* 101, 1499-1507.

Singh N., Singh J., Kaur L., Sodhi N.S., Gill B.S. (2003) Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry* 81, 219-231.

Singh N., Kaur L., Singh N., Sandhu K.S., Kaur J., Nishinari K. (2007) Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. *Food Hydrocolloids*, 20, (4), 532-542.

Suslick K.S. (1988) Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects, VCH Publishers, New York.

Tester R. F., Karkalas J.K, Qi X. (2004) Starch – composition, fine structure and architectrure. *Journal of Cereal Science*, 39, 151-165.

Tester R.F., Morrison W.R. (1990) Swelling and gelatinisation of cereal starches: Effects and amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem*istry, 67, 551-557.

Wang L., Wang Y. (2004) Rice starch isolation by neutral protease and high intesity ultrasound. *Journal of Cereal Science*, 39, 291-296.