

Određivanje i predviđanje toplinskih svojstava beskvasnih tijesta tijekom procesiranja

Budžaki, Sandra

Doctoral thesis / Disertacija

2009

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:109:890920>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International / Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

mr. sc. SANDRA BUDŽAKI, dipl. inž.

ODREĐIVANJE I PREDVIĐANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA BESKVASNIH TIJESTA
TIJEKOM PROCESIRANJA

doktorski rad

Osijek, veljača 2009.

UDK:	664.683.7: 543.5 (043)
Znanstveno područje:	Biotehničke znanosti
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
Voditelj rada:	dr.sc. Bernarda Šeruga, red.prof.
Broj stranica:	145
Broj slika:	48
Broj tablica:	21
Broj priloga:	8
Broj literaturnih referenci:	114
Datum obrane:	06. veljače, 2009.

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. dr.sc. Žaneta Ugarčić-Hardi, red.prof., Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek – predsjednik
2. dr.sc. Bernarda Šeruga, red.prof., Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek – član-voditelj
3. dr.sc. Srećko Švaić, red.prof., Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb – član

Rad je pohranjen u:

Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, Kuhačeva 20;
 Rektoratu Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, Trg Svetog Trojstva 3;
 Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku, Europske avenije 24;
 Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
 Sveučilišnoj knjižnici u Rijeci, Riječke revolucije 7;
 Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Zagrebačka 3;
 Sveučilišnoj knjižnici u Puli, Herkulov prolaz 1;
 Sveučilišnoj knjižnici u Zadru, Obala kralja petra Krešimira IV 2;
 Sveučilišnoj knjižnici u Dubrovniku, Ćira Carića 4.

Tema doktorskog rada je prihvaćena na VI. (šestoj) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku, akademske 2008/09, godine, koja je održana 31. ožujka 2008. godine.

ODREĐIVANJE I PREDVIĐANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA BESKVASNIH TIJESTA TIJEKOM PROCESIRANJA

SAŽETAK

Istraživana su toplinska svojstva beskvasnih tijesta AACC (*American Association of Cereal Chemists*, standardno masno tijesto) i HS (*Hard Sweet*, standardno slatko tijesto) formulacije, tijesta za kroštule, tijesta za mlince, tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka i krumpirovog tijesta tijekom procesiranja na temperaturama od 20 do 150 °C i to koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i temperaturna vodljivost, gustoća i temperaturni profil. Izrađen je uređaj za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta koji se temelji na modifikaciji standardne metode miješanja, izrađen je i uređaj za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti na temelju nestacionarnog prijenosa topline. Vrijednosti za prividnu gustoću opadaju s temperaturom unutar dva perioda (do 100 °C i nakon 100 °C). Najviša određena vrijednost prividne gustoće zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi $1,3291 \pm 0,0088 \text{ g/cm}^3$ na 78,5 °C, dok je najniža vrijednost zabilježena kod tijesta od pšeničnog brašna i iznosi $0,6585 \pm 0,0098 \text{ g/cm}^3$ na 102,3 °C.

Najviša vrijednost za k , određenog s pravocrtnim izvorom topline, zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi 0,5308 W/mK, na 56,7 °C, dok je najniža vrijednost zabilježena kod tijesta standardne HS formulacije i iznosi 0,2675 W/mK na 112,9 °C. Najviša vrijednost za c_p , određenog modificiranom metodom miješanja, zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi 4,0775 kJ/kgK, na 58,8 °C, dok je najniža vrijednost zabilježena kod tijesta za kroštule i iznosi 1,4929 kJ/kgK na 35,3 °C.

Rezultati c_p dobiveni diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom predstavljaju "prividni" specifični toplinski kapacitet jer dobivene vrijednosti sadržavaju i toplinu koja je potrebna za fizikalno-kemijske i biokemijske promjene koje se događaju pod utjecajem topline. Sapphire metoda nije primjenjiva za određivanje stvarnog c_p ispitivanih beskvasnih tijesta. Temperaturna vodljivost dobivena je računski i njene vrijednosti se nalaze unutar intervala od 0,075 do $0,125 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Za svako toplinsko svojstvo (k i c_p) dane su pojedinačne jednadžbe za svaki tip beskvasnog tijesta, te po jedna jednadžba za predviđanje toplinskog svojstva koja obuhvaća sve ispitivane formulacije beskvasnih tijesta. Pogreška (P) za sve dane jednadžbe i za sva beskvasna tijesta kreće se od 0,008 % do 9,28 %.

Ključne riječi: beskvasna tijesta, gustoća, koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet, temperaturna vodljivost, DSC, jednadžbe za predviđanje

DETERMINATION AND PREDICTION OF THERMAL PROPERTIES OF UNLEAVENED DOUGH DURING PROCESSING

SUMMARY

Thermal properties of the unleavened dough AACC (*American Association of Cereal Chemists*) i HS (*Hard Sweet*) formulation, dough for kroštule, dough for mlince, dough of wheat flour with no additions and potato dough during processing on temperature from 20 to 150 °C were investigated. The thermal conductivity, specific heat and thermal diffusivity, apparent density and temperature profile were determined. Apparatus for determination of specific heat based on modification of mixing method, and for determination of thermal conductivity based on transient method was specially constructed.

The values for apparent density decreased with increasing temperature during two periods (before 100 °C and after 100 °C). The highest value, determined for potato dough, was $1.3291 \pm 0.0088 \text{ g/cm}^3$ at 78.5 °C, and the smallest value, for dough of wheat flour with no additions, was $0.6585 \pm 0.0098 \text{ g/cm}^3$ at 102.3 °C.

The highest value for k , determined by transient method, was 0.5308 W/mK at 56.7 °C for potato dough and the smallest value was 0.2675 W/mK at 112.9 °C for standard HS dough. The highest value for c_p , determined by mixing method, was 4.0775 kJ/kgK at 58.8 °C for potato dough and the smallest value was 1.4929 kJ/kgK at 35.3 °C for dough for kroštule.

The values for c_p determined by DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) in the first run present the apparent specific heat which includes heat for temperature change and a heat for physical, chemical and biochemical changes. Due this, the sapphire method is not suitable for determination of true c_p . Thermal diffusivity was determined by calculation method and ranged from 0.075 to $0.125 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Prediction equations for thermal properties were proposed for each dough and within few temperature intervals. Also, separate equations were proposed for each thermal property which refers to all dough's formulation within few temperature intervals. Mean relative error (P) was for given prediction models for all unleavened dough range from 0.008 to 9.28%.

Key words: unleavened dough, apparent density, thermal conductivity, specific heat and thermal diffusivity, DSC, prediction models

Zahvaljujem svojoj mentorici profesorici dr.sc. Bernardi Šerugi na predloženoj temi, smjernicama u izradi eksperimentalnog dijela i korisnim savjetima pri pisanju doktorskog rada.

Zahvaljujem profesorima dr.sc. Srećku Švaiću i dr.sc. Žaneti Ugarčić-Hardi na dragocjenoj pomoći i savjetima tijekom pisanja doktorskog rada.

Kolegi dr.sc. Jurislavu Babiću zahvaljujem na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju i podršci: suprugu i djeci, ocu i majci koji su u svakom trenutku bili spremni pomoći kako bi ja ovaj rad uspjela privesti kraju.

Također se želim zahvaliti svima onima koji su mi na bilo koji način pomagali i pružali podršku tijekom izrade ovoga rada.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	3
2.1.	BESKVASNA TIJESTA	3
2.1.1.	Pšenično brašno	3
2.1.1.1.	Pšenični škrob	5
2.1.1.2.	Proteini pšeničnog brašna	9
2.1.2.	Krumpirovo brašno	10
2.1.2.1.	Krumpirov škrob	12
2.1.2.2.	Proteini krumpirovog brašna	14
2.2.	PROCESIRANJE HRANE	15
2.2.1.	Prženje	16
2.2.1.1.	Čimbenici koji utječu na proces prženja	18
2.2.1.2.	Izmjena topline i tvari tijekom procesa prženja	19
2.2.2.	Pečenje	23
2.2.2.1.	Izmjena topline i tvari tijekom procesa pečenja	26
2.3.	TOPLINSKA SVOJSTVA HRANE	29
2.3.1.	Koeficijent toplinske vodljivosti	30
2.3.2.	Specifični toplinski kapacitet	38
2.3.3.	Temperaturna vodljivost	43
2.3.4.	Gustoća	45
2.4.	PREDVIĐANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA HRANE	47
2.4.1.	Jednadžbe za predviđanje toplinskih svojstava	47
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	53
3.1.	ZADATAK	53
3.2.	MATERIJALI I METODE	53
3.2.1.	Materijali	53
3.2.2.	Metode	55
3.2.2.1.	Fizikalne i kemijske analize pšeničnog i krumpirovog brašna, i sirovih uzoraka beskvasnih tijesta	55
3.2.2.2.	Stacionarna metoda paralelnih ploča	56

3.2.2.3. Izrada uređaja na temelju nestacionarne metode s pravocrtnim izvorom topline	59
3.2.2.4. Izrada uređaja na temelju modificirane metode miješanja	63
3.2.2.5. Određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (DSC)	67
3.2.2.6. Određivanje gustoće metodom vaganja	68
3.2.2.7. Određivanje gustoće metodom istiskivanja tekućine	69
3.2.2.8. Računska metoda određivanja temperaturne vodljivosti	70
3.2.2.9. Proces pečenja i temperaturni profil unutar uzoraka beskvasnih tijesta tijekom procesiranja	70
3.2.2.10. Izrada jednadžbi za predviđanje toplinskih svojstava beskvasnih tijesta	71
4. REZULTATI	72
5. RASPRAVA	105
5.1. Fizikalne i kemijske analize pšeničnog i krumpirovog brašna, i beskvasnih tijesta	105
5.2. Gustoća i temperaturni profil	105
5.3. Koeficijent toplinske vodljivosti	107
5.4. Specifični toplinski kapacitet	110
5.5. Temperaturna vodljivost	115
5.6. Jednadžbe za predviđanje toplinskih svojstava	116
6. ZAKLJUČCI	121
7. LITERATURA	124
8. ŽIVOTOPIS	132
9. PRILOZI	134

POPIS SIMBOLA I KRATICA

Simboli:

A	površina, m ²
a	zona utjecaja mjernog osjetila
b	konstanta koja se za pojedine materijale određuje eksperimentalno
c	specifični toplinski kapacitet, J/kgK
c_p	specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, J/kgK
$Grad\ T$	temperaturni gradijent, K/m
H_k	specifični toplinski kapacitet kalorimetra, J/K
$\frac{dH}{d\tau}$	brzina toplinskog toka, J/s
k	koeficijent toplinske vodljivosti, Wm/K (Wm/°C)
k_0	koeficijent toplinske vodljivosti pri nekoj temperaturi T_0 (t_0), Wm/K (Wm/°C)
l	duljina zone zagrijavanja mjernog osjetila, m
m	masa, kg
M	maseni udio vode, % s.t.
$\mathcal{P}$	srednja relativna pogreška, statistički parametar, %
P	snaga, W
q	količina topline, J/kg
Q	količina topline, J
R	koeficijent korelacije, statistički parametar
$RMSE$	srednje kvadratno odstupanje, statistički parametar
r_s	polumjer uzorka, m
r_p	polumjer termopara, m
Δs	debljina uzorak, m
t	relativna temperatura, °C
T	apsolutna temperatura, K
U	napon, V
W	masa vode u spremniku za akumulaciju topline, kg
X_i^v	volumni udio i-te komponente
X_i^w	maseni udio i-te komponente

Grčka slova:

α	koeficijent temperaturne vodljivosti, m ² /s
τ	vrijeme, s
v	volumni udio, %
χ^2	reducirani chi-kvadrat, statistički parametar

Indeksi:

c	geometrijski centar uzorka
e	ravnotežno stanje
f	finalno stanje
i	inicijalno stanje
$kal.$	Kalorimetar
p	površina uzorka
u	ulje
$uz.$	uzorak
w	voda
1	termopar u vremenu τ_1
2	termopar u vremenu τ_2
3	termopar u vremenu τ_3
4	termopar u vremenu τ_4

Kratice:

$AACC$	American Association of Cereal Chemists, formulacija standardnog masnog tijesta
DSC	Diferencijalna motridbena kalorimetrija (<i>eng. Differential Scanning Calorimetry</i>)
HS	Hard Sweet, formulacija standardnog slatkog tijesta
PIT	Pravocrtni izvor topline, naziv mjernog osjetila uređaja za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti
$TC 1$	Thermal Conductivity 1, naziv uređaja za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti stacionarnom metodom s dvije paralelne ploče

UVOD

1. UVOD

Tijekom procesiranja, bilo da se radi o niskim ili visokim temperaturama, u namirnicama se događaju različite fizikalno-kemijske promjene koje utječu na toplinska svojstva same namirnice. Toplinska svojstva namirnica (koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i temperaturna vodljivost) karakteristika su svake pojedine namirnice i osim što su funkcija temperature, ovise o njenom kemijskom sastavu i strukturi. U literaturi se može naći jedan manji dio podataka o toplinskim svojstvima pekarskih proizvoda, ponajviše za kruh, dok su podaci o toplinskim svojstvima, strukturi, sastavu i procesnim parametrima tijekom procesiranja autohtonih tipova tijesta ograničeni [1].

Eksperimentalne metode mjerenja toplinskih svojstava namirnica temelje se na standardnim metodama određivanja toplinskih svojstava različitih ne bioloških materijala. Zbog nepostojanja standardnih metoda određivanja toplinskih svojstava namirnica, već postojeće metode modificiraju se u tu svrhu s posebnom pažnjom na prirodu same namirnice, promjene tijekom njena procesiranja i temperaturni raspon [2–4].

U posljednjih nekoliko godina matematičko modeliranje i simuliranje procesa postalo je glavni inženjerski alat za opisivanje i predviđanje procesnih fenomena. Da bi se matematičko modeliranje provelo potrebno je imati što više podataka o samom procesu i materijalu koji se podvrgava procesiranju. Toplinska svojstva materijala jedan su od najvažnijih parametara u takvim proračunima i promatranjima [4–7].

Cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je određivanje toplinskih svojstava beskrvasnih tijesta tijekom procesiranja na temperaturama iznad 100 °C (prženje, pečenje, kuhanje), njihove gustoće i izrada uređaja za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta koji se temelji na modifikaciji standardne metode miješanja i izrada uređaja za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti metodom uz pomoć pravocrtnog izvora topline. Izrada jednadžbi za izračunavanje toplinskih svojstava u svrhu predviđanja istih s obzirom na ispitivani temperaturni interval.

Istraživanja su provedena primjenom odgovarajućih toplinskih, analitičkih, matematičkih i statističkih metoda. Rezultati istraživanja upotpuniti će baze podataka o toplinskim

svojstvima za beskvasna tijesta autohtonih formulacija isto tako i za standardne formulacije AACC (*American Association of Cereal Chemists*, standardno masno tijesto) i HS (*Hard Sweet*, standardno slatko tijesto). Uporaba dvaju novih uređaja proširiti će mogućnosti modifikacija standardnih metoda za određivanje toplinskih svojstava beskvasnih tijesta i prilagodbe različitim vrstama pekarskih proizvoda. Izrada odgovarajućih matematičkih jednadžbi za predviđanje toplinskih svojstava uvelike će pridonijeti određivanju istih bez dugotrajnih i pomalo složenih eksperimentalnih mjerenja. Sveukupna istraživanja u području toplinskih svojstava beskvasnih tijesta i dobiveni rezultati su samo još jedna stepenica ka potpunom razumijevanju procesa koji se odvijaju na temperaturama iznad 100 °C.

OPĆI DIO

2. OPĆI DIO

2.1. BESKVASNA TIJESTA

2.1.1. Pšenično brašno

Pšenična brašna i krupice se proizvode mljevenjem endosperma pšenice nakon izdvajanja ljuske i klice. U prometu se nalaze u različitim tipovima i granulacijama [8]. Ovisno o karakteristikama pšenice i načinima mljevenja dobivaju se brašna različita po sastavu i tehnološkim osobinama. Prosječni kemijski sastav pšeničnog zrna kreće se u granicama koje su navedene u *tablici 1*.

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav pšeničnog zrna [9]

Sastojci	Maseni udio (%)
Vlažni lijepak	30 – 35
Proteini	9 – 15
Škrob	64 – 74
Topljivi šećeri	2 – 4
Celuloza	0,1 – 2
Masti	1 – 2
Složene masti (lipoidi)	3 – 5
Mineralne tvari	0,4 – 1,7
Voda	13 - 14

Osim navedenih sastojaka pšenično brašno sadrži i vitamine (B₁, B₂, E, provitamin A i nikotinsku kiselinu) i enzime (proteaze, lipaze, oksigenaze, i dr.).

Prilikom mljevenja sastojci pšeničnog zrna prelaze u određenom postotku u brašno. Razlike u sastavu brašna ovise o karakteristikama i sastavu pšenice kao i načinu mljevenja, tj. o stupnju izmeljavanja. U ovisnosti o stupnju izmeljavanja, pšenična brašna imaju različit prosječni sastav (*tablica 2*). Povećanjem stupnja izmeljavanja pšenice raste i sadržaj pepela, proteina,

masti i sadržaj sirovih vlakana (koja su celulozne prirode, te stoga neprobavljiva) dok sadržaj škroba opada. Udio enzima i vitamina povećanjem stupnja izmeljavanja se također povećava. Brašna sa manjim sadržajem pepela su tehnološki pogodnija i daju na izgled ljepše proizvode jer im je lijepak boljih osobina, a aktivnost proteolitičkih enzima manja [9].

Tablica 2. Stupanj izmeljavanja i prosječan sastav pšeničnog brašna [9].

Osnovni sastojci (%)	Stupanj izmeljavanja (%)			
	50	70	80	94 - 100
Pepeo	0,46	0,62	0,80	1,70
Proteini	10,70	12,20	13,00	13,50
Masti	1,10	1,50	1,80	2,30
Sirova vlakna	0,10	0,20	0,30	2,10
Škrob i šećer	84,00	81,00	81,00	73,00
Vitamini (mg/100g) B ₁	0,06	0,17	0,36	0,43
B ₂	0,03	0,08	0,18	0,20

Pravilnik o žitaricama, mlinskim i pekarskim proizvodima, tjestenini, tijestu i proizvodima od tijesta [8] propisuje tipove pšenične krupice i brašna koja se mogu proizvoditi, a na osnovu sadržaja pepela (izraženo na suhu tvar) su slijedeći:

- krupica (tip–400) sa sadržajem pepela 0,45%;
- bijelo brašno (tip 400 i tip–550) sa sadržajem pepela 0,50 – 0,60%;
- polubijelo brašno (tip 700 i tip 850) sa sadržajem pepela 0,65 – 0,90%;
- crno brašno (tip 1100 i tip 1600) sa sadržajem pepela 1,05 – 1,65%;
- prekrupa sa sadržajem pepela 3,00%;
- brašno iz cijelog zrna (integralno) sa sadržajem pepela 2,00%;;
- prekrupa iz cijelog zrna (integralna) sa sadržajem pepela 2,00%;;
- krupica iz durum pšenice sa sadržajem pepela 0,90%;
- brašno iz durum pšenice sa sadržajem pepela 0,90 – 2,00%;

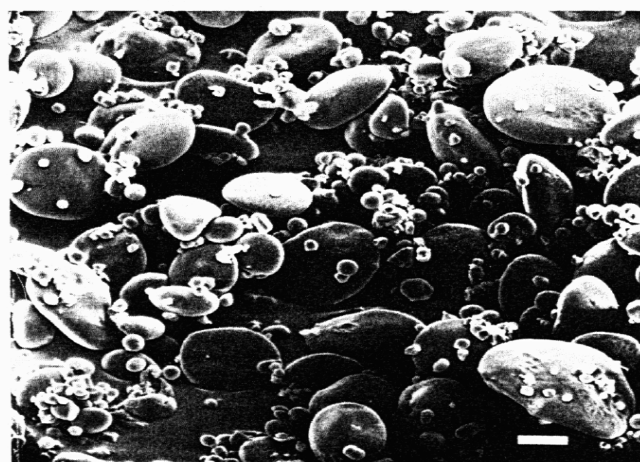
Kakvoća pšeničnog brašna sastoji se iz nutricionističke i tehnološke kakvoće. Međusobno nisu uvijek u skladu, tj. dobru nutricionističku kakvoću ne mora pratiti i dobra tehnološka

kakvoća. Kakvoća brašna općenito ovisi o sastavu i kakvoći pšeničnog zrna, te načinu meljave u mlinu. Suma različitih osobina pšeničnog brašna, koje određuju osobine tijesta i njegovo ponašanje tijekom prerade, ekonomičnost proizvodnje i kakvoću proizvoda predstavljaju tzv. tehnološku kakvoću brašna. Tehnološku kakvoću nekog brašna uvijek treba promatrati u odnosu na njegovu namjenu. Neko brašno je za jednu namjenu neuporabljivo, dakle loše kakvoće, dok je za drugu namjenu vrlo pogodno, štoviše visoke kakvoće. Nutricionistička kakvoća proizlazi iz kemijskog i biološkog sastava korisnih tvari za ljudski organizam i pridonosi pravilnoj prehrani. To su ugljikohidrati, proteini, masti, minerali i vitamini [9, 10].

2.1.1.1. Pšenični škrob

Tijekom rasta biljke nakupljaju se ugljikohidrati u sjemenkama, korijenju i plodovima u obliku granula škroba. Škrob je homopolisaharid, jer potpunom hidrolizom s kiselinama daje samo glukozu [11].

Škrob je količinski glavna komponenta pšeničnog zrna. U zrnu škrob nastaje u obliku mikroskopskih granula. Škrobne granule raznog porijekla razlikuju se po obliku, veličini i općem izgledu. Granule škroba pšenice okruglog su oblika poput leće različitih veličina, a promjer im se kreće od 2 μm do 50 μm (*slika 1*). Veličina granula škroba nema nikakav utjecaj na kakvoću brašna [11]. Kakvoća brašna ovisi o količini oštećenih škrobnih granula. Oštećene granule su izvor ugljikohidrata za proizvodnju šećera koji je potreban pri fermentaciji tijesta.

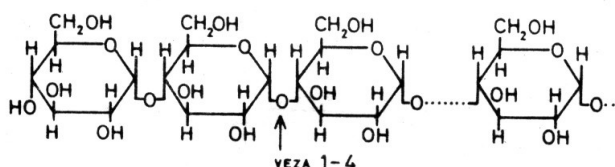


Slika 1. Izolirana zrnca pšeničnog škroba (skala predstavlja 10 μm) [12]

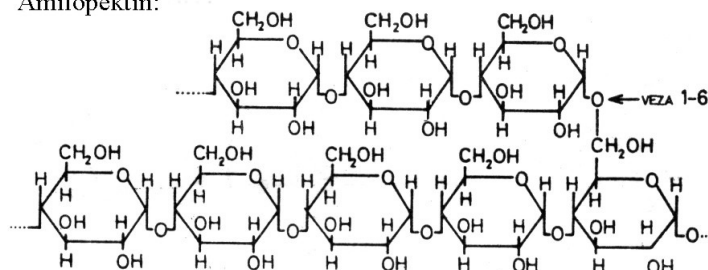
Ovisno o sorti pšenice i uvjetima uzgoja, utvrđeno je da pšenica ima od 48 do 62% škroba izraženo na bazi 14% vlage. U brašnu uz izmeljavanje od 80 % navedeni omjer se kreće od 65 do 71% (na bazi 14% vlage).

Škrobne granule građene su od dvije vrste strukturno različitih polimera. Lančastih molekula amiloze i razgrananih molekula amilopektina. Te su makromolekule nastale povezivanjem α -D-glukoze na različite načine. U pšeničnom škrobu ima oko 20-27% amiloze i 73-80% amilopektina.

Amiloza:



Amilopektin:



Slika 2. Kemijske građa molekula amiloze i amilopektina [9]

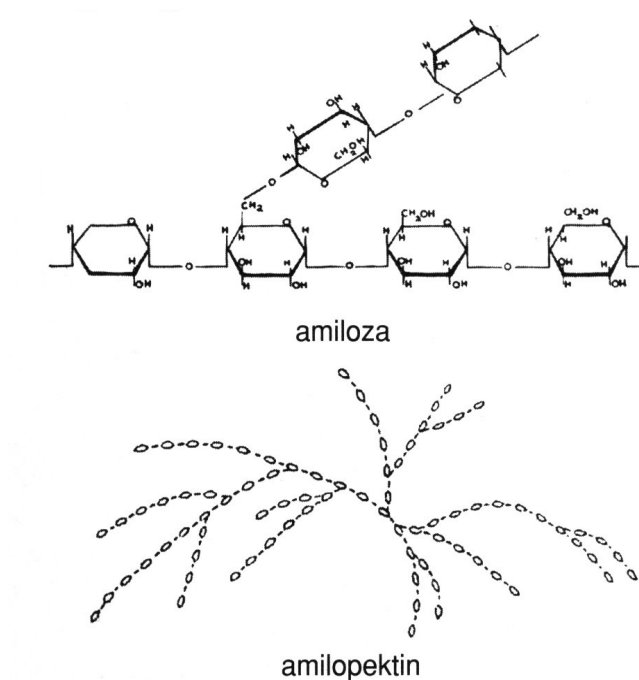
Amiloza je linearni polimer izgrađen od 250 do 300 molekula glukoze međusobno povezanih α -1,4-glikozidnim vezama.

Amilopektin ima razgranane visokomolekularne lance izgrađene od velikog broja glukoznih ostataka (1000 i više) povezanih α -1,4-D-glikozidnim vezama u ravnom dijelu lanca i α -1,6-D-glikozidnim vezama na mjestima grananja (*slika 3*).

Većina škrobova sadrži amilozu i amilopektin u omjeru 1:4 do 1:5, gdje je oko 20-27% ukupne mase škroba u pšenici amiloza.

Enzimi cijepaju škrob do jednostavnih šećera. α -amilaza i β -amilaza cijepaju α -1,4-glikozidnu vezu. Razlika ova dva enzima je ta što α -amilaza bez nekakvog reda cijepa molekule amiloze dok β -amilaza cijepa samo drugu vezu nereducirajućeg kraja lanca i oslobađa maltozu. Enzim β -glukozidaza hidrolizira škrob skoro do kraja i oslobađa maltozu. Zbog toga postoji pretpostavka da je amiloza građena od molekula glukoze koje su uglavnom vezane

α -glukozidnim vezama preko 1,4-položaja i da daju linearne polimere koji su spiralno svinuti, ali da također postoje i pobočni ogranci s nekoliko jednostavnih β -glukozidnih jedinica. Ti pobočni ogranci sprječavaju β -amilazu da prevede amilozu potpuno u maltozu tako dugo dok β -glukozidaza prvo ne ukloni pobočne lance [11].



Slika 3. Shematski prikaz strukture amiloze i amilopektina [11]

Enzim β -amilaza hidrolizira amilopektin čak do 50%, a ostatak je produkt velike molekularne mase (dekstrin). Međutim, β -amilaza uz prisustvo 1,6- α -glukozidaze potpuno hidrolizira, jer 1,6- α -glukozidaza odvaja pobočne lance.

Amiloza i amilopektin međusobno su povezani vodikovim vezama i tvore gusto zbijene micela. Grane jedne te iste molekule amilopektina mogu biti u više micela, tako čineći skelet koji sprječava dezintegraciju škrobnih zrnaca. Molekule amiloze prisutne su u amorfnom (dezorganiziranom) obliku i popunjavaju prostor oko micela, pa vanjski dio škrobnih zrnaca čini amilopektin, dok se amiloza nalazi u unutrašnjosti. Ovakve pretpostavke o strukturi škroba potvrđene su elektromikroskopskim ispitivanjima [13].

Škrobne granule sadrže veći broj finih kapilara, pa s obzirom na to posjeduju određeni stupanj poroznosti. Na nižim temperaturama upijaju vodu. To upijanje vode teče sporo i ne dovodi do bubrenja, rastvaranja i promjene oblika i strukture škrobnih granula. Upijena voda vezana je

uglavnom na površinama i u kapilarama. Pri sobnoj temperaturi zrnice pšeničnog škroba apsorpcijom vode poveća svoj volumen oko 20%.

Za vrijeme procesiranja (pečenje, prženje, kuhanje), uslijed povišenih temperatura, dolazi do slabljenja i postepenog raskidanja vodikovih veza među makromolekulskim lancima amiloze i amilopektina pri čemu – OH skupina postaje slobodna na koju se zatim veže voda. Zrna škroba postaju rastresitija i voda ulazi u njihovu unutrašnjost. To uzrokuje intenzivno bubrenje i prelazak škroba u želatinizirani oblik. Želatinizacija škroba odvija se samo u prisustvu vode i pri povišenim temperaturama, 60 – 80 °C. Tijekom procesa želatinizacije prvo se iz škroba izdvaja amiloza (iz središnjeg dijela), te kako proces odmiče otapaju se molekule amilopektina. Kada se postigne određena temperatura (60 – 80 °C) struktura škroba se počinje raspadati, zrnca škroba gube svoj oblik i međusobno se sljepljuju.

R. F. Tester i W. R. Morrison [14] ispitivali su bubrenje i želatinizaciju pšeničnog, ječmenog i kukuruznog škroba, te utjecaj amilopektina, amiloze i lipida na navedene promjene. Krivulje bubrenja pšeničnog, ječmenog i kukuruznog škroba dobivene su mjerenjem faktora bubrenja na različitim temperaturama sve do 85°C. Krivulje su podijelili u tri faze: inicijalnu fazu polaganog bubrenja, drugu fazu brzog bubrenja i završnu fazu maksimalnog bubrenja. Za pšenični škrob utvrdili su da se proces bubrenja počinje odvijati na temperaturama od 45 do 55 °C, nastavlja na temperaturama od 55 do 60 °C (57,5 °C), te bilježi intenzivno bubrenje sve do 85°C. Kukuruzni škrob počinje bubriti na temperaturi od 50 do 55 °C i bilježi intenzivni porast sve do 80 °C, dakle slično kao i pšenični škrob. Kod ječmenog škroba autori su uočili razliku u temperaturi maksimalnog bubrenja koja je kod ječmenog škroba na 70 °C. U slučaju pšeničnog i kukuruznog škroba amiloza i lipidi inhibiraju bubrenje dok kod ječmenog škroba to nije zabilježeno.

T. Takaya, C. Sano i K. Nishinarai [15] istraživali su želatinizaciju i retrogradaciju kukuruznog škroba ne tretiranog i tretiranog topline i vlagom (*eng. heat-moisture* tretman) diferenencijalnom motridbenom kalorimetrijom. Došli su do spoznaje kako je pik koji ukazuje na želatinizaciju pomaknut ka višim temperaturama što je temperatura tijekom postupka tretiranja škroba topline i vlagom bila viša. Također je i retrogradacija brža za tretirani kukuruzni škrob nego za netretirani.

W. S. Ratnayake i D. S. Jackson [16] analizirali su karakteristike želatinizacije na sedam različitih vrsta škrobova, i to kukuruzni škrob, kukuruzni škrob s visokim udjelom amiloze, voštani kukuruzni škrob, pšenični, rižin, krumpirov i tapiokin škrob. Autori su uočili da tijekom grijanja granule škroba podliježu strukturnim promjenama koje se prvenstveno mogu vidjeti kao morfološke promjene koje se događaju tijekom želatinizacije. Takvi rezultati

ukazuju da je proces želatinizacije puno složeniji nego što je jednostavan prijelaz iz sređenog u nesređeno stanje škrobne strukture.

2.1.1.2. Proteini pšeničnog brašna

Proteini pšeničnog brašna su makromolekule organskog porijekla sastavljene od velikog broja aminokiselina [9]

U pšeničnom zrnu proteini su glavna komponenta za određivanje kakvoće brašna. Proteini iz pšeničnog brašna daju tijestu za kruh svojstva plastičnosti i elastičnosti, omogućuju zadržavanje plinova nastalih fermentacijom što daje visok volumen kruha sa elastičnom i mekanom sredinom. U dijelovima zrna pšenice proteini su različito zastupljeni što je vidljivo iz *tablice 3*.

Tablica 3. Udjeli proteina u pojedinim dijelovima pšeničnog zrna [11]

Dijelovi zrna pšenice	Maseni udio proteina (%)
Omotač i aleuronski sloj*	15
Klica	17 - 27
Endosperm	5 - 16

* najveći dio proteina zrna nalazi se u aleuronskom sloju (20-35%)

U mekim pšenicama namijenjenim za proizvodnju kruha obično ima 10 – 12% proteina. Unutar endosperma sadržaj proteina raste od centra prema aleuronskom sloju.

U pšenici se nalaze slijedeći proteini:

- albumini (topljivi u vodi),
- globulini (topljivi u razrijeđenim otopinama soli),
- prolamin (glijadini; topljivi u 70% etilnom alkoholu), i
- glutelini (glutenini; topljivi u razrijeđenim otopinama kiselina i lužina).

Albumina ima oko 0,3%, a globulina 0,6 – 0,7%. Količina gliadina i glutena ovisi o količini ukupno prisutnih proteina u pšenici, a iznosi oko 4%. Gliadin i glutenin zajedno stvaraju

složeni protein gluten ili lijepak koji se dobije ispiranjem tijesta sa vodom ili razrijeđenom otopinom kuhinjske soli. Glutenin mu daje čvrstoću, a glijadin je mekan i služi za međusobno povezivanje. Glijadin povezuje glutenin i tako sprječava njegov gubitak tijekom ispiranja glutena. Presudnu ulogu za kakvoću brašna ima količina i kakvoća glutena [11].

2.1.2. Krumpirovo brašno

Krumpirovo brašno je najstariji komercijalni proizvod izrađen od krumpira korišten u pekarskoj industriji [13].

Krumpirovo brašno dugo vremena bilo je povezano s pečenjem kruha. Opće je poznato kako već i mala količina krumpirovog brašna pospješuje zadržavanje svježine kruha. Također je utvrđeno da dodatak krumpirovog brašna poboljšava peciva svojstva tijesta.

Proizvodnja krumpirovog brašna temelji se na sušenju oguljenog i na ploške narezanog krumpira na valjku, što je jedna od najpogodnijih metoda sušenja krumpira. Osušene ploške krumpira se zatim melju do odgovarajuće veličine čestica.

Prvi sušeni krumpiri plasirani su na tržište kao životinjska hrana. Godine 1901. na tržištu se pojavio na valjcima sušeni kuhan i neoguljen krumpir. Budući da se osušene ploške krumpira samljevene, proizvod je dobio naziv krumpirovo brašno. Kasnije, 1917. godine proces sušenja krumpira se poboljšao, te se krumpirovo brašno počinje proizvoditi za ljudsku prehranu najprije u Nizozemskoj, Danskoj i Njemačkoj. Ekspanzija proizvodnje krumpirovog brašna započinje tijekom I. Svjetskog rata, kada se krumpirovo brašno nudi kao zamjensko u nedostatku pšeničnog. Međutim, potrošnja krumpirovog brašna smanjuje se kako se pšenično brašno počinje vraćati na tržište. Potreba za krumpirovim brašnom kao zamjenskim za pšenično pojavila se poslije II. Svjetskog rata u Njemačkoj, gdje je stizalo iz USA. Tada se proizvodilo krumpirovo brašno od prethodno ne kuhanog krumpira. Prethodno ne kuhani krumpir sušen je u obliku ploški na pliticama ili u sušarama, nakon čega je mljeven do odgovarajuće krupnoće (granulacije) (**tablica 4**). Sumpor dioksid (0,1%) dodavan je brašnu odmah nakon mljevenja kako bi zadržalo svijetlu boju. Izostavljanje faze kuhanja krumpira prije sušenja uvelike je ubrzalo proces proizvodnje krumpirovog brašna, no nije isključilo aktivnost enzima u na taj način dobivenom brašnu. Visoka količina sumpor dioksida koja se tada koristila za održavanje boje brašna danas ne bi bila prihvatljiva za pekarsku industriju. Nakon kratkog perioda velike potrebe za krumpirovim brašnom, mnogi proizvođači odustali

su od proizvodnje, osim onih koji su krumpirovo brašno koristili kao sirovinu za daljnju proizvodnju [17].

Tablica 4. Tipična granulometrijska analiza finog krumpirovog brašna [17, 18]

Veličina otvora sita (μm)*	Distribucija čestica po sitima (%)	
	Veće čestice	Fine čestice
595	0,1	-
420	9,0	-
177	70,2	0,6
149	-	20,3
125	-	9,6
74	-	36,3
Dno	20,7	33,2

* U.S. serija sita prema American Society for Testing and Materials

Tijekom niza godina radilo se na poboljšanju kakvoće krumpirovog brašna u smislu poboljšanja ulazne sirovine za proizvodnju.

Pekari su tradicionalno koristili oguljen, kuhan i zgnječen krumpir za unos arome krumpira u kruh i u svrhu poboljšanja sposobnosti zadržavanja svježine kruha. Prije uporabe kvasca kakvog danas znamo u proizvodnji kruha, mnoge pekare koristile su odležani "ferment" pire krumpira, kuhanog brašna i kvasca. Krumpir je vrlo rano prepoznat kao odlična kvasna namirnica. Ne samo da se upotrebljavao u domaćinstvima i pekarama, već su se sok i pire od krumpira upotrebljavali kao sredstvo za fermentaciju i u laboratorijima. Udio krumpirovog brašna u "krumpirovom kruhu" kreće se oko 6%, a u bijelom kruhu oko 2%. Velike količine krumpirovog brašna pokazale su se kao nepoželjne. Rasprostranjenost "krumpirovog kruha" povezana je s geografskom lokacijom, tako neka područja preferiraju takav kruh dok druga ne.

Zadnjih godina na tržištu su se pojavili *snack* [19] proizvodi koji sadrže krumpirovo brašno. Neki od tih proizvoda sadrže male udjele krumpirovog brašna dok drugi sadrže veće količine, te se sukladno tome deklariraju kao proizvodi koji imaju okus krumpira i/ili sadrže krumpir. Većina ovih proizvoda nije preživjela konkurenciju pravih krumpirića, čipsa i drugih uobičajenih *snack* proizvoda, te je danas uporaba krumpirovog brašna usko ograničena. Uporaba krumpirovog brašna kod različitih krekeri nudi niz pogodnosti kao što je potpunija

fermentacija, veća svježina i pojačan okus. Osim toga krumpirovo brašno koristi se kao poboljšivač svojstava svih vrsta tjestenina, kvasnih okruglica od tijesta, kolača i smjesa za kolače.

Još jedna u nizu primjena krumpirovog brašna je u industriji smrznute hrane. Naime, smrznuta piletina i plodovi mora panirani su krumpirovim brašnom. Krumpirovo brašno također se koristi i kao sredstvo za zgušnjavanje u gotovim juhama, zatim kod voćnih punjenja za razna tijesta, kao hrana za mlade životinje i u pripravi sosova. Sterilizirano se nalazi u *baby* hrani kao zdravo i aromatično sredstvo za zgušnjavanje.

2.1.2.1. Krumpirov škrob

Sastav krumpira varira s obzirom na kultivar, područje uzgoja, zrelost tijekom berbe, uvjete skladištenja i mnoge druge čimbenike. U **tablici 5** vide se prosječne vrijednosti sastava krumpira kao i rasponi kretanja vrijednosti za iste [20].

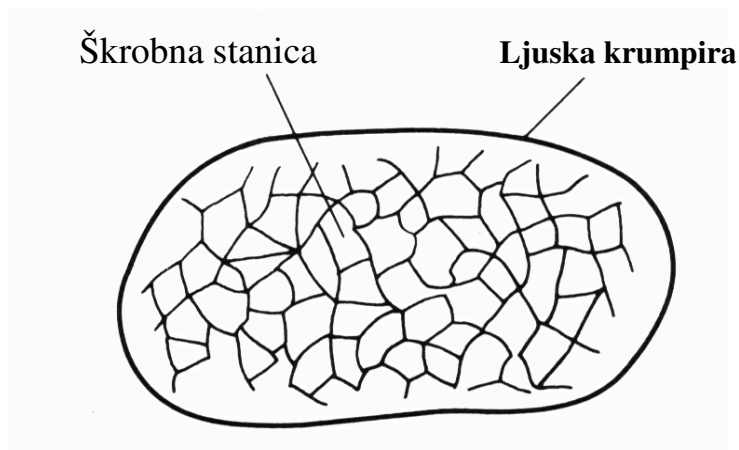
Tablica 5. Prosječan sastav bijelog krumpira [20]

Sastojci	Prosječna vrijednost (%)	Raspon (%)
Voda	77,5	63,2 – 86,9
Ukupne soli	2,25	1,31 – 3,68
Proteini	2,0	0,7 – 4,6
Masti	0,1	0,02 – 0,96
Ugljikohidrati (ukupni)	19,4	13,3 – 30,53
Sirova vlakna	0,6	0,17 – 3,48
Pepeo	1,0	0,44 – 1,9

Škrob tvori 65 – 80% suhe tvari krumpira i kalorijski je najznačajniji sastojak. Udio škroba, njegove fizikalne i kemijske osobine nisu presudne za kakvoću gotovog proizvoda, no uvelike utječu na samo vođenje procesa.

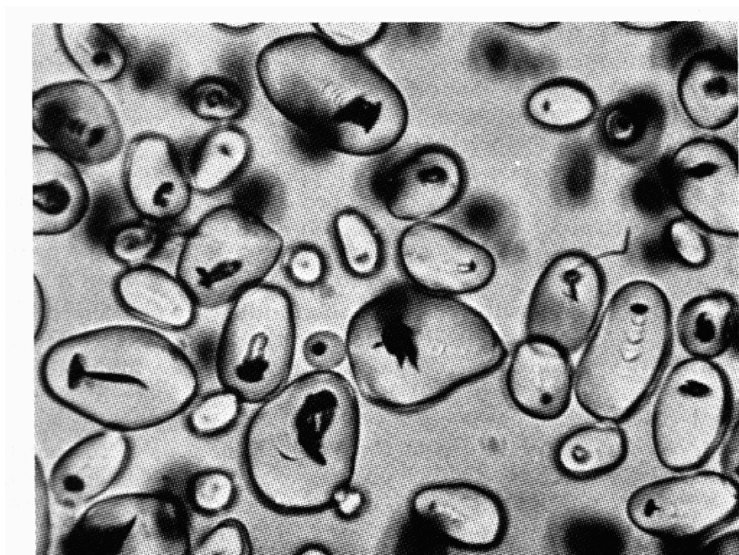
U sirovom krumpiru škrob se nalazi u mikro granulama različite veličine (**slika 4**). Granule krumpirovog škroba kao i kod žitarica imaju oblik elipse, a veličina im se kreće od 60 do 100

μm . Dakle, puno su veće nego što su granule škroba pšenice i drugih žitarica. Najveća nađena zrnca škroba ($170\ \mu\text{m}$) bila su kod krumpira koji je tretiran s biljnim hormonima rasta [20].



Slika 4. Shematski prikaz poprečnog presjeka gomolja krumpira [21]

Veličina i distribucija škrobnih zrnaca utječe na svojstva i kakvoću kuhanog krumpira, pri čemu svojstva krumpirovog škroba određuje veličina njegovih zrnaca (*slika 5*).



Slika 5. Škrobne granule Russet Burbank sorte krumpira (x310) [20]

Kao i kod škroba ostalih biljaka, tako i kod krumpira glavne komponente su amiloza i amilopektin koji se odnose 1:3. Amiloza je polimer α -1,4-glikozidnom vezom spojenih molekula glukoze (neznatno razgranalog lanca) čiji stupanj polimerizacije varira od 1000 do

5000 jedinica što ovisi o tipu krumpira i metodi mjerenja i pripreve uzoraka. Molekula amilopektina je razgranatog lanca gdje se ogranci u prosjeku nalaze na svakoj 20-toj jedinici glukoze. Smatra se kako je orijentacija molekula amiloze unutar škrobnih zrnaca odgovorna za kristaliničnu strukturu škrobnih granula.

Utvrđeno je kako je udio škroba u sirovom krumpiru usko povezan s atributima teksture i kakvoće krumpira. Kada temperatura krumpira tijekom kuhanja naraste iznad 50 °C voda prolazi kroz dijelove krumpira koji ne sadrže škrob u granule škroba koje počinju bubriti. Započinje proces želatinizacije u temperaturnom rasponu od 64 °C do 71 °C. U slučaju sorti krumpira koje imaju visok udio škroba stanice krumpira imaju tendenciju razdvajanja uslijed bubrenja i želatinizacije. Kod sorti krumpira koje imaju nizak sadržaj škroba tijekom kuhanja, stanice krumpira pokušavaju zadržati nativnu strukturu, tj. pokušavaju zadržati prvobitnu orijentaciju škrobnih granula. Posljedica je raskvašeni krumpir.

Sadržaj škroba kuhanog krumpira je niži nego što je to kod ne kuhanog. Tome je uzrok bubrenje škrobnih zrnaca i narušavanje strukture stanice, odnosno pucanja škrobne granule i curenja sadržaja van. Sve navedeno kao posljedicu ima gumastu strukturu kuhanog krumpira [20].

2.1.2.2. Proteini krumpirovog brašna

Oko 1/3 do 1/2 ukupnog dušika predstavlja udio proteina u krumpiru.

Krumpir sadrži protein globulin tzv. tuberin koji se izolira iz krumpira s 10% otopinom kuhinjske soli. Oko 1/2 sirovih proteina krumpira topljivo je u vodi, tek oko 1/2 tih topljivo je u neznatno kiselom mediju. Topljiva frakcija, protein albumin svrstava se u skupinu mukoproteina [20].

2.2. PROCESIRANJE HRANE

Procesiranje hrane podrazumijeva niz aktivnosti ili industrijskih operacija koje modificiraju svojstva sirovih namirnica (sirovina) u svrhu dobivanja proizvoda koji zadovoljavaju potrebe društva. Uz pomoć procesnih operacija, tj. procesa žele se proizvesti proizvodi koji će biti što bolje prihvaćeni na tržištu, ili imati bolja svojstva pri skladištenju i manipulaciji. U ranim fazama razvoja društva prirodni proizvodi (sirova hrana) koristili su se direktno ili s vrlo malim promjenama (modifikacijama). Ta jednostavna proizvodna shema mijenjala se je kako se je i društvo mijenjalo, odnosno evoluiralo. Danas, sirove namirnice koriste se vrlo malo u direktnoj prehrani kako bi se zadovoljile potrebe društva, već se podvrgavaju raznim fizikalnim i kemijskim transformacijama koje ih mijenjaju u proizvode s različitim svojstvima.

Na taj način, pored sirovih namirnica, postoji i cijela paleta proizvoda koji su dobiveni preradom istih tih sirovina, što uvelike povećava asortiman proizvoda koji se mogu naći na tržištu [22].

Operacije prerade hrane kao što su prženje, pečenje, kuhanje, blanširanje, pasterizacija i sterilizacija obuhvaćaju fizikalne, kemijske i biokemijske promjene koje značajno ovise o temperaturi. Sigurnost i kakvoća hrane ovisi o ispravno uporabljenom temperaturnom režimu tijekom prerade (procesiranja). U **tablici 6** navedeni su toplinski postupci na nesmrznutim namirnicama. Temperaturni raspon je širok, i kreće se od točke smrzavanja (oko $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ u većini namirnica) kod ohlađenje hrane, pa sve do $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ koja se javlja kod sterilizacije u uvjetima sniženog tiska. Kod pečenja, temperatura u pećnici dostiže i do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok temperatura u samoj namirnici tijekom pečenja (npr. kruha) je niža od temperature u pećnici zbog "hlađenja" uslijed isparavanja vode iz namirnice. Kod izmjenjivača topline (uparivača) s brišućom površinom, temperatura stjenke dostiže temperaturu i do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23]

Tablica 6. Toplinski procesi iznad točke smrzavanja [23]

Proces	Prenosioc topline	Temperatura prenosioca topline (°C)	Temperatura namirnice (°C)
Hlađenje	Zrak	0 (<0 za superhlađenje)	-1 do 5
Blanširanje	Voda	70 do 90	60 do 80
Pasterizacija	Voda/Para	80 do 100	70 do 90
Sterilizacija	Voda/Para	100 do 140	100 do 135
"UHT"	Izmjenjivač s brišucom površinom	160	130 do 150
Prženje	Ulje	165	100 do 120
Suho prženje	Zrak/Infracrveno zračenje	250	120 do 150
Pečenje	Zrak/Para/ Infracrveno zračenje	200 do 250	100 do 200

"UHT" = ultra high temperature

2.2.1. Prženje

Proces prženja (*eng. deep-fat frying*) može se definirati kao proces kuhanja i sušenja namirnice u dodiru sa vrućim uljem tijekom kojeg dolazi do istovremenog prijenosa topline i tvari [24].

Prženje je jedna od najstarijih i najčešće upotrebljivanih jediničnih operacija pripreme namirnica širom svijeta. Učinkovitiji je i brži postupak od pečenja u pećnici ili kuhanja u vreloj vodi. Prženjem u velikoj količini ulja sprječava se lijepljenje namirnice za posudu u kojoj se prži. Proces se sastoji od uranjanja namirnice u vruće ulje (150 °C do 200 °C) pri čemu se stvara hrskava korica koja zadržava sve sokove i arome, te se formira karakteristična tekstura gotovog proizvoda. Proizvod dobiven prženjem može se smatrati sterilnim jer primjenom visokih temperatura tijekom procesiranja mikroba aktivnost i broj mikroorganizama se znatno smanjuju [24, 25].

Tijekom prženja u namirnici se odvija niz različitih poželjnih i nepoželjnih kemijskih, fizikalnih, biokemijskih, nutritivnih i senzorskih promjena. U kemijske promjene ubrajaju se površinska piroliza, želatinizacija škroba, denaturacija proteina i razvoj tvari arome. Fizikalne promjene očituju se u smanjenju sadržaja vode, povišenju temperature namirnice i sadržaja ulja, nastanku i razvoju hrskave korice.

Sam proces prženja može se podijeliti u četiri faze koje karakterizira slijedeće [24, 26]:

1. POČETNO ZAGRIJAVANJE (*eng. Initial Heating*)
2. POVRŠINSKO VRENJE (*eng. Surface Boiling*)
3. PADAJUĆA BRZINA (*eng. Falling Rate*)
4. ZAVRŠNA TOČKA (*eng. Bubble End-Point*)

Prva faza prženja započinje uranjanjem namirnice u vruće ulje. Prijenos topline odvija se putem prirodne konvekcije s vrućeg ulja do površine namirnice pri čemu se površina zagrijava od početne temperature do temperature vrelišta vode, bez isparavanja vode. Daljnji prijenos topline odvija se kondukcijom od površine ka unutrašnjosti namirnice. Ova faza prženja traje svega nekoliko sekundi, a količina vode koja izađe iz namirnice je zanemarivo mala.

Vidljivo isparavanje vode označava početak druge faze prženja. Mehanizam prijenosa topline s ulja na površinu namirnice odvija se konvekcijom. To je posljedica značajne turbulencije oko namirnice koja se prži, uslijed izlaska vode iz prvo površinskih, a zatim sve dubljih slojeva namirnice preko njene površine u vidu mjehurića vodene pare. Tijekom ove faze počinje se stvarati korica (osušeno ili dehidrirano područje) na površini.

Treća faza je najdulja faza prženja tijekom koje veći dio vode ispari iz namirnice uslijed čega se temperatura unutrašnjosti (jezgre) namirnice povisi do točke vrenja vode. Pored toga odvija se želatinizacija škroba. Ova faza prženja vrlo je slična periodu padajuće brzine sušenja kod procesa dehidracije materijala. Korica koja se počinje stvarati tijekom druge faze prženja sada nastavlja rasti u pogledu debljine (dehidrirano se područje širi od površine ka unutrašnjosti namirnice). Kako se proces prženja nastavlja tako se izlazak vodene pare preko površine namirnice smanjuje što se očituje u smanjenju turbulencije ulja neposredno uz površinu. Opada prijenos topline sukladno padu koeficijenta toplinske provodljivosti nastale korice, čija se debljina i dalje povećava kako proces prženja odmiče.

Završna točka ili četvrta faza procesa prženja započinje onda kada se više ne može uočiti izlazak mjehurića vodene pare na površini namirnice. Završnu točku, vidljivi prestanak isparavanja vode, može uzrokovati nekoliko faktora:

- potpuno uklanjanje vode iz namirnice tijekom dovoljno dugog procesa prženja,
- smanjenje prijenosa topline na granici korica/sredina (jezgra),

kako proces prženja napreduje tako korica sve više raste u pogledu debljine, što također vrijedi i za završnu fazu procesa prženja, te na taj način smanjuje prijenos topline i tvari (vode).

2.2.1.1. Čimbenici koji utječu na proces prženja

Čimbenici koji utječu na proces prženja namirnica su temperatura medija za prženje (ulje), vrijeme trajanja procesa prženja i sam način prženja (šaržno ili kontinuirano). Kemijski sastav ulja za prženje, fizikalne i fizikalno-kemijske konstante, te prisutnost dodataka i kontaminanata također utječu na proces prženja [27].

Temperature kojima se podvrgava medij za prženje, odnosno jestivo ulje, vrlo su visoke i kreću se iznad točke vrelišta vode, od 150 °C do 200 °C. Najčešće, kao medij za prženje, koristi se rafinirano biljno ulje. Visoko kvalitetni prženi proizvodi zahtijevaju visoko kvalitetno ulje za prženje. Tijekom opetovane uporabe ulja za prženje ono prolazi određene faze degradacije pri čemu kakvoća ulja opada što uvelike utječe i na samu kakvoću gotovog proizvoda. Pored kakvoće narušena su i senzorska svojstva pržene namirnice. Za vrijeme procesa prženja ulje je izloženo djelovanju vode koja izlazi iz namirnice preko njene površine, kisiku iz atmosfere, visokoj temperaturi i kontaminaciji sastojcima namirnice. Vлага iz namirnice koja kontinuirano dospijeva u ulje tijekom procesa uzrokuje hidrolizu masti, a zajedno s povišenom temperaturom i kisikom iz atmosfere pospješuje oksidativne promjene. Tijekom prženja pod djelovanjem navedenih čimbenika dolazi do pojave polimerizacije ulja pri čemu nastaju gume i smole koje zaostaju na stjenkama posude za prženje. Osim na kemijska svojstva ulja za prženje, degradativne promjene utječu i na njegova fizikalno-kemijska i toplinska svojstva.

Vrijeme prženja ili vrijeme zadržavanja namirnice u posudi s vrućim uljem vrlo je važno i ono mora biti optimalno. Dovoljno dugo za razvoj poželjnih fizikalno-kemijskih i senzorskih svojstava i nedovoljno za početak degradativnih promjena. Značajne promjene na ulju za prženje uslijed degradacije nastaju između 24 i 36 sati neprekidnog prženja [25]

K. S. Miller, R. P. Singh i B. E. Farkas [28] su istraživali međusobni odnos viskoznosti i koeficijenta prijelaza topline ulja za prženje, te na koji način vrijeme degradacije ulja utječe na ta dva fizikalno-toplinska svojstva. Vrijeme degradacije koje su pratili u odnosu na svježje ulje bilo je 12, 24 i 36 sati. Utvrdili su da vrijeme prženja i temperatura značajno utječu na

viskoznost ulja ali ne i na koeficijent prijelaza topline. Viskoznost ulja nije bila značajno različita između svježeg i ulja nakon 12 sati prženja ili između 12 i 24 sata prženja, no značajna razlika u viskoznosti ulja uočena je između 24 i 36 sati prženja.

Još jedan važan čimbenik koji utječe na proces prženja je način prženja u smislu vođenja procesa u izotermnim uvjetima. Izotermni uvjeti prženja postižu se održavanjem male mase namirnice u odnosu na količinu ulja za prženje tijekom procesa. Ovi uvjeti su osigurani u slučaju pojedinačnog prženja. Neizotermni uvjeti uočeni su tijekom komercijalnog prženja, kada se veće količine namirnice prže istovremeno. U tom slučaju dolazi do značajnog pada temperature ulja nakon uranjanja namirnice u ulje. U slučaju neizoternog prženja, temperaturni gradijent unutar slojeva ulja za prženje utječe na vrijeme zadržavanja namirnice u ulju što dovodi u pitanje sve ranije navedene čimbenike [27].

2.2.1.2. Izmjena topline i tvari tijekom procesa prženja

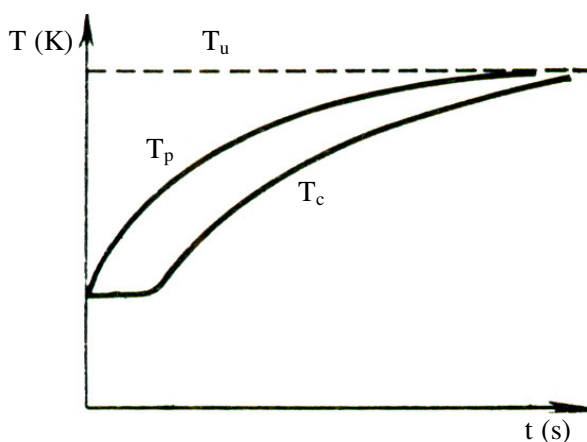
Uranjanjem namirnice u vruće ulje uslijed temperaturnog gradijenta između ulja i namirnice započinje izmjena topline koja uzrokuje prijenos topline i tvari i ostale fizikalno-kemijske promjene kako namirnice tako i medija za prženje. Izmjena topline odvija se pomoću dva mehanizma, konvekcijom i kondukcijom do najudaljenijih slojeva u unutrašnjosti namirnice. Oba mehanizma prijelaza topline odvijaju se u nestacionarnim uvjetima. Uslijed prijelaza topline dolazi do povišenja temperature namirnice od površine ka unutrašnjosti što uzrokuje zagrijavanje vode koja se nalazi u slobodnom stanju u namirnici. Toplina koja se dovodi troši se za zagrijavanje vode do temperature vrenja i njenog prelaska u stanje pare. Vodena para mehanizmom difuzije izlazi iz namirnice preko njene površine u okolno ulje sve dok sva slobodna voda ne napusti namirnicu. Dovedena se toplina troši na isparavanje vode, a temperatura namirnice ostaje približno ista nakon čega toplina koja se dovodi ponovno počinje povišivati temperaturu materijala koji se prži.

Kao posljedica gubitka vode počinje se stvarati korica (osušeno ili dehidrirano područje) na površini namirnice čija debljina raste kako proces prženja odmiče. Unutar namirnice nakon druge faze prženja mogu se definirati dva sloja: korica i jezgra. Dakle, onaj dio namirnice koji ne predstavlja koricu smanjuje se u pogledu debljine, a naziva se jezgra (*eng. core*). Koricu karakterizira temperatura viša nego je temperatura vrenja vode i zanemarivo mala količina vode u tom području, dok je temperatura u jezgri ispod temperature vrenja, a udio vode je na

početnoj razini. Granica između korice i sredine predstavlja pomični granični sloj koji se osim kod prženja namirnica pojavljuje i u nizu drugih procesa kao što su različiti tipovi sušenja, smrzavanje, otapanje, taljenje, i dr. Unutar svakog sloja odvija se simultani prijenos topline i tvari, kemijske, fizikalne i senzorske promjene. U pogledu senzorskih svojstava, korica osigurava većinu teksture, boje i arome po kojima je pržena hrana osobita. Zona jezgre uočena je kod proizvoda koji nisu tipa čipsa (cijeli proizvod predstavlja koricu). Sredina osigurava punoću mase, sočnost, i nutritivnu vrijednost, te doprinosi teksturi tijekom konzumacije [24, 29–32].

Dok voda izlazi iz namirnice, obrnuti proces odvija se s uljem. Vruće ulje koje služi kao medij za prženje ulazi u namirnicu tijekom procesa, a i za vrijeme perioda hlađenja nakon što je namirnica izvađena iz ulja. Mjehurići vodene pare koji izlaze iz namirnice uzrokuju određeni stupanj turbulencije slojeva ulja oko namirnice pri čemu se strujanje mijenja iz laminarnog u turbulentno. Samom pojavom mjehurića vodene pare i intenzivnim miješanjem slojeva ulja u dodiru s namirnicom pospješuje se prijelaz topline. Međutim, uslijed intenzivnog izlaska mjehurići vodene pare ne odvajaju se od donje površine dovoljno brzo već zaostaju i na taj način sprječavaju djelotvoran prijelaz topline između donje površine namirnice i okolnog ulja. Ova pojava je više ili manje izražena što ovisi o geometrijskom obliku namirnice. Ako namirnica pluta na površini ulja tada pjena koja se javlja na površini uslijed polimerizacije ulja, značajno mijenja odnos prijelaza topline s ulja na gornju površinu namirnice.

Izgled krivulja temperaturnog profila namirnice (T_p -temperatura površine i T_c -temperatura u centru) uronjene u medij konstantne temperature T_u (temperatura ulja) vidi se na *slici 5*.



Slika 5. Prikaz temperaturnog profila namirnice uronjene u medij konstantne temperature, T_u

Kako se namirnica zagrijava temperatura u bilo kojoj točki namirnice asimptotski se približava temperaturi medija u kojem se nalazi. Temperature u točkama bliže površini namirnice brže se mijenjaju u odnosu na točke koje su bliže centru. Razlika u brzini zagrijavanja pojedinih točaka se smanjuje kako proces odmiče s vremenom i teorijski postaje jednaka nuli za dovoljno dugi vremenski interval. Tijekom procesa prženja procesni parametri se mijenjaju, dakle prijelaz topline u procesu prženja je nestacionaran.

Nestacionarna izmjena topline može se podijeliti u dvije skupine:

- a) kada tijelo teži uspostavi toplinske ravnoteže,
- b) kada je temperatura tijela podvrgnuta periodičnoj promjeni.

Nestacionarna izmjena topline tijekom koje tijelo teži postizanju toplinske ravnoteže s okolinom svojstvena je za procese hlađenja ili zagrijavanja kada je tijelo uronjeno u medij određene temperature, što je svojstveno za proces prženja.

B. E. Farkas, R. P. Singh i T. R. Rumsey [24, 29] su mjerili temperaturu ploške od krumpira debljine 2,5 cm na udaljenosti od njegove površine 0,05 cm, 0,42 cm, 0,85 cm i 1,27 cm. Rezultati su pokazali da je temperatura unutar krumpira ograničena vrijednošću temperature vrenja prisutne tekuće faze (voda + otopljene tvari) koja je približno 100 °C. Iz prikaza rezultata vidljivo je da na udaljenosti 0,05 cm od površine ploške krumpira u početku procesa prženja temperatura raste do temperature vrenja tekuće faze nakon čega krumpir kratko vrijeme zadržava tu vrijednost. Temperatura zatim ponovno nastavlja rasti u onom trenutku kada je sva tekuća faza isparila iz tog područja približavajući se temperaturi ulja.

A. N. Califano i A. Calvelo [33] mjerili su temperaturu u centru cilindra od krumpira promjera 1,1 cm tijekom prženja na temperaturama ulja od 160 °C do 210 °C. Utvrdili su kako se, bez obzira na temperaturu ulja, temperatura u centru namirnice asimptotski približava vrijednosti od 103 °C koja odgovara vrijednosti temperature potrebne za stvaranje mjehurića vodene pare unutar krumpira. Autori pretpostavljaju kako pomični granični sloj predstavlja mjesto isparavanja vode, te da voda iz jezgre namirnice dolazi do pomičnog graničnog sloja gdje isparava i napušta namirnicu preko njene površine.

P. Ateba i G. S. Mittal [34] proučavajući prženje mesne okruglice promjera 4,7 cm došli su do spoznaje da temperatura u centru namirnice ovisi o temperaturi vrenja tekuće faze. Njihovi rezultati pokazuju da je temperatura na kraju prženja u centru mesne okruglice bila ispod 80 °C, a blizu površine preko 100 °C. Prženje je provedeno na temperaturi ulja od 159 ± 1 °C.

R. G. Moreira, J. E. Palau i X. Sun [35, 36] jedan od ciljeva njihova istraživanja tijekom prženja *tortilja* čipsa bio je i temperaturni profil uzorka debljine 2 mm prženog na 180 °C.

Rezultati istraživanja su pokazali da temperatura u centru čipsa za oko 10 – tak sekundi dostigne 100 °C, a u roku 30 do 40 sekundi dostigne temperaturu ulja u kojem se prži. Autori su također proučavali i gubitak vode tijekom prženja, te došli do spoznaje kako je brzina gubitka vode (isparavanja) velika tijekom prvih 15 sekundi prženja nakon čega teži konstantnoj vrijednosti kako prženje odmiče. Analizirajući rezultate koji se odnose na upijanje ulja autori su uočili da većina ulja uđe u namirnicu nakon prvih 15 sekundi prženja što odgovara vremenu u kojem veći dio vode napusti namirnicu.

Mehanizam prijenosa tvari u pogledu gubitka vode odvija se kako na vanjskoj površini namirnice tako i u unutrašnjosti namirnice i potpuno je razjašnjen što nije slučaj s mehanizmom upijanja ulja. U početku procesa prženja voda izlazi iz površini najbližih slojeva namirnice, uslijed čega dolazi do isušivanja namirnice od površine ka unutrašnjosti. To isušivanje uzrokuje pojavu gradijenta difuzije, dok prijelaz vode u paru u unutrašnjim slojevima stvara razliku u tlaku. Vodena para koja nastaje prolazi kroz slobodne prostore u namirnici i izlazi preko površine u okolno ulje. Odvajanje vodene pare od površine odvija se diskontinuirano preko malog broja krupnijih pora i većeg broja sitnijih pora. Kako se prženje nastavlja tako procesom odvajanja vode od površine dolazi do isušivanja mjesta na kojima se to događa, te dolazi do prijanjanja ulja na površinu i ulaska ulja u namirnicu kroz pore kroz koje je voda izašla iz namirnice. Dio ulja ulazi u namirnicu i nakon vađenja namirnice iz ulja uslijed kondenzacije vodene pare koja je zaostala u namirnici i koja stvara podtlak (vakuum), te usisava ulje u unutrašnjost [37, 38]. Daljnja istraživanja mehanizama upijanja ulja pokazala su kako veći dio ulja ulazi u namirnicu tijekom perioda hlađenja u odnosu na količinu koja uđe za vrijeme prženja. Rezultati pokazuju da se ti odnosi kreću oko vrijednosti od 20% konačnog udjela ulja, koje uđe u namirnicu tijekom prvih 5 sekundi prženja i ostaje nepromijenjeno do kraja procesa dok se 80% zadržava na površini. Za vrijeme perioda hlađenja u namirnicu uđe oko 64% ulja, dok svega 36% zaostaje na površini namirnice [39, 40]. Budući da mehanizmi upijanja ulja nisu u potpunosti razjašnjeni, postoje oprečna mišljenja u pogledu gdje i kada se odvija upijanje ulja. Jedan dio istraživača smatra da je upijanje ulja isključivo površinski fenomen koji se odvija nakon što se namirnica izvadi iz ulja. Kolika količina ulja će ući u namirnicu ovisi o uspostavi ravnoteže između prijanjanja ulja na površinu i njegovog cijedenja s površine tijekom perioda hlađenja [41, 42].

Sam mehanizam upijanja ulja ne utječe na konačni udio ulja u namirnici, no brzina uklanjanja vode i način uklanjanja vode, temperatura vođenja procesa prženja i vrijeme zadržavanja u ulju, debljina i veličina uzorka namirnice, početni udio vlage, poroznost materijala, te priroda površine uvelike utječu na gubitak vlage i upijanje ulja tijekom prženja. Gubitak vode i

upijanje ulja intenzivniji su na višim temperaturama i u slučaju uzoraka manje debljine [43]. Ukoliko se namirnici ukloni voda prije prženja sušenjem toplim zrakom konačni udio ulja biti će znatno smanjen i jednoliko raspoređen u odnosu na namirnicu koja ima viši početni udio vode [44, 45].

Poroznost namirnice tijekom prženja se povećava i uzrokuje povećanje upijanja ulja. Međutim, kontinuirano povećanje upijanja ulja smanjuje poroznost, te odnos upijanja ulja i poroznosti materijala nije u potpunosti jasan [46, 47]. Poroznost krumpira raste s porastom temperature i debljinom uzorka i veća je u slučaju prženja u hidrogeniranom ulju [48].

Za vrijeme procesa prženja na površini namirnice uslijed prijenosa topline i tvari stvara se hrskava korica čija se boja kontinuirano mijenja kako proces odmiče. Promjena boje korice rezultat je tzv. *Milard-ovih* reakcija koje ovise o udjelu reduciranog šećera u namirnici, temperaturi prženja i vremenu zadržavanja u ulju. Nakupljanje reduciranog šećera uzrokuje tamnu boju. Kinetiku boje korice opisuje jednadžba prvog reda [49, 50].

2.2.2. Pečenje

Pečenje je proces u kojem se tijesto pod utjecajem topline pretvara u gotov proizvod. Tijekom pečenja dolazi do fizikalnih, kemijskih i biokemijskih promjena u tijestu. Temperatura pečenja ovisi o tipu brašna i vrsti proizvoda. Kolači sa povećanim udjelom šećera peku se na temperaturi od 180 do 200 °C, lepinje (somuni) na temperaturi od 400 do 450 °C, slobodno pečeni kruh mase 1000 g na temperaturi od 220 do 250 °C, razna peciva na temperaturi od 230 °C, dok crna brašna zahtijevaju nižu temperaturu pečenja od bijelih brašna [51].

Na početku procesa pečenja uslijed djelovanja topline, na površini tijesta stvara se pokorica koja je iste boje kao i tijesto, ali bez sjaja. Ona tijekom pečenja dobiva sve tamniju i rumeniju boju i pretvara se u koru. Pod korom se tijekom pečenja stvara suha sredina postojane strukture. Kako proces pečenja odmiče tako debljina nastale kore raste na račun smanjenja centralnog dijela tijesta koji je sjajan i ljepljiv.

Promjena temperature za vrijeme pečenja nije ista u svim dijelovima tijesta. Razlika između temperature kore i sredine posljedica je sporog premještanja vlage iz sredine ka površini i njenog isparavanja. Naime, vlaga s površine tijesta koja je nastala kondenzacijom uslijed razlike u temperaturi tijesta koje se peče i unutrašnjosti peći, vrlo brzo isparava i na površini se uspostavlja ravnotežna vlažnost koja ovisi o relativnoj vlažnosti zraka i temperaturi u

prostoru za pečenje. Nedostatak vlage na površini tijesta koja isparava na 100 °C uvjetuje i povišenje temperature i stvaranje pokorice. Brzina stvaranja kore i njenog zadebljanja ovisi o relativnoj vlažnosti zraka u pećnici, te ukoliko je vlažnost veća kora se sporije formira i zadebljala je [51].

Vlaga u unutrašnjosti tijesta se, međutim, vrlo sporo premješta, pa se proces isparavanja odvija u samoj unutrašnjosti tijesta. Nastala vodena para izlazi kroz pore na kori i to sa sloja koji se nalazi neposredno ispod kore. S obzirom na to da voda isparava na 100°C, a da tijekom pečenja zona isparavanja postaje sve deblja i pomiče se ka sredini tijesta, ni temperatura neće prijeći 100 °C. Naime, vodena para koja prolazi kroz pore sredine nailazi na još nezagrijane slojeve, pa se zbog toga kondenzira i tako ponovno povećava vlagu sredine [51].

S obzirom na sastav tijesta u prostor za pečenje se uvodi, ili ne uvodi para. Ako u prostoru za pečenje nastaje dovoljno pare od isparavanja vode iz tijesta koja zasićuje vrući zrak u prostoru peći na relativnu vlažnost 60 do 70 % nije potrebno dodavati paru jer se dio pare iz prostora peći kondenzira na gornjoj površini oblikovanog tijesta u početku pečenja, olakšava isparavanje vode iz unutrašnjih slojeva i sprječava naglo pečenje površine proizvoda. Ukoliko u pećnici nema dovoljno vodene pare, na površini tijesta se formira kora koja onemogućuje daljnje širenje tijesta, te se uslijed naknadno nastalih plinova pojavljuju pukotine na kori. Pri dovoljnom vlaženju u pećnici dobiju se proizvodi rumene boje kore sa izraženim sjajem.

Kad se na površini tijesta postigne ravnotežna vlažnost, temperatura površine naglo naraste sve do 180 C. Već kod temperature površine od 120 do 130 °C dolazi do karamelizacije monosaharida, disaharida, topivih dekstrina i nastajanja karamela. Također dolazi do reakcije monosaharida i aminokiselina, te stvaranju melanoidina koji daju kori boju. Istovremeno se stvaranjem boje kore u kori razvijaju aromatične tvari koje djelomično isparavaju tijekom pečenja, a djelomično difundiraju prema sredini.

A. Mondal i A. K. Datta [52] su skupljajući podatke o pečenju kruha unazad desetak godina došli i do rezultata istraživanja nastajanja kore kruha tijekom pečenja. Zaključili su da s obzirom na sastav tijesta, dolazi do složenih fizikalno-kemijskih promjena, te nastaju proizvodi karakterističnog vanjskog izgleda, strukture, mirisa i okusa. Formiranje kore i nastanak rumeno-smeđe boje primarno doprinosi stvaranju arome kruha. Stvaranje rumeno-smeđe boje najvećim dijelom je posljedica *Millard-ovih* reakcija posmeđivanja i nešto manje karamelizacije. Posmeđivanje kore odvija se na temperaturama većim od 110 °C i pokazuje eksperimentalnu korelaciju s gubitkom mase tijekom pečenja i s temperaturom pećnice.

Fizikalne, kemijske i biokemijske promjene u tijestu tijekom pečenja očituju se kao prestanak djelovanja mikroorganizama (kvasaca i bakterija mliječno-kiselinskog vrenja), inaktivacija enzima, želatinizacija škroba, denaturacija proteina, isparavanje lako hlapivih tvari, alkohola i vode, karamelizacija šećera, stvaranje tvari arome. Na temperaturi od 45 °C dolazi do aktivacije proteolitičkih enzima koji uzrokuju denaturaciju proteina što dovodi do oslobađanja vode i njenog sudjelovanja u drugim reakcijama unutar samog tijesta, te mekšanja tijesta.

Pšenični proteini glijadin i glutenin, koji su držali strukturu tijesta i koji su postigli maksimum bubrenja na 30 °C, počinju se denaturirati na oko 55 °C kada dolazi do otpuštanja vode upijene tijekom bubrenja i njihovog očvršćivanja. S daljnjim povećanjem temperature pojačava se i bubrenje škroba koji najintenzivnije bubri na 40 – 60 °C. Kao posljedica bubrenja povisuje se osmotski tlak unutar škrobnih zrnaca, te se upijanje vode još povećava, što dovodi do pucanja amilopektinske ljuske i razgradnje tj. želatinizacije škroba. Međutim, za potpunu želatinizaciju škrob u tijestu nema dovoljno vlage, pa ovako djelomično želatiniziran veže vodu koju su otpustili proteini. Amilolitički enzimi α i β – amilaza povećanjem temperature povećavaju svoju aktivnost i dolazi do brže razgradnje škroba na dekstrine i maltozu.

Proces želatinizacije škroba i denaturacije proteina mijenja fizikalna svojstva tijesta na način da učvršćuju poroznu strukturu sredine.

Povišenjem temperature oblikovanog tijesta odvija se dehidracija glutena i škroba brašna, toplinski procesi razgradnje dijela proteina i škroba brašna, šećera i tvari mlijeka u prahu u pravcu nastajanja tvari arome i boje, a u oblikovanom tijestu zadržava se sve manje vode i u tekućoj fazi ostaju šećer, dok se masti maksimalno šire, te se jedan dio kemijskim vezama veže za škrob a dio se raspoređuje oko isušenog glutena i škroba. Masti ne mijenjaju svoja kemijska svojstva, samo pod utjecajem topline povećavaju svoj volumen i bolje se raspoređuju unutar strukture proizvoda.

Kada se škrob grije u suvišku vode granule škroba lagano bubre i njihov volumen se povećava. Proces bubrenja je reverzibilan i neće doći do nikakvih drugih promjena ukoliko je temperatura niža od temperature želatinizacije. Ako se temperatura poveća iznad temperature želatinizacije doći će do ireverzibilnih promjena granula škroba. Stupanj bubrenja i želatinizacija škroba ovisi o količini prisutne vode, a naročito je visok pri temperaturi od 54 °C. Za potpunu želatinizaciju škroba potrebna je trostruko veća količina vode, koje u tijestu nema, pa se stoga želatinizacija provodi djelomično i završava na temperaturi od 80 °C.

Promjene prilikom pečenja tijesta koje u svom sastavu sadržava biljnu mast, amonij-hidrogen –karbonat i natrij-hidrogen-karbonat, jaja, mlijeko u prahu, i sl. počinju kada temperatura oblikovanog tijesta dostigne 40 °C sušenjem glutena i bubrenjem škroba iznad 60 °C.

Na temperaturi od 60 °C razlaže se amonij-hidrogen-karbonat na plinove (NH₃, CO₂, H₂O) koji utječu na formiranje visine oblikovanog tijesta, a tijesto dobiva meku, spužvastu strukturu i veći volumen.

Na temperaturi od 80 do 90 °C razlaže se natrij-hidrogen-karbonat u plinove (H₂O, CO₂) koji utječu na širenje (dizanje) tijesta.

2.2.2.1. Izmjena topline i tvari tijekom procesa pečenja

Unošenjem sirovog tijesta u pećnicu, bez obzira da li se radi o kvasnom (dizanom) ili beskvasnom (ne dizanom) tijestu uslijed temperaturnog gradijenta između tijesta i vrućeg zraka u pećnici započinje izmjena topline koja uzrokuje prijenos tvari i ostale fizikalne, kemijske i biokemijske promjene unutar tijesta.

Izmjena topline unutar pećnice odvija se na više načina. Prijenos topline kondukcijom odvija se između kontaktne površine na kojoj se nalazi tijesto i tijesta, te kroz slojeve unutar namirnice. Slobodnom konvekcijom odvija se prijenos topline sa vrućeg zraka unutar pećnice na površinu namirnice ukoliko nema strujanja prenosioca topline (zraka) unutar pećnice. Ukoliko je pećnica konstrukcijske izvedbe takva da postoji strujanje vrućeg zraka tijekom procesa pečenja, u tom slučaju mehanizam prijenosa topline između prenosioca topline i namirnice odvija se prinudnom konvekcijom. Prijenos topline isijavanjem odvija se sa stjenki pećnice do površine namirnice. S obzirom na konstrukcijsku izvedbu pećnice, u ukupno prenesenoj toplini udio topline koji se prenese u odnosu na mehanizam prijenosa topline varira.

B. Šeruga, S. Budžaki i Ž. Ugarčić-Hardi [53] su dali podatke o udjelu pojedinog načina prijenosa topline u ukupno prenesenoj količini topline tijekom pečenja tijesta mlinaca. U slučaju šaržnog pečenja tijesta mlinaca, s obzirom na izvedbu pećnice, najveći udio u prijenosu topline ima prijenos topline vođenjem (kondukcijom) i sudjeluje u ukupnom prijenosu topline sa 96,09 %, prijenos topline konvekcijom sa 3,91 %, dok se prijenos topline isijavanjem može zanemariti.

T. R. Gupta [54] je za razliku od gore navedenih autora dao podatke o udjelu pojedinog načina prijenosa topline u ukupno prenesenoj količini topline tijekom kontinuiranog pečenja beskvasnog kruha (*chapati-ja*) u pećnici. Kombinirani doprinos u ukupno prenesenoj količini topline tijekom pečenja veći dio pripisuje prijenosu isijavanjem (24,9%), a jedan vrlo mali dio slobodnoj konvekciji (8,24%), dok je i dalje najveći dio topline prenesen vođenjem ili kondukcijom (66,73%).

Proces pečenja može se podijeliti u dva perioda [55–57]:

1. "ZAGRIJAVANJE" (*eng. "heating up"*)
2. "KORICA I SREDINA" (*eng. "crust and crumb"*)

Prijelaz iz prvog perioda pečenja u drugi lako se može uočiti analizom krivulja pečenja. Krivulje pečenja obuhvaćaju praćenje temperature unutar uzorka, brzine sušenja ili gubitka vode i širenja (ekspanzije) volumena tijesta [55].

Prvi period pečenja ("*heating up*") karakterizira progresivno stvaranje unutrašnje strukture tijesta i veliko širenje volumena, što je posljedica prijenosa topline i gubitka vode. Prijenos vodene pare isparavanjem blizu površine i kondenzacija unutar sredine tijesta pridonosi prijenosu topline tijekom pečenja..

Drugi period pečenja ("*crust and crumb*") karakterizira nastajanje površinskog suhog sloja (kore) i neznatnog skupljanja tijesta kao posljedice opadanja brzine prijenosa topline od površine prema sredini i opadanja brzine gubitka vode. Tijekom ovog perioda pečenja kora se ponaša kao porozna barijera prijenosu topline i vode uz značajan pad temperature i tlaka, za razliku od sredine koja ima jednaku temperaturu unutar cijelog volumena, jednak udio vode i ukupni tlak plinovite faze.

K. Thorvaldsson i C. Skjöldebrand [58] su proučavali prijenos topline i mase tijekom pečenja kruha. Udio vode mjerili su u centru vekne kruha, i na još nekoliko mjesta u vekni i to optičkim vlaknima NIR instrumentom (*eng. near infrared reflection fiber optic probe*). Također su na istim pozicijama mjerili i temperaturu tijekom pečenja. Rezultati su pokazali da se do 70 ± 5 °C, kada dolazi do strukturnih promjena, udio vode u centru vekne vrlo malo mijenja. Nakon postizanja navedene temperature autori su ustanovili da udio vode u centru tijesta raste zbog transporta vodene pare iz toplijih područja vekne kruha.. Voda unutar tijesta koje se peče kreće se u dva smjera, i to prema površini gdje su temperature više i gdje se odvija isparavanje, te prema centru gdje su temperature niže i gdje se odvija kondenzacija da

bi se smanjila razlika u tlaku. Autori su posebno naglasili da se voda kreće prema hladnijem području, kada se govori o transportu vode prema unutrašnjosti vekne kruha, a ne prema njenom geometrijskom centru.

K. Thorvaldsson i H. Janestad [59] proučavali su difuziju vode i vodene pare. Rezultati su pokazali da udio vode u centru polako raste s obzirom na tijek pečenja, te da u tom periodu temperatura u sredini vekne kruha ostaje nepromijenjena. Voda preko površine tijesta izlazi van u pećnicu sve dok sva ne ispari i na taj način nastane suha zona odnosno korica koja polako postaje sve deblja. Kada je formirana korica i kada se smanjila brzina gubitka vode preko površine tijesta, voda iz centra počinje se kretati prema površini. Temperatura koja odgovara gore navedenim promjenama je temperatura isparavanja vode (oko 100 °C) koju tijesto zadržava sve dok udio vode u sredini ne padne na oko 10 %. Tada će temperatura ponovno početi rasti i asimptotski se približavati temperaturi okolnog zraka u pećnici.

Beskrvasna tijesta ne sadrže kvasac te se ekspanzija beskrvasnih tijesta (povećanje volumena) povezuje isključivo s isparavanjem vode. Kada temperatura u sredini tijesta dostigne 70 - 90 °C ekspanzija se zaustavlja bez obzira što se isparavanje vode i dalje odvija. Ova pojava može se objasniti promjenama koje se događaju uslijed biokemijskih i koloidnih procesa koje dovode do stvaranja različitih produkata i promjene volumena u razgradnji šećera, stvaranju plinova i aktivaciji proteolitičkih enzima koji razgrađuju proteine i time dovode do omekšavanja tijesta. Ovi enzimi su aktivni do temperature od 45 °C, kad počinje njihova denaturacija. Drugi razlog je omekšavanje strukture tijesta što je direktna posljedica želatinizacija škroba [55, 60].

U. Wählby i C. Skjöldebrand [61] su NIR optičkim vlaknom mjerili promjenu udjela vode unutar uzorka svinjskog mesa i peciva tijekom zagrijavanja. Dobivene rezultate usporedili su s rezultatima dobivenim mjerenjem na vlažnoj poroznoj cigli koja im je služila kao model hrane. Rezultati kod peciva pokazali su da se udio vode blizu površine smanjuje gotovo trenutno i nastavlja tako cijelo vrijeme zagrijavanja u skladu s padajućom brzinom gubitka vode kod sušenja. U centru peciva udio vode na početku pada da bi se kasnije izjednačio. Autori kao glavnu razliku između modela hrane i peciva naglašavaju razliku u temperaturi do koje se zagrijava materijal i koja se ne mijenja tijekom "isušivanja" materijala, da bi nakon toga ponovno temperatura rasla i asimptotski približavala vrijednosti ogrjevnog medija u pećnici. Kod peciva taj temperaturni "plato" je na oko 100 °C a kod modela hrane na oko 75 °C.

2.3. TOPLINSKA SVOJSTVA HRANE

U osnovna toplinska svojstva hrane ubrajaju se toplinska vodljivost, specifični toplinski kapacitet i temperaturna vodljivost. Pojedinačno svako od navedenih svojstava uvelike utječe na toplinske procese, pa tako i na proces prženja i pečenja. Toplinska vodljivost je ključno svojstvo u određivanju prijenosa topline kondukcijom. Specifična topline važan je parametar u analizi bilanci topline i tvari. Omjer toplinske vodljivosti i umnoška specifične topline i gustoće materijala predstavlja temperaturnu vodljivost bez koje se ne može napraviti analiza prijenosa topline u slučaju nestacionarnih uvjeta prijenosa [7].

Kako su toplinska svojstva, između ostalog funkcija i kemijskog sastava namirnica, tako se mnoge jednačbe za izračunavanje temelje na sastavu namirnica. One uključuju toplinska svojstva pojedinih sastojaka namirnica u ovisnosti o temperaturi, i to onih najzastupljenijih kao što su: proteini, masti, ugljikohidrati, pepeo, i jedan od najvažnijih, voda. Te jednačbe za izračunavanje toplinskih svojstava predstavljaju brži put ka vrijednostima toplinskih svojstava namirnica u odnosu na eksperimentalna mjerenja [62].

Da li će toplinska svojstva biti određena preko jednačbi ovisnosti toplinskog svojstva o jednoj ili više varijabli ili uporabom eksperimentalnih metoda mjerenja, ovisiti će o temperaturnom intervalu, te o zahtjevima postavljenim za točnost i brzinu određivanja.

Eksperimentalne metode mjerenja toplinskih svojstava namirnica temelje se na standardnim metodama određivanja toplinskih svojstava različitih materijala. Zbog nepostojanja standardnih metoda određivanja toplinskih svojstava namirnica, već postojeće modificiraju se u tu svrhu s posebnom pažnjom na prirodu same namirnice, promjene tijekom njena procesiranja i temperaturni raspon.

2.3.1. Koeficijent toplinske vodljivosti

Koeficijent toplinske vodljivosti, k (W/m K) toplinsko je svojstvo namirnice i predstavlja njenu sposobnost provođenja topline [63–66]. U općem slučaju ovisi o temperaturi, tlaku i prirodi promatrane tvari (vrsti i strukturi materijala, njegovoj gustoći i vlažnosti).

Metode koje se koriste za mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti temelje se na mjerenju gustoće toplinskog toka i temperaturnog gradijenta na mjernom uzorku. Na temelju ta dva podatka određena je vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti

$$k = \left| \frac{q}{\text{Grad}T} \right| \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{mK}} \right] \quad (1)$$

odakle potječe i fizikalno svojstvo koeficijenta toplinske vodljivosti. Koeficijent toplinske vodljivosti je numerički jednak količini topline koja prođe kroz jediničnu izotermnu plohu u jedinici vremena, uz jedinični temperaturni gradijent. Važno je naglasiti dominantni utjecaj temperature na koeficijent toplinske vodljivosti. Zbog praktične uporabe za mnoge materijale koristi se linearan odnos k o temperaturi:

$$k = k_0(1 + b(T - T_0)) \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{mK}} \right] \quad (2)$$

gdje je:

k_0 koeficijent toplinske vodljivosti pri temperaturi T_0 , [W/m K]

b konstanta koja se za pojedine materijale određuje eksperimentalno

Metali se ubrajaju u najbolje vodiče topline zahvaljujući slobodnim elektronima. Gibanje slobodnih elektrona izjednačava temperature u svim točkama grijanog ili hlađenog metala, jer se gibaju iz područja niže u područja više temperature i obrnuto. Rasipanje elektrona se povećava ako temperatura metala raste, pa kod čistih metala koeficijent toplinske vodljivosti opada s porastom temperature. Također k opada legiranjem metala. Taj se fenomen tumači porastom strukturne nehomogenosti, što uzrokuje rasipanje slobodnih elektrona.

Koeficijent toplinske vodljivosti nemetala manji je nego kod metala i obično raste s porastom temperature. Materijali velike gustoće redovito imaju visoki koeficijent toplinske vodljivosti,

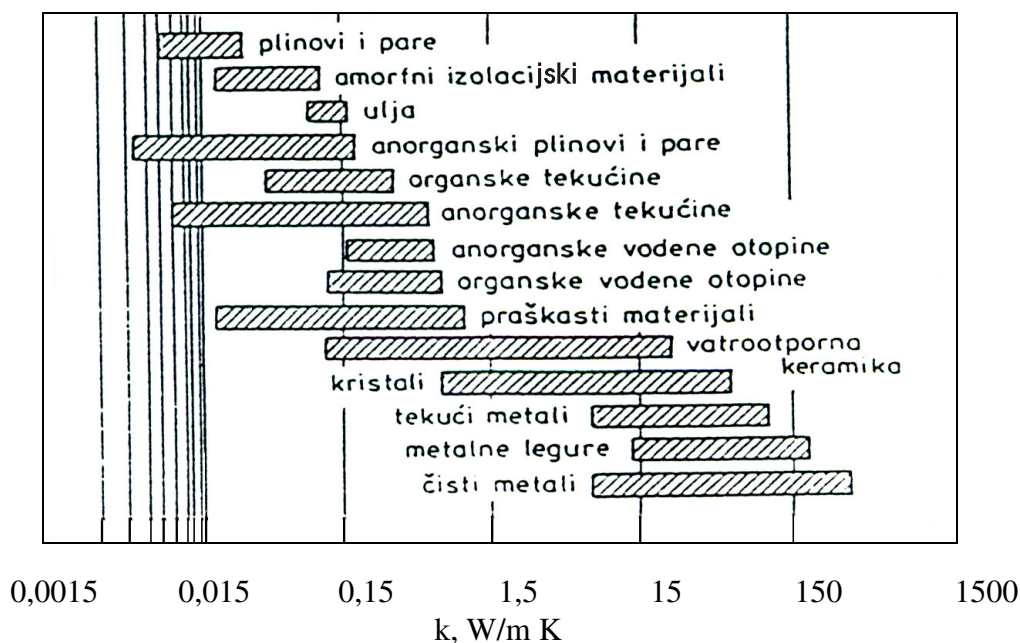
koji se mijenja ovisno o strukturi materijala, poroznosti i sadržaju vode. Vlažni materijali imaju veći koeficijent toplinske vodljivosti od istog s manjim sadržajem vode.

Kod kapljevina s povećanjem temperature k opada jer se smanjuje gustoća, a s povećanjem tlaka k raste izuzev kod vode kojoj k s porastom temperature raste. Za plinove je karakteristično da s porastom temperature koeficijent toplinske vodljivosti raste kao i s porastom tlaka.

U slučaju namirnica osim o temperaturi k ovisi i o sastavu, odnosno udjelu pojedinih sastojaka kao što su: proteini, masti, ugljikohidrati, pepeo, i jedan od najvažnijih, voda.

Voda (i led) ima koeficijent toplinske vodljivosti značajnije veću od ostalih sastojaka hrane (proteini, masti, ugljikohidrati, pepeo) te zbog toga voda ima najveći utjecaj na ukupni koeficijent toplinske vodljivosti hrane. Kako led ima čak i do 4 puta veći k od vode tako kod smrznutih namirnica k ne ovisi toliko o temperaturi koliko o udjelu vode. S druge strane zrak ima vrlo mali koeficijent toplinske vodljivosti i kod poroznih namirnica značajno utječe na ukupni k , tj. porozne namirnice su vrlo slabi vodiči topline.

Vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti za različite materijale prikazane su na *slici 7*.



Slika 7. Red veličina vrijednosti k za različite materijale [63]

Eksperimentalne metode mjerenja koeficijenta toplinske vodljivosti mogu se podijeliti u dvije skupine:

a) stacionarne metode kod kojih je $\frac{dQ}{d\tau} = konst.$, i

b) nestacionarne metode kod kojih je $\frac{dQ}{d\tau} = f(t)$.

Kod stacionarnih metoda uzorak je smješten između izvora topline i toplinskog spremnika, a toplinski tok može biti: longitudinalan i radijalan. Metoda paralelnih ploča je reprezentativna stacionarna metoda za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti. Uređaj se sastoji od dvije ploče međusobno udaljene, za Δs , gdje se smješteni uzorak nalazi između izvora topline i toplinskog spremnika (ΔT), a toplinski tok ima longitudinalni smjer. Uzorak određene debljine smješta se između dvije ploče koje se stavljaju na određenu udaljenost (debljinu uzorka), dok višak uzorka izlazi u prostor sa strane. Metoda sa longitudinalnim toplinskim tokom se najviše koristi za mjerenje toplinske vodljivosti slabih vodiča topline. Najpogodnija je za suhe homogene uzorke koji su u obliku ploče. Neke vrste namirnica nije moguće mjeriti ovom metodom upravo zbog nemogućnosti postizanja odgovarajućeg oblika namirnice. Metoda sa radijalnim toplinskim tokom koristi se za rastresite, praškaste ili granulirane materijale. Stacionarne metode mjerenja vremenski duže traju u usporedbi s nestacionarnim metodama čak i do nekoliko sati što i predstavlja jednu od negativnosti same metode. Dugotrajnim izlaganjem bioloških materijala (hrane) visokim temperaturama dovodi do fizikalno kemijskih promjena namirnice, što unosi značajnu pogrešku pri određivanju k . Tijekom određivanja, pored degradativnih promjena može nastupiti i migracija vode iz uzorka na površinu namirnice, što također unosi pogrešku u mjerenje. Prilikom mjerenja treba posebno voditi računa i o prilijevanju uzorka na grijanu i hlađenu ploču, tj. paziti da su obje plohe sa što je moguće manje neravnina. To se može riješiti premazivanjem ploča silikonskim uljem ili tretiranjem ploča brusnim papirom. Ukoliko se ploče premazuju silikonskim uljem sam uzorak potrebno je zaštititi kako ne bi došlo do upijanja istog od strane uzorka. Još jedan problem koji se javlja kod određivanja k metodom paralelnih ploča su radijalni gubici topline tijekom mjerenja koji se optimalno rješava upotrebom odgovarajućih izolacijskih materijala. S obzirom na sve navedeno stacionarne metode pogodnije su za mjerenje ne bioloških materijala ili hrane koja nije termolabilna. Bez obzira na činjenicu kako metoda paralelnih ploča nije najpogodnija za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti ona se uvelike koristila dugi niz godina, pa i danas. U odnosu na druge metode određivanja k ona je uvelike

pristupačnija jer je cjenovno dostupnija i ne zahtjeva visoko sofisticiranu opremu za bilježenje temperature i obradu eksperimentalnih podataka.

Stacionarnom metodom paralelnih ploča određivan je koeficijent toplinske vodljivosti, k , tijesta mlinaca [67], mlijeka [68], silaže [69] i drugih organskih i anorganskih materijala.

T. R. Gupta [70] određivao je koeficijent toplinske vodljivosti indijskog beskvasnog kruha (chapati) sirovog i u različitim fazama pečenja. Određivanje je proveo stacionarnom metodom paralelnih ploča, te na osnovi eksperimentalnih podataka predložio jednadžbe za izračunavanje k u ovisnosti o temperaturi i vlažnosti.

F. A. Kulacki, S. C. Kennedy [71] objavili su rezultate koeficijenta toplinske vodljivosti standardnih tijesta AACC i HS formule. Mjerenja su proveli stacionarnom metodom paralelnih ploča. Porast vrijednosti k s temperaturom do 60 °C autori objašnjavaju porastom vrijednosti k za vodu u tom intervalu, dok pad vrijednosti nakon 60 °C objašnjavaju fizikalno-kemijskim promjenama na tijestu uslijed povišene temperature ali ne navode konkretno o kojim promjenama je riječ.

J. Willix, S.J. Lovatt i N. D. Amos [72] metodom paralelnih ploča određivali su koeficijent toplinske vodljivosti na 27 uzoraka hrane (na različitim vrstama mesa, masnoća, riba, maslaca, sireva, sladoleda, jabuka). Određivanje su proveli u temperaturnom rasponu od – 40 °C do + 40°C. Dobiveni rezultati dobro se slažu s literaturnim podacima, a aproksimirali su ih s tri jednadžbe s obzirom na ovisnost k vode i leda o temperaturi.

O. D. Baik, M. Marcotte, S. S. Sablani, F. Castaigne [1] u svom radu dali su pregled metoda za određivanje toplinskih svojstava pekarskih proizvoda, matematičkih modela i objavljenih literaturnih vrijednosti za različite pekarske proizvode i sirova tijesta. Jedna od metoda je i metoda paralelnih ploča kao tipična stacionarna metoda za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti. Kao negativnost metode ističu migraciju vode iz uzorka tijekom dugotrajnog izlaganja uzorka povišenoj temperaturi.

Kod nestacionarnih metoda uobičajen je postupak primjene stacionarnog toplinskog toka kroz uzorak, a mjeri se porast temperature jedne ili više točaka u uzorku ili na površini uzorka kao rezultat primijenjenog toplinskog toka.

Nestacionarne metode su prikladnije za provedbu jer zahtijevaju kraći vremenski period za određivanje i daju preciznije rezultate. Od nestacionarnih metoda za određivanje toplinske vodljivosti namirnica najviše se koristi metoda s pravocrtnim izvorom topline. Metoda je jednostavna, brza i provodi se na maloj količini uzorka što ju čini prikladnom za rutinska

određivanja u industriji, pogotovo ukoliko su mjerenja automatizirana tako da i tehničko osoblje može provoditi mjerenje.

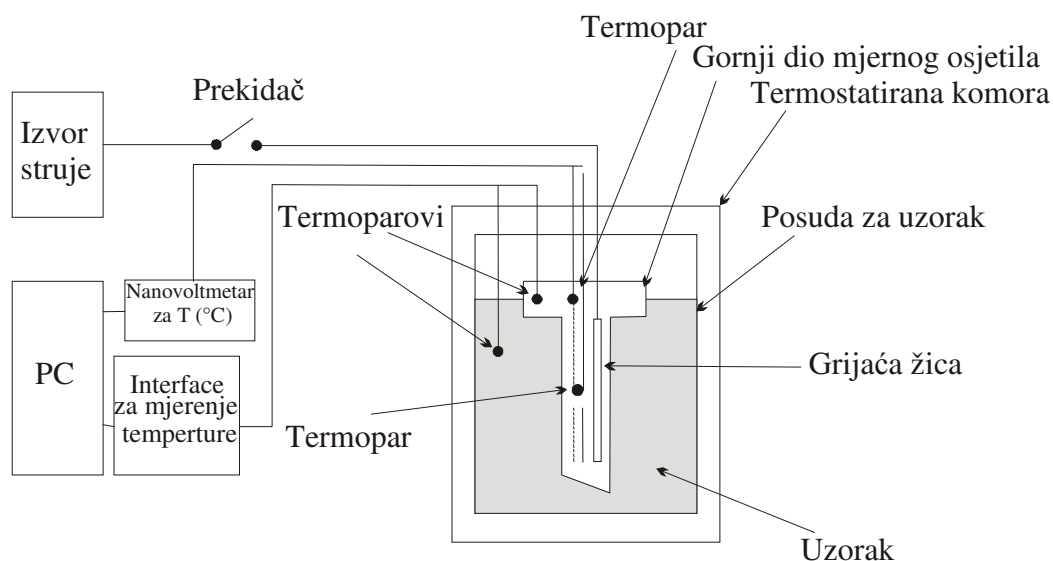
V. E. Sweat [73, 74] je razvio i napravio jedno od prvih mjernih osjetila s pravocrtanim izvorom topline.

Mjerno osjetilo uređaja s pravocrtanim izvorom topline sastoji se od grijaće žice i termopara tipa E (*chromel-constantan*) što omogućuje istovremeno zagrijavanje i mjerenje temperature unutar uzorka. Jednadžba za izračunavanje koeficijenta toplinske vodljivosti temelji se na Fourier-ovom zakonu i glasi:

$$k = \frac{Q}{4\pi} \left[\frac{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{(T_2 - T_1)} \right] \quad \left[\frac{W}{mK} \right] \quad (3)$$

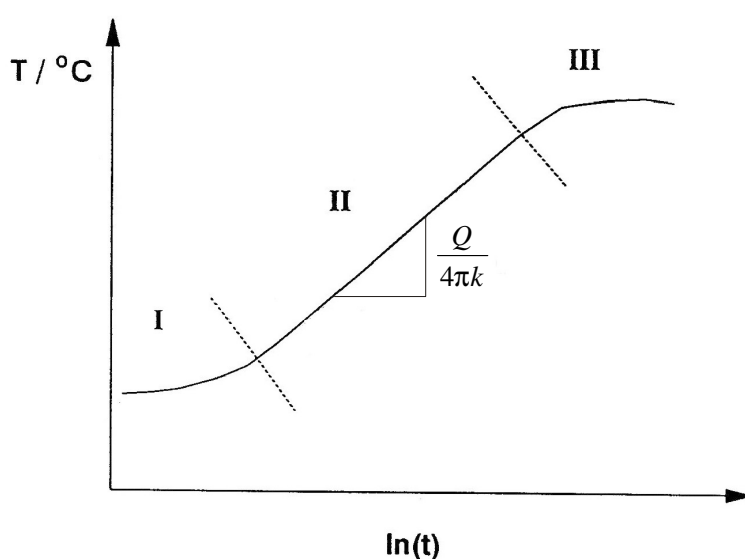
gdje je:

- k koeficijent toplinske vodljivosti, [W/m K]
- τ_1 inicijalno vrijeme kada je grijaća žica uključena, [s]
- τ_2 finalno vrijeme do kada je grijaća žica isključena, [s]
- T_1 temperatura termopara u vremenu t_1 , [K]
- T_2 temperatura termopara u vremenu t_2 , [K]
- Q toplinski tok ili snaga po jedinici dužine, [W/m]



Slika 8. Shematski prikaz uređaja s pravocrtanim izvorom topline za mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti hrane.

Na *slici 8* vidi se shematski prikaz uređaja s pravocrtnim izvorom topline tijekom mjerenja koeficijenta toplinske vodljivosti hrane. Zatvaranjem strujnog kruga dolazi do primjene toplinskog impulsa u uzorku preko grijaće žice koja se nalazi zatvorena unutar cijevi čelične hipodermičke igle. Porast temperature u uzorku ovisi o njegovoj toplinskoj vodljivosti, a koji bi trebao biti od 0,2 do 5 ° ovisno o tipu hrane i veličini uzorka. Kako bi se izbjegla migracija vode unutar uzorka koriste se male snage grijača. Za dovoljan broj ponavljanja mjerenja temperature u ovisnosti o vremenu iz dijagrama ovisnosti porasta temperature i prirodnog logaritma vremena ($\ln(t)$) koji bi trebao biti linearan, izračunava se k .



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti temperature T uzorka o prirodnom logaritmu vremena $\ln(t)$ [73]

- I vrijeme zadržke (vrijeme potrebno da se toplina nakon električnog impulsa prenese kroz uzorak do termopara)
- II vrijeme linearnog prirasta temperature
- III vrijeme bez prirasta temperature (stacionarno stanje)

Koeficijent toplinske provodljivosti računa se prema slijedećoj jednadžbi:

$$k = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot S} \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{mK}} \right] \quad (4)$$

gdje je:

- Q snaga grijaće žice, $[\text{W/m}]$
- S nagib pravca koji se dobije iz dijagrama ovisnosti T o $\ln(t)$, i to dijela krivulje označenog kao II (vrijeme linearnog prirasta temperature)

Metoda s pravocrtnim izvorom topline je apsolutna metoda određivanja budući da se i Q i S mogu izračunati. Mjerno osjetilo se može kalibrirati određivanjem Q mjerenjem referentnog materijala poznatog koeficijenta toplinske vodljivosti. Umjeravanje uređaja s pravocrtnim izvorom topline provodi se na 25 do 30 °C pomoću 0,4 %-tnog agar gela ($k_{\text{agar}}=0,615 \text{ W/mK}$) ili glicerola ($k_{\text{glicerola}}=0,282 \text{ W/mK}$) [23].

Kako bi osigurali točnost mjerenja koeficijenta toplinske vodljivosti metodom s pravocrtnim izvorom topline treba odrediti slijedeće parametre:

a) veličina termopara

$$r_p < \frac{2}{5} \sqrt{\frac{\alpha \cdot \tau}{2}} \quad (5)$$

gdje je:

r_p polumjer termopara, [m]

α temperaturna vodljivost uzorka, [m^2/s]

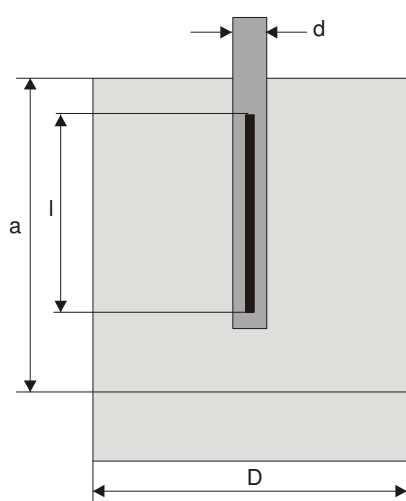
τ vrijeme trajanja mjerenja, [s]

b) veličina uzorka

$$r_s > 2,6 \sqrt{\alpha \cdot \tau} \quad (6)$$

gdje je:

r_s polumjer uzorka, [m]



Uvjeti:

D – promjer uzorka

d – promjer mjernog osjetila $l > 100 d$

l – duljina zone zagrijavanja $D > 20 d$

mjernog osjetila $a > 1,5 l$

a – zona utjecaja mjernog osjetila

Slika 10 Shematski prikaz mjernog osjetila s linijskim izvorom topline i kritičnih dimenzija i kriterija za osiguravanje uvjeta rada mjernog osjetila

Na *slici 10* je shematski prikaz mjernog osjetila s linijskim izvorom topline i kritičnih dimenzija i kriterija za osiguravanje uvjeta rada mjernog osjetila. Da bi mjerno osjetilo radilo pod optimalnim uvjetima navedeni parametri u geometrijskom pogledu između mjernog osjetila i uzorka, te držača uzorka moraju biti zadovoljeni.

Ukoliko su osigurani navedeni parametri moguće pogreške mogle bi se javiti samo u slučaju mjerenja uzoraka koji imaju nestabilnu strukturu kao što je dizano sirovo tijesto ili nedovoljno pečen kruh, no u tim slučajevima strogo se preporuča uporaba linearnog pomičnog držača za termopar [1].

V. E. Sweat i C. G. Haugh [73] su 1974 godine objavili rad pod naslovom "*A Thermal Conductivity Probe for Small Food Samples*" u kojem su detaljno opisali konstrukciju mjernog osjetila, princip mjerenja, umjeravanja i izračunavanja koeficijenta toplinske vodljivosti metodom s pravocrtnim izvorom topline, te izmjerene vrijednosti za bijelo i crno pileće meso u temperaturnom intervalu od -75 do +20 °C. Zaključili su da se opisanim mjernim osjetilo ne mogu mjeriti neviskozne tekućine zbog konvekcijskog prijenosa topline koji se javlja u području grijanog mjernog osjetila. Toplinska vodljivost može se mjeriti samo radijalno u odnosu na mjerno osjetilo, te se ne mogu mjeriti uzorci mesa u smjeru paralelnom na mišićna vlakna. Mjerno osjetilo se ne može koristiti i kod tankih uzoraka, npr. kože, budući da mjerno osjetilo mora cijelo biti okruženo uzorkom. Autori su zaključili kako je ovaj način mjerenja brz, zahtjeva samo 2 minute za mjerenje, i da je točnost mjerenja na temperaturama iznad točke smrzavanja $\pm 5 \%$.

E. G. Murakami et al. [74] analizirali su i predložili parametre za izradu mjernih osjetila za mjerenje s pravocrtnim izvorom topline za ne smrznute prehrambene materijale. U radu navedenih autora nalaze se detaljni opisi svih sastavnih dijelova mjernog osjetila za uređaj s pravocrtnim izvorom topline. Autori su dali tablicu s podacima o omjeru l i D (l/D) i maksimalnoj pogrešci pri aksijalnom prijenosu na koeficijent toplinske vodljivosti. Podaci se odnose na namirnice s visokim udjelom vode i namirnice s niskim udjelom vode.

E. G. Murakami et al. [75] autori su u radu ukazali na niz pogrešaka koje mogu uslijediti zbog nepravilnosti u konstrukciji samog mjernog osjetila i u neodgovarajućoj interpretaciji rezultata. Niz pogrešaka koji nastaje kao posljedica izvedbenih pogrešaka ili tijekom rada sa uređajem može se utvrditi iz dijagrama ovisnosti t - T i ispraviti ograničavajući se na linearni dio dijagrama navedene ovisnosti.

J. P. Gratzek i R. T. Toledo [76] određivali su toplinsku vodljivost mrkvi i krumpiru na temperaturama do 130 °C. Vrijednosti koje su dobili vrlo dobro se slažu s vrijednostima u

literaturi za mrkvu i krumpir prema objavljenim modelima na temelju volumnog udjela više-komponentne hrane. Autori su standardni uređaj s pravocrtnim izvorom topline modificirali kako bi mogli mjeriti u temperaturnom intervalu od 30 do 130 °C.

Metoda temperaturnog prikaza također pripada skupini nestacionarnih metoda za određivanje toplinskih svojstava materijala gdje je uzorak podvrgnut poznatom toplinskom toku. Temelji se na istovremenom mjerenju temperature na jednom ili više mjesta u uzorku ili njegovoj površini, duži vremenski period čak i do 200 min. Toplinska svojstva određuju se na osnovi dobivenog temperaturnog profila preko matematičkih jednadžbi kao analitičkih izraza za izračunavanje. Pogodna je za mjerenje toplinske vodljivosti granuliranog materijala, npr. graha ili sl. Metoda je primjenjivana na pekarskim proizvodima, na tijestu za kruh i tortiljama [1].

Kao i metoda temperaturnog prikaza metoda porasta temperature korištena je kod određivanja koeficijenta toplinske vodljivosti tortilja [77].

2.3.2. Specifični toplinski kapacitet

Specifični toplinski kapacitet ili specifična toplina je ona količina topline koju je potrebno dovesti ili odvesti 1 kg namirnice da joj se temperatura povisi ili snizi za 1 ° [64].

Specifični toplinski kapacitet namirnica osim o temperaturi ovisi i o sastavu, odnosno udjelu sastojaka kao što su: proteini, masti, ugljikohidrati, pepeo, i jedan od najvažnijih, voda. Specifični toplinski kapacitet namirnica raste kako sadržaj vode namirnice raste što je posljedica činjenice da najveći specifični toplinski kapacitet ima voda, $c_p = 4,186 \text{ kJ/kg K}$ [78]. Za plinove specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku je veći od specifičnog toplinskog kapaciteta pri konstantnom volumenu. U većini slučajeva kod namirnica kada se govori o specifičnom toplinskom kapacitetu podrazumijeva se njegova vrijednost pri konstantnom tlaku, budući da u većini slučajeva tlak ostaje konstantan [64].

Specifični toplinski kapacitet se određuje metodom miješanja ili diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (DSC). Odabir metode u slučaju pekarskih proizvoda uključuje uvjete mjerenja u smislu homogenosti uzorka kao i veličini, te temperaturama na kojima se provodi mjerenje.

Metoda miješanja sastoji se od stavljanja uzorka poznate mase u kalorimetar s poznatim volumenom vode unaprijed određene temperature. Tijekom mjerenja sadržaj kalorimetra se

miješa kako bi se osigurala jednolika temperaturna raspodjela unutar cijelog volumena vode, te na taj način pravilna izmjena topline između uzorka i vode. Miješanje se ostvaruje miješačim tijelima, tj. miješalicom ili smještanjem kalorimetra na tzv. *shaker* [19], uređaj za miješanje. Specifični toplinski kapacitet određuje se iz jednadžbe za bilancu topline, mjereći temperaturu pri kojoj se postigne ravnotežno stanje između uzorka i vode unutar kalorimetra:

$$c_{p,kal} \cdot m_{kal} \cdot (T_{i,kal} - T_e) + c_{p,uz} \cdot m_{uz} \cdot (T_{i,uz} - T_e) = c_{p,w} \cdot m_w \cdot (T_e - T_{i,w}) + Q_{gub} \quad (7)$$

gdje je:

- $c_{p,kal}$ specifični toplinski kapacitet kalorimetra, [J/kg K]
- $c_{p,uz}$ specifični toplinski kapacitet uzorka, [J/kg K]
- $c_{p,w}$ specifični toplinski kapacitet vode, [J/kg K]
- m_{kal} masa kalorimetra, [kg]
- m_{uz} masa uzorka, [kg]
- m_w masa vode, [kg]
- $T_{i,kal}$ inicijalna temperatura kalorimetra, [K]
- $T_{i,uz}$ inicijalna temperatura uzorka, [K]
- $T_{i,w}$ inicijalna temperatura vode, [K]
- T_e ravnotežna temperatura, [K]
- Q_{gub} toplinski gubici koji mogu biti pozitivni ili negativni, [J]

Uređaj za mjerenje mora imati odgovarajuću izolaciju kako bi se izbjegli toplinski gubici iz ili u okolinu što uvelike utječe na samo postavljanje mjerenja. Prednost ove metode je jednostavnost primjene i veličina uzorka koja se može kretati do 1 kg.

T. R. Gupta [70] određivao je specifični toplinski kapacitet beskvasnog tijesta (chapati) u različitim fazama kuhanja metodom miješanja. Određivao je c_p chapati-ja na temperaturama preko 100 °C tako što je umjesto vode kao prenosioca topline koristio biljno ili mineralno ulje i nakon stavljanja kapsule s uzorkom u ulje mjerio pad temperature ulja, te iz dijagrama ovisnosti temperature ulja i vremena izračunao specifični toplinski kapacitet.

M. P. Hwang i K. Hayakawa [2] određivali su specifični kapacitet različitih prehrambenih proizvoda na temperaturama do 120 °C. Razlika u određivanju u odnosu na Gupta-u ju u tome što su Hwang i Hayakawa zagrijavali kapsulu s uzorkom i nakon uranjanja u vodu kao prenosioca topline na nižoj temperaturi mjerili porast temperature vode. Uzorke do 100 °C tijekom određivanja cp stavljali su u plastične vrećice umjesto u Al-kapsule.

Maisuthisakul [79] određivao je specifični toplinski kapacitet metodom miješanja, papaje i ananasa. Autor je uzorke stavljao u polietilenske vrećice i zagrijavao je uzorke na 60, 70, i 80 °C, te ih uranjao u vodu na sobnoj temperaturi (25 °C) u kalorimetar i mjerio porast temperature vode.

S. E. El-Bushra [80] i autori S. M. A. Razavi i M. Taghizadeh [81] su određivali specifični toplinski kapacitet na temperaturama nižim od 100 °C. Koristili su vodu kao prenosioca topline i uzorke stavljali u kapsule. Glavna razlika u mjerenju je ta što je El-Bushra grijao vodu u kalorimetru i nakon uranjanja kapsule s uzorkom pratio pad temperature, a Razavi i Taghizadeh su grijali kapsulu s uzorkom i uranjali u vodu na sobnoj temperaturi te pratili porast temperature vode u kalorimetru.

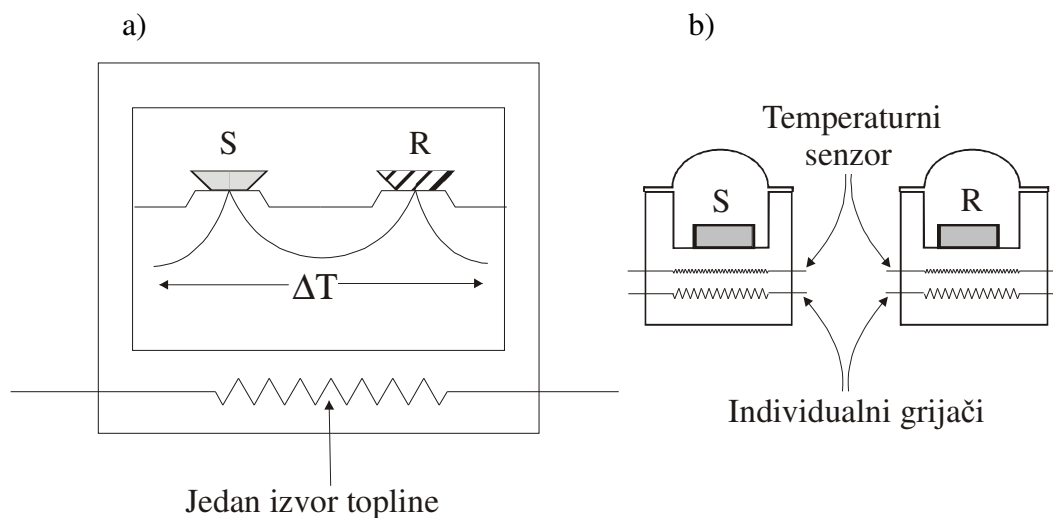
Svi ovi navedeni autori temelje svoja mjerenja na standardnoj metodi miješanja za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta. Svi oni modificirali su standardnu metodu, tj. prilagodili su ju uvjetima mjerenja u pogledu materijala na kojem su radili i temperaturnih uvjeta u kojima su mjerili.

Još jedna nestacionarna metoda za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta je diferencijalna motridbena kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). DSC se koristi za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta homogenih materijala unutar širokog temperaturnog raspona. Budući da je masa uzorka reda veličine 10^{-3} kg heterogeni materijali zahtijevaju veliki broj uzoraka. Kako je već ranije naglašeno konvencionalne metode određivanja toplinskih svojstava različitih materijala se modificiraju u svrhu određivanja istih za namirnice, pa tako i DSC. Modificirana DSC metoda (MDSC) za heterogene materijale kao što su namirnice daje puno točnije rezultate i ne zahtjeva velik broj ponovljenih mjerenja [1].

Princip rada diferencijalnog motridbenog kalorimetra sastoji se u određivanju energije potrebne da se održi temperaturna razlika jednaka nuli između uzorka i inertnog referentnog materijala tijekom podvrgavanja ta dva uzorka identičnim temperaturnim uvjetima bilo da se radi o hlađenju ili grijanju definiranom brzinom.

Razlikuju se dva osnovna tipa DSC uređaja, i to:

- a) DSC toplinskog toka (eng. *Heat flux DSC*), i
- b) DSC kompenziranog toplinskog toka (eng. *Power-compensation DSC*).



Slika 11. Shematski prikaz dva osnovna tipa DSC uređaja: a) DSC toplinskog toka i b) DSC kompenziranog toplinskog toka

DSC toplinskog toka (**slika 11 a**) radi na principu zagrijavanja uzorka i inertnog referentnog uzorka koji su spojeni s metalnim diskom (najčešće *konstantan*). Uzorak i inertni referentni uzorak nalaze se na izdignutim postoljima ispod kojih se nalazi pločica *kromela*, tako da zajedno sa diskom koji je od konstantna služi kao termopar. Uzorci su zatvoreni unutar jedne komore unutar koje se nalazi jedan izvor topline. Promjena entalpije ili specifičnog toplinskog kapaciteta uzorka uzrokuje razlika u njegovoj temperaturi u odnosu na referentni uzorak. Temperaturna razlika se bilježi i odnosi se na promjenu entalpije uzorka koja se dobije iz kalibracijske probe.

DSC kompenziranog toplinskog toka (**slika 11 b**) temperature uzorka i inertnog referentnog uzorka kontrolirane su neovisno odvojene u dvije komore u kojoj se nalazi po jedan izvor topline. Temperature uzorka i inertnog referentnog uzorka održavaju se jednakima djelovanjem s dva različita toplinska impulsa, svaki na po jedan izvor topline. Energija koja je potrebna predstavlja promjenu entalpije ili specifičnog toplinskog kapaciteta uzorka u odnosu na inertni referentni uzorak [82]. Diferencijalna motridbena kalorimetrija je precizna i brza metoda određivanja specifičnog toplinskog kapaciteta. U DSC-u toplinski odziv nepoznatog uzorka mjeri se i uspoređuje sa standardom tijekom mjerenja kada su oba podvrgnuta jednolikom zagrijavanju pri konstantnoj brzini zagrijavanja unutar željenog temperaturnog

intervala. Ukoliko se radi o istoj masi uzorka i standarda, bez reakcija i faznih promjena, bez ikakvih temperaturnih razlika između nepoznatog uzorka i standarda govorimo o specifičnom toplinskom kapacitetu. On se može izračunati iz jednadžbe [83]:

$$\frac{dH}{d\tau} = M \cdot c_p \frac{dt}{d\tau} \quad (8)$$

gdje je

$\frac{dH}{d\tau}$	brzina toplinskog toka [J/s]
M	masa uzorka [kg]
c_p	specifični toplinski kapacitet [J/kg K]
τ	vrijeme [s]
t	temperatura [°C]

D.Fessas i A. Schiraldi [84] proučavali su želatinizaciju škroba DSC-om na pšeničnim tijestima različite vlažnosti. Eksperimentalni vrijednosti prezentirali su kao prekomjerni (eng. excess) specifični toplinski kapacitet u odnosu na zabilježenu temperaturu gdje se uočila želatinizacija škroba i raspad amiloza-lipid kompleksa. Kvantitativnom analizom autori su došli do spoznaje kako se treći endotermni proces u tijestu javlja uslijed malog sadržaja vlage. Pored ispitivanja želatinizacije autori su simulirali i proces pečenja tako što su DSC krivulje dobili propuštajući (zagrijavajući) uzorke tijesta u zatvorenim i probušenim aluminijskim posudicama. DSC krivulje dobivene su u temperaturnom području od 20 do 120 °C uz zagrijavanje uzorka od 2 i 5 °C/min.

Y. AbuDagga i E. Kolbe [85] pomoću DSC određivali su specifični toplinski kapacitet surimi paste s različitim udjelima vode (74, 78, 80 i 84 %) na različitim temperaturama kuhanja (od 30 do 80 °C) uz režim zagrijavanja od 10 °C/min. Autori su na osnovi mjerenih podataka izračunali prividni specifični toplinski kapacitet, tj c_p koji u svojoj vrijednosti sadržava toplinu koja je potrebna za promjenu temperature za 1° i toplinu za fazne prijelaze.

Q. D. Wang i E. Kolbe [86] koristili su DSC za određivanje prividnog specifičnog kapaciteta, djelomično smrznutog surimija, koji je uključivao latentnu toplinu fuzije za vodenu frakciju.

J. Cao [87] autor je ispitivao matematičku podlogu za modulirani diferencijalni motridbeni kalorimetar (eng. *Modulated Differential Scanning Calorimeter*). Cilj mu je bio ispitati dvije

prednosti koje daje MDSC u odnosu na DSC. Prva tvrdnja je ta da se pomoću MDSC-a može odrediti specifični toplinski kapacitet jednim propuštanjem uzorka s visokom točnošću, a druga da se s MDSC-om može odvojiti reverzibilna i ne reverzibilna komponenta endotermna ili egzotermna koja ima jak utjecaj na toplinsku analizu materijala. Autor je zaključio slijedeće: kvantitativno određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta uzorka je teško ako ne i nemoguće. MDSC nema nikakve prednosti u odnosu na konvencionalni DSC.

J. Farkas i C. Mohasci-Farkas [88] dali su pregled istraživanja gdje se koristi DSC u području ispitivanja hrane i osiguranja kvalitete hrane. Naveli su da su najvažnija ispitivanja DSC-om napravljena u pogledu ispitivanja hrane i njenih sastojaka posebno proteina (stabilnosti i denaturacija), faznih prijelaza vodenih škrobnih sistema, želatinizacija nekih drugih polisaharida, faznog ponašanja smrznutih ugljikohidratnih sistema, karakterizacija staklastog prijelaza i kriostabilizacije hrane, točke topljenja i stupanj kristalinizacije lipida, i njihovo testiranje na oksidativnu stabilnost.

Osim specifičnog toplinskog kapaciteta DSC-om se može, uz odgovarajuće modifikacije, određivati i koeficijent toplinske vodljivosti.

A. B. Buhri i R. P. Singh [89] određivali su koeficijent toplinske vodljivosti DSC-om za nekoliko vrsta povrća (radić, krumpir, zelena jabuka, mrkva, i dr.) u temperaturnom rasponu od 40 do 50 °C. Temperaturu cilindričnog uzorka mjerili su s 40 gauge tipa T termoparom koji je bio umetnut u iglu radi lakšeg prodiranja u uzorak. Prvo je izmjerena temperatura na 40 °C i zadržana 5 minuta, a zatim je temperatura dignuta na 50 °C te nakon 10-15 minuta konačna temperatura uzorka je zabilježena. Autori su zaključili kako je DSC vrlo precizna, budući da im je srednji koeficijent varijance iznosi 2,88 %, i relativno brza tehnika za određivanje toplinske vodljivosti hrane.

2.3.3. Temperaturna vodljivost

Temperaturna vodljivost, α (m²/s) je fizikalno svojstvo materijala koje definira brzinu promjene temperature tijekom hlađenja i zagrijavanja [63–66].

Koeficijent temperaturne vodljivosti namirnica osim o temperaturi ovisi i o sastavu, odnosno udjelu sastojaka kao što su: proteini, masti, ugljikohidrati, pepeo, i jedan od najvažnijih, voda.

Jedna od metoda za određivanje temperaturne vodljivosti je izračunavanje pomoću poznatih vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti, specifičnog toplinskog kapaciteta i gustoće namirnice u danom vremenu pomoću jednadžbe:

$$\alpha = \frac{k}{c_p \cdot \rho} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (9)$$

gdje je

- α temperaturna vodljivost, $[\text{m}^2/\text{s}]$
- k koeficijent toplinske vodljivosti, $[\text{W}/\text{m K}]$
- c_p specifični toplinski kapacitet, $[\text{J}/\text{kg K}]$
- ρ gustoća, $[\text{kg}/\text{m}^3]$

Stoga pogreška koja se javlja određivanjem numeričkom metodom ovisiti će isključivo o pogreškama s kojima su određena toplinska svojstva iz kojih se izračunava α [71].

Metodom temperaturnog prikaza uzorka standardnog geometrijskog oblika izračunavanje α može se izračunati analitički i grafički. Analitički postupak je precizniji ali zahtjevniji od grafičkog. U većini slučajeva za izračunavanje se koriste mjereni podaci za temperaturu u sredini i na površini uzorka. Metoda temperaturnog prikaza za određivanje temperaturne vodljivosti uvelike se koristi za pekarske proizvode [1].

Slijedeća metoda je metoda temperaturnog profila za koju su potrebni podaci o temperaturi na tri ili više mjesta u namirnici u ovisnosti o vremenu. Prednost ove metode je ta što se može primijeniti na uzorak bilo kojeg geometrijskog oblika. Koeficijent temperaturne vodljivosti se izračunava uvrštavanjem mjerenih podataka za temperaturu u ovisnosti o vremenu u jednadžbu za vođenje topline i zahtjeva velik broj mjerenja [1].

Za određivanje koeficijenta temperaturne vodljivosti kao i za koeficijent toplinske vodljivosti pogodna je metoda s linijskim izvorom topline gdje uz nadogradnju već opisane aparature oba toplinska svojstva (k i α) mogu se mjeriti istovremeno, odnosno odrediti iz dobivenih vrijednosti jednog mjerenja. Nadogradnja se sastoji u stavljanju dodatnog temperaturnog osjetila na određenoj udaljenosti od grijaće žice. Pozicija termopara treba zadovoljiti slijedeći uvjet:

$$0,32\sqrt{\alpha \cdot \tau} < r_d < 6,2\sqrt{\alpha \cdot \tau} \quad (10)$$

gdje je:

r_d udaljenost temperaturnog osjetila potrebnog za određivanje temperaturne vodljivosti od grijaće žice, m

Ova metoda određivanja nije prikladna za uzorke koji za vrijeme izlaganja povišenoj temperaturi značajno mijenjaju svoj volumen, kao što su dizani pekarski proizvodi.

S. Tavman, I. H. Tavman i S. Evcin [90] autori su određivali temperaturnu vodljivost na dva tipa durum pšenice i pšeničnih proizvoda različitog sadržaja vlage i usporedili dobivene vrijednosti s vrijednostima po modelu i iz literature. Temperaturnu vodljivost određivali su nestacionarnom metodom koja se temelji na prijenosu topline kondukcijom. Uzorak su stavljali u termostatisani cilindar i bilježili temperaturu u centru uzorka tijekom vremena. Uz pretpostavku da su površinski konvekcijski otpori zanemarivi, temperaturnu vodljivost autori su izračunavali iz dijagrama ovisnosti T , t i dimenzija uzorka. Jedan od nedostataka ove metode je dugo vrijeme trajanja eksperimenta, 1 do 2 sata.

2.3.4. Gustoća

Gustoća je jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava i najčešće korištena u procesnim proračunima. Definira se kao masa po jedinici volumena:

$$gustoća = \frac{masa}{volumen} = \frac{m}{V} \quad [kg/m^3] \quad (11)$$

U većini slučajeva hrana se sastoji iz više faza, pa tako može sadržavati pored čvrste i tekuću fazu, plin ili zrak. U tom slučaju navedena definicija gustoće nije dovoljno precizna, te se stoga razlikuje nekoliko definicija gustoća.

Prava gustoća (eng. *True Density*) podrazumijeva gustoću čiste tvari ili materijala koja se onda računa na temelju gustoće svake pojedine komponente uzimajući u obzir zakon o očuvanju mase i volumena.

Gustoća materijala (eng. *Material Density*) je gustoća koja podrazumijeva gustoću materijala koji je usitnjen do te mjere da se sa sigurnošću može tvrditi kako nije zaostala niti jedna pora.

Čestična gustoća (eng. *Particle Density*) je gustoća čestica koje uključuju i volumen svih zatvorenih pora bez onih vanjskih povezanih pora. U ovom slučaju čestice nisu strukturno modificirane kao što je slučaj sa gustoćom materijala.

Prividna gustoća (eng. *Apparent Density*) je gustoća koja uključuje sve pore zaostale u materijalu.

Volumna (nasipna) gustoća (eng. *Bulk Density*) je gustoća materijala koji je pakiran u nekakav volumen. Volumna (nasipna) gustoća materijala ovisi o granulaciji, veličini i površinskim svojstvima svake individualne čestice dotičnog materijala.

Ovisno o kojoj gustoći se radi razlikuju se i metode određivanja gustoća.

Metoda određivanja prividne gustoće je tzv. metoda vaganja koja se sastoji iz vaganja određene količine uzorka u točno poznatom volumenu. Na temelju mase i poznatog volumena prema definiciji gustoće iz jednadžbe (11) izračuna se prividna gustoća.

Prividna gustoća može se odrediti i pomoću metode istiskivanja volumena. Razlikuju se dvije metode: metoda istiskivanja tekućine i metoda istiskivanja krutine gdje se pod krutinom podrazumijeva rastresit materijal tipa sjemenki, kvarcnog pijeska i sl.

Metoda se sastoji od određivanja volumena koji istisne uzorak uranjanjem u tekućinu ili sipki materijal, te se vaganjem uzorka izračuna iz jednadžbe (11) gustoća danog uzorka [91].

2.4. PREDVIĐANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA HRANE

2.4.1. Jednadžbe za predviđanje toplinskih svojstava

U literaturi se može naći veliki broj jednadžbi za predviđanje vrijednosti toplinskih svojstava (koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i temperaturna vodljivost) hrane [1, 3, 4, 7, 62, 85, 92–103]. Te jednadžbe su teorijske i/ili empirijske.

R. C. Progelhof, J. I. Throne i R. R. Ruetsch [92] 1976 su objavili pregledni rad pod naslovom "*Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite System: A Review*", te pažljivim proučavanjem prikupljenih jednadžbi došli od zaključka kako niti jedna korelacija ili tehnika ne daje jednu jednadžbu koja precizno predviđa toplinsku vodljivost različitih sustava.

Nerealno je i za očekivati da će točnost u predviđanju toplinske vodljivosti biti veća od $\pm 5\%$, budući da za procesne svrhe točnost unutar $\pm 10\%$ je sasvim zadovoljavajuća [23, 104]. J. K. Carson [104] u svom preglednom članku modela za predviđanje toplinske vodljivosti za hranu predložio je klasifikaciju prehrambenih proizvoda prema kojoj se dalje odabire model za predviđanje efektivnog toplinskog kapaciteta. Klasifikacija je sljedeća:

- c) Ne smrznuti, neporozni prehrambeni proizvodi ($k_{water} / k_{solids} \approx 3$),
- d) Smrznuti, neporozni prehrambeni proizvodi ($k_{ice} / k_{solids} \approx 12$),
- e) Ne smrznuti, porozni prehrambeni proizvodi ($k_{water} / k_{gas} \approx 25$) i
- f) Smrznuti, porozni proizvodi ($k_{ice} / k_{gas} \approx 100$).

Modeli koji se mogu primijeniti na skupinu ne smrznutih, neporoznih prehrambenih proizvoda su sljedeći:

Serijski model:

$$k_e = \frac{1}{\sum \frac{v_i}{k_i}} \quad [\text{W/m K}] \quad (12)$$

Paralelni model:

$$k_e = \sum_i k_i \cdot v_i \quad [\text{W/m K}] \quad (13)$$

Kopelman-ov izotropni model:

$$k_e = k_1 \left[\frac{1 - v_2^{2/3} \cdot \left(1 - \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \right)}{1 - v_2^{2/3} \left(1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \right) (1 - v_2^{2/3})} \right] \quad [\text{W/m K}] \quad (14)$$

Maxwell-Euken-ov model:

$$k_e = k_1 \frac{2k_1 + k_2 - 2(k_1 - k_2) \cdot v_2}{2k_1 + k_2 + (k_1 - k_2) \cdot v_2} \quad [\text{W/m K}] \quad (15)$$

Levy-ev model:

$$k_e = k_1 \frac{2k_1 + k_2 - 2(k_1 - k_2) \cdot F}{2k_1 + k_2 + (k_1 - k_2) \cdot F} \quad [\text{W/m K}] \quad (16)$$

gdje je

$$F = \frac{2/G - 1 + 2v_2 - \sqrt{(2/G - 1 + 2v_2)^2 - 8v_2/G}}{2} \quad (17)$$

$$G = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 - k_2)^2 + k_1 \cdot k_2 / 2} \quad (18)$$

Mateea-ov model ili EMT model (eng. effective medium theory):

$$\sum_i v_i \frac{k_i - k_e}{k_i - 2k_e} = 0 \quad (19)$$

gdje je

$$k_e = \frac{1}{4} \left((3v_2 - 1)k_2 + [3(1 - v_2) - 1]k_1 + \sqrt{[(3v_2 - 1)k_2 + (3\{1 - v_2\} - 1)k_1]^2 + 8k_1k_2} \right) \quad [\text{W/m K}] \quad (20)$$

Navedeni modeli se temelje na eksperimentalnom određivanju efektivne toplinske vodljivosti mesa u temperaturnom intervalu od -40 °C do +30 °C, dok je EMT nastao na temelju eksperimentalnih vrijednosti za voće i povrće na 20 °C.

Autor je zaključio kako su serijski i paralelni model, koji je i najjednostavniji, sasvim dobro koreliraju eksperimentalne podatke u većini slučajeva (unutar $\pm 10 \%$). Maxwell-Euken-ov model zahtjeva određivanje kontinuirane faze (komponenta 1) i otopljene faze (komponenta 2). Ukoliko nema jasne naznake koja je koja komponenta, može se pretpostaviti da je voda kontinuirana faza prehrambenog proizvoda.

Krischer-ov model pripada skupini tzv. fleksibilnih modela za predviđanje i najčešće je korišten model toga tipa u inženjerskoj literaturi.

$$k_e = \frac{1}{\left[\frac{1-f}{(1-v_2) \cdot k_1 + v_2 \cdot k_2} + f \left(\frac{1-v_2}{k_1} + \frac{v_2}{k_2} \right) \right]} \quad [\text{W/m K}] \quad (21)$$

Kada je $f = 0$ (distribucijski faktor) Krischer-ov model se reducira u Paralelni model, a kada je $f = 1$ tada se Krischer-ov model reducira u Serijski model. Reducirajući faktor u Krischer-ovom modelu kreće se između $0 < f < 1$. Upravo zbog toga je i za očekivati da će taj model biti najviše primjenjivan u inženjerskoj praksi. Krischer-ovim modelom mogu se opisati većina vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti pravilnim odabirom distribucijskog faktora, i često je takvo predviđanje vrijednosti za k s manjom pogreškom od ostalih modela [105].

O. D. Baik et al. [1] su osim pregleda metoda i rezultata određivanja toplinskih svojstava pekarskih proizvoda dali i pregled modela za predviđanje istih i to u dvije skupine: kao tijesta i kruh, te kao pekarski proizvodi koji nisu kruh.

Tablica 7. Modeli za predviđanje toplinskih svojstava hrane (koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet, temperaturna vodljivost) pekarskih proizvoda od beskrvasnih tijesta.

Tip prehrambenog proizvoda	Modeli	Autor(i)
Pšenično tijesto (20-90 °C)	$\rho = 2272,2 - 4,97 \cdot t$ $k = -0,23 + 0,178 \cdot 10^{-2} \cdot t$ $k = 1,38 - 0,023 \cdot M$ $k = 0,31 - 0,82 \cdot 10^{-2} \cdot M + 0,13 \cdot 10^{-2} \cdot t$ $\alpha = (15,41 + 0,134 \cdot 10^{-1} \cdot t) \cdot 10^{-8}$ $\alpha = (26,58 - 0,16 \cdot M) \cdot 10^{-8}$ $\alpha = (16,15 - 0,113 \cdot 10^{-1} \cdot M + 0,126 \cdot 10^{-1} \cdot t) \cdot 10^{-8}$ $\alpha = (17,65 - 0,84 \cdot 10^{-3} \cdot \rho - 0,49 \cdot 10^{-2} \cdot M + 0,89 \cdot 10^{-2} \cdot M + 0,89 \cdot 10^{-2} \cdot t) \cdot 10^{-8}$	Metel et al. (1986) (22)
Kuhane tortilla-e	$\alpha = [0,015 \cdot c - 0,132] \cdot 10^{-4}$ za $x < 0,203$: $\alpha = \{0,027 + 0,0006 \cdot \exp - [((x - 0,203)/0,098)^2]\} \cdot 10^{-4}$ za $x > 0,203$: $\alpha = \{0,012 + 0,012 \cdot \exp - [((x - 0,203)/0,081)^2]\} \cdot 10^{-4}$	Rodriguez et al. (1996) (23)
Chapati	$c_p = 2476,56 + 2356 \cdot M - 3,79 \cdot T_e$; $R = 0,99$ za $0,001 < M < 0,8$ i $303 < T < 336 K$	Gupta (1990) (24)
Pšenično tijesto i pečeni Chapatiji	$k = -0,5677 + 13,96 \cdot M + 0,005131 \cdot t$; $R^2 = 0,98$ za $0,35 < m < 0,5$ i $35 < t < 60 ^\circ C$ $k = 0,3204 + 0,91 \cdot M - 0,00805 \cdot t$; $R^2 = 0,99$ za $t > 60 ^\circ C$	Gupta (1993) (25)

E. Choi i M. R. Okos [62] predložili su opći generalni model za predviđanje toplinskih svojstava namirnica na temelju toplinskih svojstava svakog pojedinog sastojka namirnice i njegovog masenog udjela. Predloženi modeli vrijede za temperaturni interval od -40 °C do + 150 °C za eksperimentalne vrijednosti 0 %, 10 %, 30 %, 60 % i 95 %-tnih otopina čvrstog sastojka namirnice. Greška izračunatih vrijednosti za toplinska svojstva predloženim modelom u odnosu na literaturne vrijednosti za čvrste sastojke bila je do 3,9 %, dok je za

tekuće sastojke bila do 4,7 %. Eksperimentalne vrijednosti utvrđene su za mlijeko u prahu, sok od naranče i "bratwurst" kobasicu.

Funkcionalna ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti, k o temperaturi pojedinih sastojaka namirnice može se izračunati prema generalnom modelu

$$k = \sum k_i \cdot X_i^v \quad [\text{W/m K}] \quad (26)$$

gdje je

$$X_i^v = \frac{M_i / \rho_i}{\sum (M_i / \rho_i)} \quad (27)$$

za svaku komponentu namirnice prema slijedećim jednadžbama:

$$\text{Proteini} \quad k = 1,7881 \cdot 10^{-1} + 1,1958 \cdot 10^{-3} T - 2,7178 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,012(5,91\%) \quad (28)$$

$$\text{Masti} \quad k = 1,8071 \cdot 10^{-1} - 2,7604 \cdot 10^{-3} T - 1,7749 \cdot 10^{-7} T^2 \quad \sigma = 0,0032(1,59\%) \quad (29)$$

$$\text{Ugljikohidrati} \quad k = 2,0141 \cdot 10^{-1} + 1,3874 \cdot 10^{-3} T - 4,3312 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0134(5,42\%) \quad (30)$$

$$\text{Vlakna} \quad k = 1,8331 \cdot 10^{-1} + 1,2497 \cdot 10^{-3} T - 3,1683 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0127(5,55\%) \quad (31)$$

$$\text{Pepeo} \quad k = 3,2962 \cdot 10^{-1} + 1,4011 \cdot 10^{-3} T - 2,9069 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0083(2,15\%) \quad (32)$$

$$\text{Voda} \quad k = 5,7109 \cdot 10^{-1} + 1,7625 \cdot 10^{-3} T - 6,7036 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0028(0,45\%) \quad (33)$$

$$\text{Led} \quad k = 2,2196 - 6,2489 \cdot 10^{-3} T + 1,0154 \cdot 10^{-4} T^2 \quad \sigma = 0,0079(0,79\%) \quad (34)$$

Funkcionalna ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta, c_p o temperaturi pojedinih sastojaka namirnice može se izračunati prema generalnom modelu

$$c_p = \sum c_{pi} \cdot X_i^w \quad [\text{J/kg } ^\circ\text{C}] \quad (35)$$

za svaku komponentu namirnice prema slijedećim jednadžbama:

$$\text{Proteini} \quad c = 2,0082 + 1,2089 \cdot 10^{-3} T - 1,3129 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,1147(5,57\%) \quad (36)$$

$$\text{Masti} \quad c = 1,9842 + 1,4733 \cdot 10^{-3} T - 4,8008 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0236(1,16\%) \quad (37)$$

$$\text{Ugljikohidrati} \quad c = 1,5488 + 1,9625 \cdot 10^{-3} T - 5,9399 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0986(5,96\%) \quad (38)$$

$$\text{Vlakna} \quad c = 1,8459 + 1,8306 \cdot 10^{-3} T - 4,6509 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0239(1,66\%) \quad (39)$$

$$\text{Pepeo} \quad c = 1,0926 + 1,8896 \cdot 10^{-3} T - 3,6817 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0296(2,47\%) \quad (40)$$

$$\begin{array}{l} \text{Voda (od -40} \\ \text{°C do 0 °C)} \end{array} \quad c = 4,0817 - 5,3062 \cdot 10^{-3} T + 9,9516 \cdot 10^{-4} T^2 \quad \sigma = 0,0988(2,15\%) \quad (41)$$

$$\begin{array}{l} \text{Voda (od 0 °C} \\ \text{do 150 °C)} \end{array} \quad c = 4,1762 - 9,0864 \cdot 10^{-5} T + 5,4731 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0159(0,38\%) \quad (42)$$

$$\text{Led} \quad c = 2,0623 + 6,0769 \cdot 10^{-3} T \quad (43)$$

Funkcionalna ovisnost koeficijenta temperaturne vodljivosti, α o temperaturi pojedinih sastojaka namirnice može se izračunati prema generalnom modelu

$$\alpha = \sum \alpha_i \cdot X_i^v \quad [\text{m/s}^2] \quad (44)$$

za svaku komponentu namirnice prema slijedećim jednadžbama:

$$\text{Proteini} \quad \alpha = 6,8714 \cdot 10^{-2} + 4,7578 \cdot 10^{-4} T - 4,4646 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0038(4,50\%) \quad (45)$$

$$\text{Masti} \quad \alpha = 9,8777 \cdot 10^{-2} - 1,2569 \cdot 10^{-4} T - 3,8286 \cdot 10^{-8} T^2 \quad \sigma = 0,0020(2,15\%) \quad (46)$$

$$\begin{array}{l} \text{Ugljikoh} \\ \text{idrati} \end{array} \quad \alpha = 8,0842 \cdot 10^{-2} + 5,3052 \cdot 10^{-4} T - 2,3218 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0058(5,84\%) \quad (47)$$

$$\text{Vlakna} \quad \alpha = 7,3976 \cdot 10^{-2} + 5,1902 \cdot 10^{-4} T - 2,2202 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0026(3,14\%) \quad (48)$$

$$\text{Pepeo} \quad \alpha = 1,2461 \cdot 10^{-1} + 3,7321 \cdot 10^{-4} T - 1,2244 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0022(1,61\%) \quad (49)$$

$$\text{Voda} \quad \alpha = 1,3168 \cdot 10^{-1} + 6,2477 \cdot 10^{-4} T - 2,4022 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \sigma = 0,0022 \cdot 10^{-6}(1,44\%) \quad (50)$$

$$\text{Led} \quad \alpha = 1,1756 - 6,0833 \cdot 10^{-3} T + 9,5037 \cdot 10^{-5} T^2 \quad \sigma = 0,0044 \cdot 10^{-6}(0,33\%) \quad (51)$$

Generalni model koji su predložili autori Choi i Okos pokazuje najbolje rezultate u slučaju kada se radi o namirnicama koje imaju visok sadržaj vode, dakle kada je voda dominantna komponenta [7].

U literaturi je moguće naći nebrojeno modela koji služe za predviđanje toplinskih svojstava hrane, no međutim ipak nije moguće naći baš za sve prehrambene materijale i to za točno određeni temperaturni interval i za točno određeni sastav. Generalni modeli koji služe za predviđanje toplinskih svojstava hrane na temelju poznatog sastava ne uzimaju u obzir interakciju pojedinih sastojaka u specifičnom sklopu kao što je prehrambeni materijal, tj. hrana.

Stoga modeli ili jednadžbe za predviđanje toplinskih svojstava hrane koji nastaju isključivo na temelju eksperimentalnih podataka daju puno točnije predviđene vrijednosti [85].

EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada je odrediti toplinska svojstva beskrvasnih tijesta tijekom procesiranja na temperaturama od 20 do 150 °C (koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i temperaturna vodljivost), gustoću, temperaturni profil, te izraditi uređaj za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta koji se temelji na modifikaciji standardne metode miješanja, izraditi uređaj za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti na temelju metode uz pomoć pravocrtnog izvora topline. Na temelju navedenog pokušati će se dati jednadžbe za predviđanje navedenih toplinskih svojstava kao funkcije temperature.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

U radu su ispitivanja provedena na 6 različitih uzoraka beskrvasnih tijesta, i to: tijesta standardni formulacije AACC i HS, zatim tijesto za kroštule, tijesto za mlince, krumpirovo tijesto i tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka. Prilikom zamjesa uzoraka korištena su dva tipa brašna. Pšenično brašno T-550, porijekla "Đakovština" Prehrambena industrija i promet žitarica d.d. Đakovo i krumpirovo brašno (mljeven ekstrudirani krumpir) porijekla "Podravka" Prehrambena industrija d.d. Koprivnica.

Uzorci tijesta zamiješeni su u istraživačkom laboratoriju Zavoda za procesno inženjerstvo Prehrambeno-tehnološkog fakulteta u Osijeku prema slijedećim formulacijama:

UZORAK 1: Standardna AACC formulacija tijesta

<i>sastojci</i>	<i>maseni udio (%)</i>
Brašno T-550	46,8
Šećer u prahu	27,5
Biljna mast	13,5
Sol, natrij-hidrogen karbonat,	

Amonij-hidrogen karbonat	1,1
Otopina dekstroze *	7
Voda	4,1
*8,9 g dekstroze + 150 ml vode	

UZORAK 2: Standardna HS formulacija tijesta

<i>sastojci</i>	<i>maseni udio (%)</i>
Brašno T-550	56,5
Šećer u prahu	18,7
Biljna mast	9,9
Invertni sirup	3,1
Sol, jaja u prahu, mlijeko u prahu,	
Natrij-hidrogen karbonat,	
Amonij-hidrogen karbonat	3,2
Voda	8,5

UZORAK 3: Tijesto za kroštule

<i>sastojci</i>	<i>maseni udio (%)</i>
Brašno T-550	59,21
Šećer u prahu	3,55
Žumanjak	14,8
Vrhnje (21% m.m.)	16,92
Rum	5,22
Sol	0,29

UZORAK 4: Tijesto za mlince

<i>sastojci</i>	<i>maseni udio (%)</i>
Brašno T-550	67,84
"Antischim"	0,36
Ocat (alkoholni)	0,91
Sol	0,36
Voda	30,53

UZORAK 5: Krumpirovo tijesto

<i>sastojci</i>	<i>maseni udio (%)</i>
Brašno T-550	49
Krumpirova smjesa *	49
Sol	2

* Krumpirovo brašno prije zamjesa potrebno je pripremiti. Ono je tretirano s vrelom vodom u omjeru 1:5, gdje je dobivena krumpirova smjesa koja je ohlađena na sobnu temperaturu. Tako pripremljena krumpirova smjesa dodana je pšeničnom brašnu prilikom zamjesa krumpirovog tijesta.

UZORAK 6: Tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka

<i>sastojci</i>	<i>maseni udio (%)</i>
Brašno T-550	64,52
Voda	35,48

3.2.2. Metode

3.2.2.1. Fizikalne i kemijske analize pšeničnog i krumpirovog brašna, i sirovih uzoraka beskvasnih tijesta

Analize su provedene prema Pravilniku o metodama uzimanja uzoraka i metodama fizikalnih i kemijskih analiza za kontrolu kvalitete žita, mlinskih i pekarskih proizvoda, tjestenina i brzo smrznutih tijesta [8].

Udio vode u pšeničnom i krumpirovom brašnu određivan je pomoću uređaja *HR 73 Halogen Moisture Analyzer, Mettler Toledo*. Odvagana masa uzorka od $\pm 3,000$ g sušena je do konstantne mase (cca 40 min) prema *rapid* programu na 180 °C uz *switch-off* kriterij 3. *HR 73 Halogen Moisture Analyzer* je suvremeni uređaj za određivanje udjela vode. Uređaj radi na termogravimetrijskom principu – metoda sušenja-vaganja. Halogeni grijač emitira infracrvene zrake koje padaju na uzorak i suše ga, dok precizna vaga ugrađena u uređaju kontinuirano mjeri promjenu mase uzorka koja je posljedica gubitka vode. Ova metoda pogodna je za sve termostabilne tvari s udjelom vode većim od 0,1%.

Udio vode u uzorcima sirovog i pečenog beskrvasnog tijesta određivan je pomoću uređaja *HR 73 Halogen Moisture Analyzer, Mettler Toledo*. Odvagana masa uzorka od $\pm 4,500$ g sušena je do konstantne mase (cca 40 min) prema *step* programu na 170 °C prve 2 min, a zatim do konstantne mase na 130 °C uz *switch-off* kriterij 3.

Određivanje pepela pšeničnog i krumpirovog brašna, te sirovih beskrvasnih uzoraka tijesta provedeno je spaljivanjem uzorka na temperaturi od 900 ± 20 °C i vaganjem dobivenog ostatka do konstantne mase [8].

Određivanje škroba provedeno je metodom po *Ewers-u* [8], polarimetrijskim određivanjem optičke aktivnosti glukoze nastale razgradnjom škroba u uzorcima pšeničnog brašna T-550 i krumpirovog brašna.

Udio masti određen je u sirovim uzorcima beskrvasnih tijesta koja po svojoj formulaciji sadrže slobodne masnoće, metodom po *Soxhlet-u* ekstrakcijom s petroleterom (p.a., vrelišta 40-70 °C) [106].

Određivanje proteina rađeno je u uzorcima pšeničnog brašna T-550 i krumpirovog brašna standardnom metodom po *Kjeldahl-u* [8].

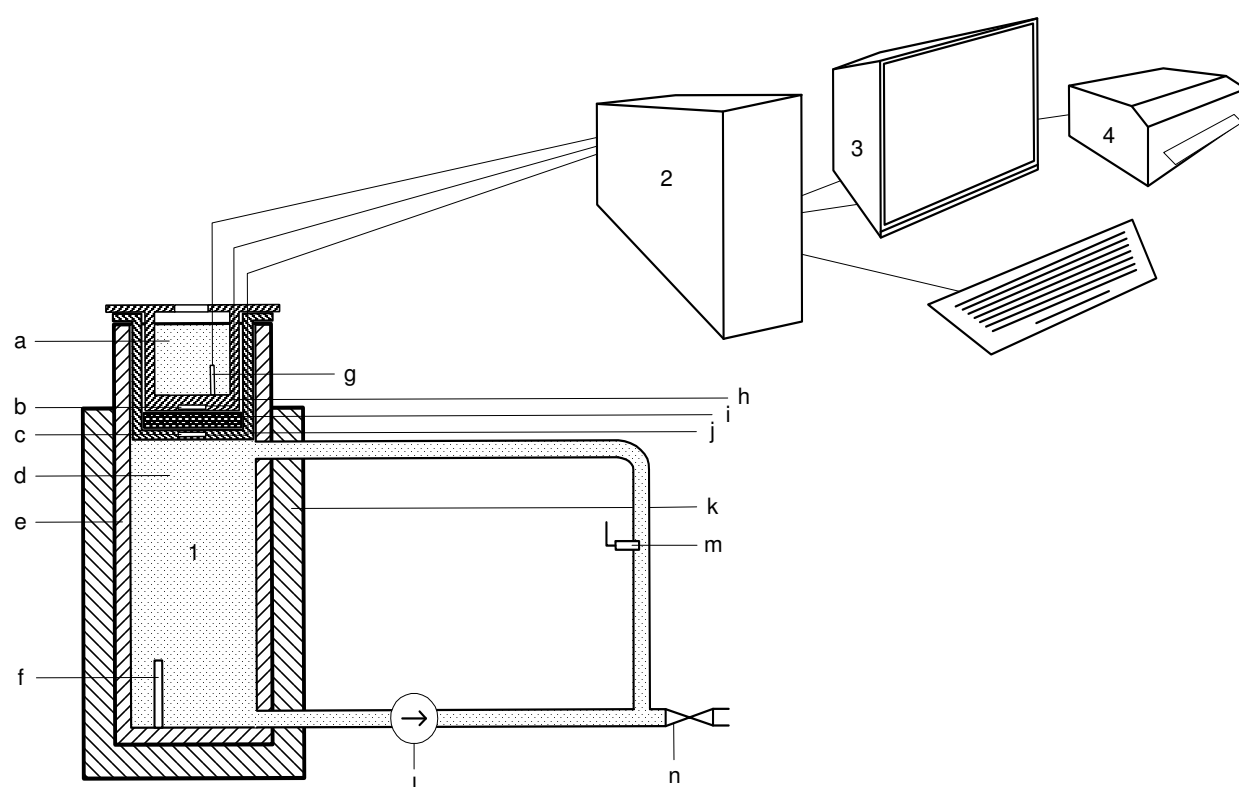
3.2.2.2. Stacionarna metoda paralelnih ploča

Koeficijent toplinske vodljivosti, k , beskrvasnih tijesta određen je stacionarnom metodom paralelnih ploča koja je modificirana u svrhu određivanja k uzoraka beskrvasnih tijesta. Shema uređaja sa paralelnim pločama (TC 1) nalazi se na *slici 12* [67], a fotografija uređaja u *prilogu 1*. Jednadžba za izračunavanje koeficijenta toplinske vodljivosti temelji se na *Fourier-ovom* zakonu vođenja topline za jednodimenzionalno temperaturno polje, koja za konkretan slučaj glasi:

$$k = \frac{W \cdot c_p \cdot (T_f - T_i) \cdot \Delta s}{A \cdot (T_4 - T_3) \cdot \Delta \tau} \quad [\text{W/m K}] \quad (52)$$

gdje je:

W	masa vode koja se nalazi u spremniku za akumulaciju topline, [kg]
c_p	specifični toplinski kapacitet vode, [J/kg K]
T_f	temperatura vode nakon završetka mjerenja, [K]
T_i	temperatura vode → na početku mjerenja, [K]
Δs	debljina uzorka, [m]
A	površina izmjene topline, [m ²]
T_3	temperatura hladnije površine uzorka, [K]
T_4	temperatura toplije površine uzorka, [K]
$\Delta \tau$	vrijeme za koje se postigne toplinska ravnoteža, [s]



Slika 8. Shematski prikaz uređaja za mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti metodom paralelnih ploča, TC 1

- 1 Uređaj za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti
- a voda za akumulaciju topline,
- b temperaturno osjetilo 2 (mjeri temperaturu na gornjoj površini uzorka, T_3),
- c temperaturno osjetilo 1 (mjeri temperaturu na donjoj površini uzorka, T_4),

- d voda za zagrijavanje uzorka (toplinski spremnik) koju zagrijava grijač f na zadanu temperaturu koju kontrolira temperaturno osjetilo m,
- e spremnik za vodu volumena $0,006 \text{ m}^3$,
- f grijač vode u spremniku,
- g temperaturno osjetilo 3 (mjeri temperaturu vode za akumulaciju topline, T_i i T_f),
- h spremnik vode za akumulaciju topline volumena $0,0003 \text{ m}^3$,
- i mjerni uzorak,
- j dno mjerene posude,
- k izolacijski materijal,
- l pumpa za vodu koja osigurava konstantnu temperaturu u toplinskom spremniku,
- m kontrolno temperaturno osjetilo vode u toplinskom spremniku,
- n ispusni ventil,
- 2 PC,
- 3 Monitor,
- 4 Pisač.

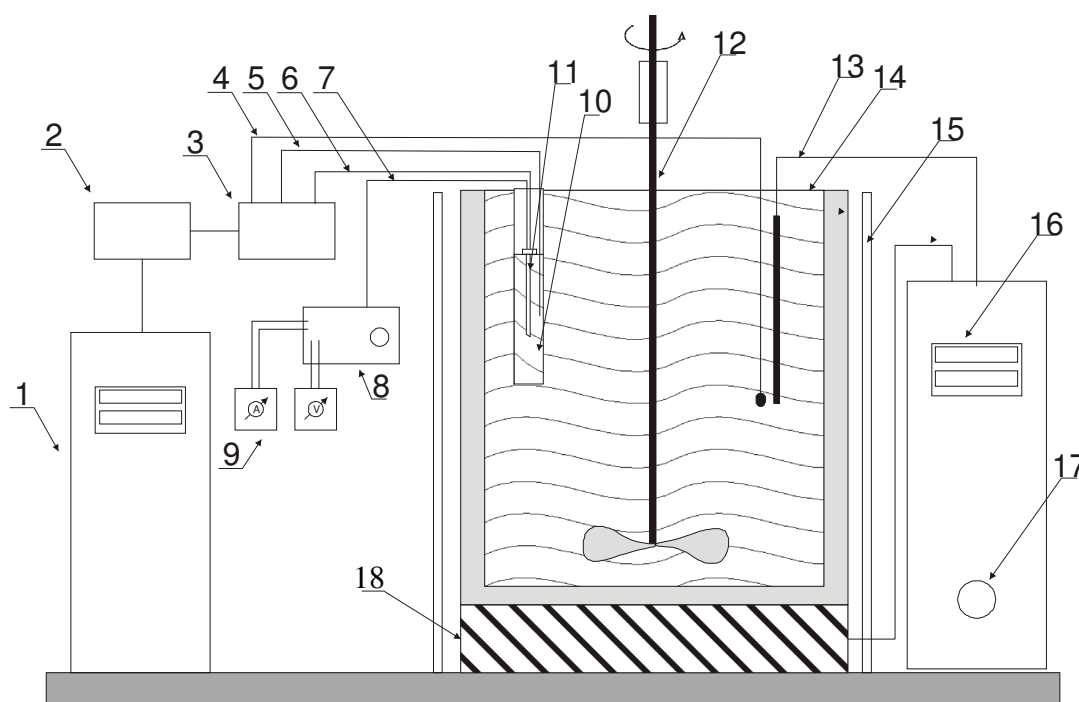
Uređaj je testiran standardnim tijestom AACC formulacije [71]. Mjerenja na uređaju TC 1 provedena su na sirovim uzorcima tijesta u temperaturnom intervalu od 40°C do 70°C .

Postupak mjerenja sastoji se u tome da se prvo nakon paljenja uređaja i pokretanja programa za prikupljanje podataka tijekom mjerenja, namjesti na potenciometru (na PC-u) temperatura na kojoj se želi odrediti koeficijent toplinske vodljivosti i uključi grijač kako bi se voda u spremniku zagrijala do namještene temperature. Dok se voda u spremniku grije pripremi se uzorak. Uzorak tijesta se zamijesi i stanji na željenu debljinu. Mogućnost uređaja je mjerenje uzoraka debljine od 0,1 do 1 cm debljine. Svi mjereni uzorci tijesta bili su debljine 0,3 cm. Tijesto se zatim oblikuje prema mjernoj glavi (površine $0,01075 \text{ m}^2$) i stavlja u donji dio mjerne glave. Gornji dio mjerne glave stavlja se preko uzorka pazeći da što bolje priliježe na gornju površinu uzorka tijesta, i vijcima se zateže uslijed čega višak tijesta izlazi sa strane. Na taj način se osigurava dobro prianjanje uzorka i površine preko koje se odvija prijenos topline. Gornji dio mjerne glave ima spremnik za akumulaciju topline u koji se sipa 150 mL destilirane vode, koja se prije sljedećeg mjerenja mijenja. Ukoliko je uzorak pripremljen za mjerenja na navedeni način, te je temperatura u spremniku dostigla željenu temperaturu mjerenja, mjernu glavu se donjom stranom uranja u spremnik s vodom za prijenos topline i pokreće program za praćenje i bilježenje podataka tijekom mjerenja. Mjerenje traje, ovisno o temperaturi na kojoj se određuje, 1,5 do 2 sata. Nakon što program zabilježi na sva tri mjerna

temperaturna osjetila temperaturu unutar 3 minute istu, toplinska ravnoteža je postignuta i mjerenje je završeno. Iz jednadžbe (52) izračuna se koeficijent toplinske vodljivosti.

3.2.2.3. Izrada uređaja na bazi nestacionarne metode pravocrtnog izvora topline

Određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti metodom pravocrtnog izvora topline ubraja se u skupinu nestacionarnih metoda određivanja. Uređaj, koji je prikazan na *slici 13* (prilog 2), sastoji se od dijela za mjerenje i dijela za bilježenje i obradu dobivenih podataka.



Slika 13. Shematski prikaz uređaja za određivanje koeficijenta toplinske provodljivosti pomoću uređaja s pravocrtnim izvorom topline

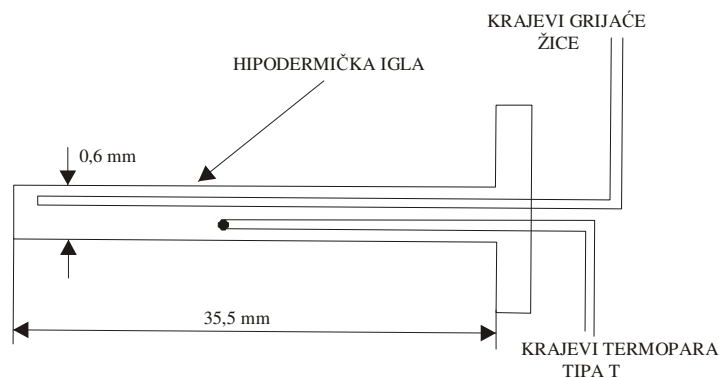
- 1 Računalo s odgovarajućim *software-om* za prikupljanje i obradu podataka
- 2 Pico 16 bitni A/D pretvornik s 8 analognih ulaza
- 3 Pojačalo OP-07A
- 4, 5, 6 Termoparovi tipa T
- 7 Grijač unutar mjernog osjetila s pravocrtnim izvorom topline

- 8 Upravljački sklop grijača mjernog osjetila
- 9 UT-58 A Digitalni multimetar
- 10 Posuda za uzorak
- 11 Mjerno osjetilo s pravocrtnim izvorom topline
- 12 Miješalica (10 o/min)
- 13 Termopar tipa T
- 14 Posuda za termostariranje uzorka (10 L)
- 15 Zaštitni plašt od tankog lima
- 16 Regulator s kodirom
- 17 Regulator snage grijaćeg tijela
- 18 Grijaće tijelo

Uređaj se sastoji od posude kružnog presjeka od nehrđajućeg čelika 18/10 volumena 10 L koja se nalazi na grijućoj plohi. Pri dnu posude postavljena je miješalica koja potpomaže prijenos topline s donjih slojeva ulja prema vrhu. Broj okretaja mješaćeg tijela je takav da ne izaziva vrtložna strujanja. Oko cijelog sklopa nalazi se plašt od tankog lima zbog sigurnijeg rukovanja uređajem. Od istog takvog lima napravljena su i dva poklopca za zaštitu pri radu uslijed mogućeg prskanja ulja tijekom mjerenja. Temperaturu ulja u posudi kontrolira regulator preko temperature sonde Pt 100.

Uljna kupelj tijekom mjerenja koeficijenta toplinske vodljivosti služi za termostatiranje uzoraka beskvasnih tijesta na temperaturu na kojoj se dalje odvija mjerenje pomoću mjernog osjetila s pravocrtnim izvorom topline.

Mjerno osjetilo s pravocrtnim izvorom topline sastoji se od hipodermičke igle u kojoj se nalazi grijaća žica otpora $78,18 \Omega/\text{m}$ i termopar tipa T (bakar-konstantan) vanjskog promjera 0,009", tj. 0,0225 mm čiji se vrh nalazi na pola dužine grijaće žice. Unutar mjernog osjetila grijaća žica i termopar su međusobno izolirani teflonskom trakom, a donji i gornji kraj igle su zatvoreni dvokomponentnim ljepilom (*epoxy* smolom) Hipodermička igla koja je korištena za izradu mjernog osjetila promjera je 0,6 mm i dužine 35,5 mm. Da bi se osigurao radijalni prijenos topline omjer L/D mora biti najmanje 54 [74]. Omjer dužine (L) i promjera (D) mjernog osjetila (L/D) iznosi 59,16 što zadovoljava uvjet za osiguranjem radijalnog prijenosa topline kod konstruiranog mjernog osjetila s pravocrtnim izvorom topline prikazanog na *slici 14* (prilog 3).



Slika 14. Mjerno osjetilo uređaja s pravocrtanim izvorom topline za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti

Korišteni termopar unutar mjernog osjetila s pravocrtanim izvorom topline kao i termopar korišten za mjerenje temperature uzorka beskvasnog tijesta pokriva temperaturno područje od $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Termopar tipa T ima otkriven vrh, vremenska konstanta mu iznosi 0,005 sekunde i vrijeme odziva 0,025 sekundi. Od proizvođača termopara tipa T (*Cole-Parmer International, U.S.A.*) dobivena je tablica s vrijednostima funkcionalne ovisnosti termoelektričnog napona o temperaturi (**prilogu 4**) u temperaturnom intervalu od $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Za temperaturni interval u kojem je provedeno mjerenje temperature tijekom određivanja koeficijenta toplinske vodljivosti ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) napravljena je tablica s vrijednostima funkcionalne ovisnosti napona o temperaturi. Mjerenja su provedena pomoću otporničke PT-100 sonde priključene na uređaj za mjerenje temperature TESTO 635 istoimenog proizvođača uz kontrolni Hg – termometar. Dobivene vrijednosti poslužile su za korekciju vrijednosti dobivenih od proizvođača u radnom temperaturnom intervalu i kao takve u konačnici korištene tijekom mjerenja.

Termopar tipa T daje točnost očitavanja u mjernom području $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ približno $0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ili $0,4\text{ }\%$. Točnost očitavanja za sklop za pojačanje signala koji se sastoji od OP-07A elemenata, može se uzeti kao pogreška uređaja s kojim je sklop umjeravan. Sklop za pojačanje signala umjeravan je s *Digital Multimeter, Metex (4600 series)* čija je pogreška $\pm 0,05\text{ }\%$, koja istovremeno predstavlja grešku pojačala.

Za konverziju analognog u digitalni signal upotrijebljen je 16 bitni A/D pretvornik, PICO, s mogućnošću ulaza na 8 kanala, te programom za prikupljanje i obradu podataka (*PicoLog Recorder i PicoLog Player*). Kako je područje rada A/D pretvornika u V, a izlazni napon sa

termoparova u μV ($40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$) bilo je potrebno pojačati signal. To je postignuto stavljanjem pojačala na putu signala između termoparova i A/D pretvornika.

PICO 16 bitni A/D pretvornik daje pogrešku kod konverzije signala $\pm 0,1 \%$, točnost kompenzacije približno $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Kako je temperatura u laboratoriju gdje su provedena mjerenja stalna (cca $22 \text{ }^\circ\text{C}$) utjecaj temperature okoline na rad A/D pretvornika je zanemarena. Dakle, ukupna pogreška mjernog uređaja iznosi $\pm 0,55 \%$.

Mjerno osjetilo ima dva kraja (*slika 14.*). Jednim svojim krajem priključeno je (termoparom tipa T) na PICO 16 bitni A/D pretvornik koji je preko pojačala signala spojen s računalom gdje se na ekranu može očitati temperatura. Drugim krajem mjerno osjetilo spojeno je na izvor napona (grijaća žica) preko upravljačkog sklopa grijača mjernog osjetila. Upravljački sklop grijača je spojen dalje na dva multimetra na kojima se očitava jakost struje u amperima i napon u voltima. Iz ta dva podatka izračunava se snaga u watima prema jednadžbi:

$$P = U \cdot I \quad [\text{W}] \quad (53)$$

gdje je

P snaga, [W]

U napon, [V]

I jakost struje, [A]

Tijekom mjerenja na jednom digitalni multimetru očitavana je vrijednosti za napon rezolucijom od 10 mV s točnošću od $\pm 0,5 \%$, dok jakost struje očitavana rezolucijom od $0,01 \text{ mA}$ s točnošću od $\pm 0,8 \%$.

Jakost struje koja je korištena prilikom mjerenja koeficijenta toplinske vodljivosti beskvasnih tijesta iznosila je $0,12 \text{ A}$.

Mjerno osjetilo umjereno je pomoću $99,5 \%$ glicerola. Napravljeno je 10 mjerenja, gdje je vremenski raspon između aktiviranja električnih impulsa bio 10 minuta, što je dovoljno vremena kako bi se ujednačila temperatura unutar uzorka glicerola (razlika temperatura između dva temperaturna zapisa $<0,02 \text{ }^\circ\text{C}$) [2]. Srednja vrijednost izmjerenih vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti glicerola na srednjoj temperaturi od $30,14 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $0,2908 \pm 0,0409 \text{ W/m K}$ dok literaturna vrijednost iznosi $0,2856 \text{ W/m K}$ [78] što predstavlja pogrešku određivanja od $1,82 \%$. Stacionarni faktor umjeravanja iznosi $1,018$.

Kako se sistematske greške pokoravaju prirodnim zakonima njihov se utjecaj na mjerni rezultat može uzeti u obzir naknadno. Međutim, za neke je greške vrlo bitno da se otklone prije samog početka mjerenja, kao što je pravilan odabir metode i uređaja. Ukoliko se uređaj

posebno izrađuje svakako treba voditi računa prije svega o karakteristikama materijala koji služiti kao uzorak, pa tek onda u skladu s tim odabrati ostale komponente.

Postupak mjerenja sastoji se u tome da se uzorak beskvasnog tijesta stavi u kapsulu za uzorak kružnog presjeka 4,1 cm, dužine 8,1 cm i debljine stijenke 0,2 cm zatvori sa poklopcem i spusti u uljnu kupelj na željenoj temperaturi na termostatiranje. Na poklopcu kapsule za uzorak nalaze se dva otvora, jedan na sredini i jedan na pola od sredine do stijenke kapsule. Otvor na sredini poklopca je otvor za mjerno osjetilo s pravocrtnim izvorom topline, dok je drugi otvor za termopar tipa T koji mjeri temperaturu unutar uzorka tijekom mjerenja. Nakon što se uzorak termostatira, tj. postignu se izotermni uvjeti potrebni za mjerenje kroz otvore na poklopcu kapsule za uzorak uvodi se mjerno osjetilo dok je termopar tipa T već uveden. Kad termopar unutar uzorka zabilježi istu vrijednost temperature kao i termopar u mjernom osjetilu aktivira se električni impuls poznate snage u trajanju od 60 sekundi. Tijekom trajanja električnog impulsa bilježi se temperatura unutar uzorka.

Ova metoda određivanja ubraja se u nestacionarne metode kod kojih se interpretacija rezultata temelji na funkcionalnoj ovisnosti temperature i vremena.

Koeficijent toplinske vodljivosti računa se prema slijedećoj jednadžbi:

$$k = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot S} \left[\frac{W}{mK} \right] \quad (54)$$

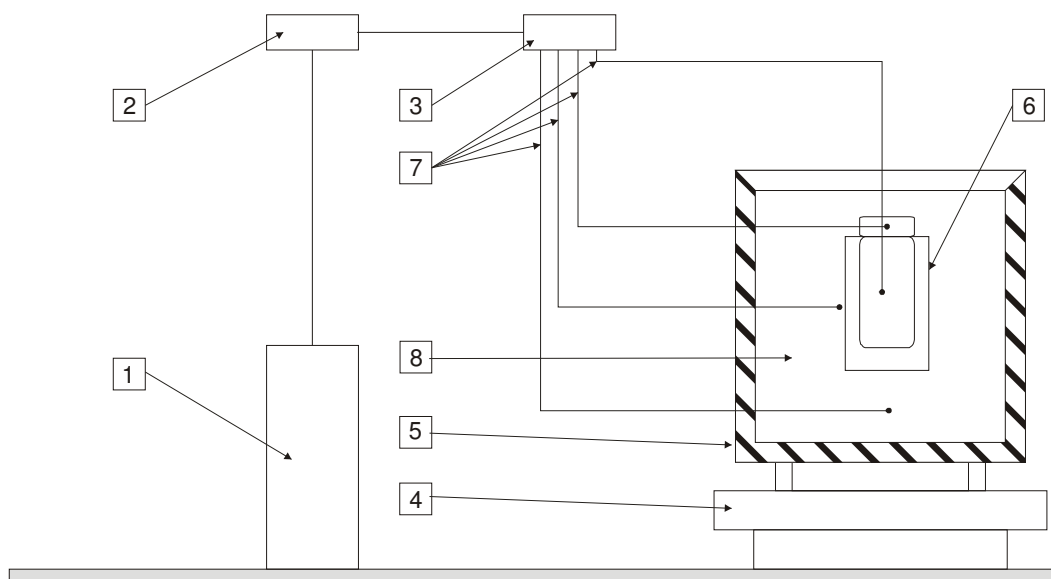
gdje je:

Q snaga grijaće žice, [W/m]

S nagib pravca koji se dobije iz dijagrama ovisnosti T o ln(t), i to dijela krivulje označenog kao II (*slika 11*; vrijeme linearnog prirasta temperature)

3.2.2.4. Izrada uređaja na temelju modificirane metode miješanja

Modificirani uređaj na temelju metode miješanja za laboratorijsko određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta prikazan je na *slici 15* (prilog 5). Uređaj se sastoji od plastične posude kružnog presjeka, promjera 28,5 cm, visine 26 cm sa odgovarajućim poklopcem. S unutrašnje strane plastične posude nalazi se izolacijski materijal (stiropor) u čijoj se sredini nalazi Dewar-ova posuda visine 11cm, promjera 10 cm s plaštom debljine 1 cm i pripadajućim poklopcem. U Dewar-ovu posudu stavlja se posuda s uzorkom. Izolacijski materijal oko Dewar-ove posude debljine je 7 cm. Cijeli sklop (kalorimetar) nalazi se na tresilici koja omogućava ravnomjerno miješanje, potrebno za pravilnu izmjenu topline.



Slika 15. Shema uređaja za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta tijekom procesiranja

- 1 PC 486, 80 MHz,
- 2 Pico 16 bitni A/D pretvornik,
- 3 Pojačalo OP-017A,
- 4 Tresilica,
- 5 Plastična posuda,
- 6 Dewar-ova posuda,
- 7 Termoparovi tipa T,
- 8 Izolacijski materijal

Za mjerenje temperature odabrani su termoparovi tipa T (bakar-konstantan) sa temperaturnim rasponom od - 250 °C do + 404 °C. Mjere se temperature na četiri mjesta u kalorimetru, kako je prikazano na *slici 15*. Temperatura ulja u vakuum boci, temperatura u poklopcu vakuum boce, temperatura u dnu izolacije i temperatura u plaštu izolacije. Za konverziju analognog u digitalni signal upotrijebljen je 16 bitni A/D pretvornik, PICO, s mogućnošću ulaza na 8 kanala, te programom za prikupljanje i obradu podataka (PicoLog Recorder i PicoLog Player). Kako je područje rada A/D pretvornika u V, a izlazni napon sa termoparova u μV ($40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$) bilo je potrebno pojačati signal. To je postignuto stavljanjem pojačala na putu signala između termoparova i A/D pretvornika.

Termopar tipa T daje točnost očitavanja u mjernom području 0 °C do 200 °C približno 0,8 °C ili 0,4 %. Točnost očitavanja za sklop za pojačanje signala koji se sastoji od OP-07A elemenata, može se uzeti kao pogreška uređaja s kojim je sklop umjeravan. Sklop za pojačanje signala umjeravan je s Digital Multimeter, Metex (4600 series) čija je pogreška $\pm 0,05$ %, koja istovremeno predstavlja grešku pojačala.

PICO 16 bitni A/D pretvornik daje pogrešku kod konverzije signala $\pm 0,1$ %, točnost kompenzacije približno 0,2 °C. Kako je temperatura u laboratoriju gdje su provedena mjerenja stalna (cca 22 °C) utjecaj temperature okoline na rad A/D pretvornika je zanemarena. Dakle, ukupna pogreška mjernog uređaja iznosi $\pm 0,55$ %.

Uređaj za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta na temelju modificirane metode miješanja testiran je s destiliranom vodom [107]. Dobivena vrijednost specifičnog toplinskog kapaciteta za destiliranu vodu na temperaturi od 46,03 °C iznosi $4,221 \pm 0,025$ kJ/kg °C dok je na istoj temperaturi literaturna vrijednost 4,1764 kJ/kg °C [78] što predstavlja pogrešku od 1,07 %.

Specifični toplinski kapaciteta kalorimetra se definira kao toplina koju je potrebno dovesti ili odvesti kalorimetru kako bi mu se temperatura povisila ili snizila za 1 °, a koji je potreban kao korekcijski faktor kod određivanja specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta.

Postupak određivanja sastoji se u tome da se 350 mL (koliki je volumen vakuum boce) motornog ulja (INA Delta 5, SAE 15W-40) zagrije na temperaturu u intervalu od 30 do 150 °C i ulije u *Dewar-ovu* posudu. Prije toga termoparovi se postave na svoja mjesta u izolaciji, te se nakon stavljanja *Dewar-ove* posude na za nju predviđeno mjesto i u ulje uroni termopar, te se uvede i u mjesto predviđeno za to u pripadajućem poklopcu. Za sve navedeno potrebno je 30-tak sekundi, nakon čega se uključi tresilica i aktivira program za praćenje i bilježenje promjena temperature tijekom mjerenja. Nakon 2 sata temperature u sve četiri točke su izjednačene i mjerenje je završeno. Vrijeme trajanja eksperimenta ovisi o početnoj temperaturi kalorimetra i temperaturi ulja, tj. temperaturi mjerenja. Iz linearnog dijela dijagrama ovisnosti T o t (temperatura-vrijeme), iz nagiba pravca izračunava se specifični toplinski kapacitet kalorimetra prema slijedećoj jednadžbi:

$$H_k = \frac{c_{pu} \cdot m_u \cdot [t_e - t_{iu} - \left(\frac{dt}{d\tau} \cdot \tau_e\right)]}{t_{ik} - t_e + \left(\frac{dt}{d\tau}\right) \cdot \tau_e} \quad [\text{J/K}] \quad (55)$$

gdje je

H_k specifični toplinski kapacitet kalorimetra, [J/K]

c_{pu}	specifični toplinski kapacitet ulja, [J/kg K]
m_u	masa ulja, [kg]
t_e	temperatura ravnoteže, [°C]
$t_{iu} = t_{ik}$	početna temperatura ulja i kalorimetra [°C]
$\frac{dt}{d\tau}$	nagib pravca linearnog dijela krivulje T,t, [°C/s]
τ_e	ravnotežno vrijeme, [s]

Specifičnog toplinskog kapaciteta uzorka određuje se tako da se 350 mL motornog ulja zagrije na oko 5 ° višu temperaturu nego li je to temperatura na kojoj želimo odrediti c_p i ulije u vakuum bocu, te se u nju stavlja prethodno pripremljen uzorak. Uzorak beskvasnog tijesta zamijesi se i odvaže oko 17 g uzorka. Uzorak (17 g) se vakuumira i zavari (*Vaxsy System, Zeppter*) u polietilensku vrećicu koja ima zanemarivo mali specifični toplinski kapacitet koji se ne uzima u obzir tijekom mjerenja. Tako pripremljenom uzorku izmjeri se temperatura, te se smješta u vakuum bocu u kojoj se nalazi ulje na temperaturi za 5° višoj od one na kojoj se želi odrediti c_p . Vakuum boca se zatvara, kroz poklopac se uvodi termopar koji bilježi temperaturu ulja unutar vakuum boce, i termopar u izolaciju čepa vakuum boce. Ostali termoparovi su na mjestu. Nakon svih navedeni predradnji aktivira se program za praćenje i bilježenje temperature tijekom određivanja. Nakon 2 sata temperature u sve četiri točke su izjednačene i mjerenje je završeno. Vrijeme trajanja eksperimenta ovisi o početno temperaturi kalorimetra i temperaturi ulja, tj. temperaturi mjerenja. Iz zakona o očuvanju mase i energije slijedi da je ukupna količina topline uzorka i kalorimetra početnog stanja jednaka količini topline konačnog stanja uvećana za gubitke topline iz sustava u okolinu, i to prema jednadžbi:

$$c_{puz} \cdot m_{uz} \cdot t_{iuz} + c_{pu} \cdot m_u \cdot t_{iu} + H_k \cdot t_{ik} = c_{puz} \cdot m_{uz} \cdot t_{fuz} + c_{pu} \cdot m_u \cdot t_{fu} + H_k \cdot t_{fk} + R \quad (56)$$

gdje je

c_{puz}	specifični toplinski kapacitet uzorka, [kJ/kg K]
c_{pu}	specifični toplinski kapacitet ulja, [kJ/kg K]
H_k	specifični toplinski kapacitet kalorimetra, [kJ/K]
m_{uz}	masa uzorka, [kg]
m_u	masa ulja, [kg]

t_{ik}	početna temperatura kalorimetra, [°C]
$t_{iuž}$	početna temperatura uzorka, [°C]
t_{iu}	početna temperatura ulja, [°C]
t_{fk}	konačna temperatura kalorimetra, [°C]
$t_{fuž}$	konačna temperatura uzorka, [°C]
t_{fu}	konačna temperatura ulja, [°C]
t_e	ravnotežna temperatura, [°C]
R	toplinski gubici, [kJ]

$$R = (c_{pu} \cdot m_u + c_{pk} \cdot m_k + c_{puz} \cdot m_{už}) \cdot \frac{dt}{d\tau} \cdot \tau_e \quad (57)$$

$$t_{iu} = t_{ik} \text{ i } t_{fu} = t_{fk} \quad (58)$$

$$\frac{dt}{d\tau} \cdot \tau_e \quad (59)$$

$$c_{puz} = \frac{B \cdot (t_{fu} - t_{iu} - T_R)}{m_{už} \cdot (T_R - t_{fuž} + t_{iuž})} \quad (60)$$

$$B = c_{pu} \cdot m_u + H_k \quad (62)$$

$$T_R = \left(\frac{dt}{d\tau} \right) \cdot \tau_e \quad (63)$$

Specifični toplinski kapacitet beskvasnih tijesta računa se prema jednadžbi (60) s obzirom na temperaturu na kojoj je postignuto ravnotežno stanje (konstantna izmjena topline), te ta temperatura i predstavlja temperaturu c_p uzorka.

3.2.2.5. Određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (DSC)

Specifični toplinski kapacitet beskvasnih tijesta određivan je diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom *Sapphire* metodom [108] na uređaju *Mettler Toledo* model 822° opremljenog sa *STAR^e software-om* sa pet različitih programa koji su međusobno povezani preko baze

podataka. Jedan od tih programa je i izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta Sapphire metodom.

Uzorci od oko 10 mg beskrvasnih tijesta odvagani su (*Mettler Toledo*, $\pm 10 \mu\text{g}$) u standardne aluminijske posudice (40 μL) koje su zatim zatvorene aparatom za zatvaranje (*Crucible Sealing Press, Mettler Toledo*). Na sredini poklopca probušena je rupica ($\leq 50 \mu\text{m}$) koja je omogućavala izlazak vode iz uzorka tijekom zagrijavanja, što je predstavljalo približno istovjetne uvjete koji se događaju kada se procesira tijesto (pečenje i prženje) u stvarnim uvjetima. Posudica s uzorkom smještena je unutar komore za mjerenje na predviđeno mjesto dok je druga (referentna posudica) bila prazna posudica.

Totalna kalibracija uređaja napravljena je s n-oktan/In, kalibracija toplinskog toka napravljena je s indijem (In) dok je prije svakog mjerenja uređaj kalibriran *sapphirom* (Al_2O_3) zbog metode određivanja [108].

Metoda određivanja specifičnog toplinskog kapaciteta beskrvasnih tijesta pomoću Sapphir metode sastojala se od:

- a) kalibracija uređaja sapphirom prije svakog mjerenja,
- b) zagrijavanje (propuštanje) prazne (*blank*) posudice u uvjetima određivanja,
- c) zagrijavanje (propuštanje) posudice s uzorkom u uvjetima određivanja prvi put,
- d) zagrijavanje (propuštanje) posudice s uzorkom u uvjetima određivanja drugi put.

Uvjeti određivanja: temperaturni raspon od 20 do 150 °C, prve 4 minute izotermni uvjeti na 20 °C, zagrijavanje do 150 °C uz režim od 5 °C/min, i na kraju ponovno izotermni interval u trajanju od 4 minute na postignutoj temperaturi od 150 °C. Za svaki uzorak napravljeno je najmanje pet ponavljanja.

Specifični toplinski kapacitet beskrvasnih tijesta određen je nakon mjerenja uporabom STAR^e programa koji sadrži opciju izračunavanja specifičnog toplinskog kapaciteta Sapphire metodom.

3.2.2.6. Određivanje gustoće metodom vaganja

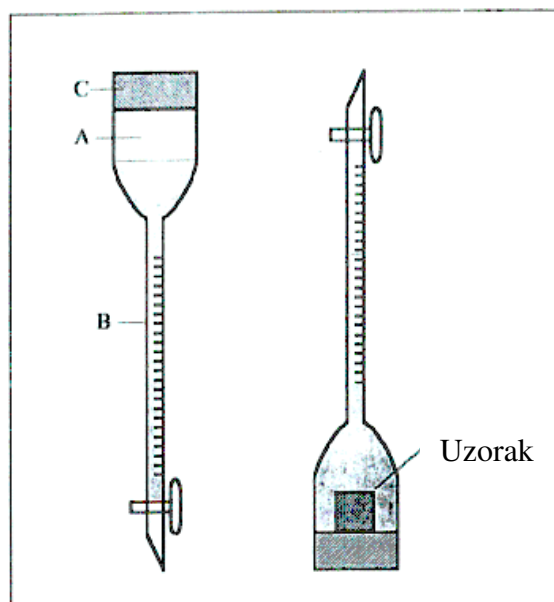
Određivanje gustoće gravimetrijskom metodom sastoji se u vaganju uzorka (*Gibertini, Crystal 200CE*) beskrvasnog tijesta dok se uzorak nalazi u točno određenom i poznatom volumenu. Uzorci sirovih beskrvasnih tijesta vagani su u kalupima od oko 1 cm^3 čije dimenzije su provjerene digitalnim mikrometrom (*Schut*) rezolucije 0,001 mm i točnosti $\pm$

0,002 mm. Gustoća se naknadno izračuna iz izraza (11). Ovom metodom određena je gustoća sirovim uzorcima beskvasnih tijesta. Za svaki uzorak napravljeno je najmanje tri ponavljanja.

3.2.2.7. Određivanje gustoće metodom istiskivanja tekućine

Određivanje gustoće metodom istiskivanja tekućine određivana je gustoća pečenih uzoraka beskvasnih tijesta. Kao medij za određivanje služila je voda. Voda je korištena osim što je lako dostupna i nije skupa, i zato što nisu uočene promjene na uzorcima tijekom mjerenja. Mjerenje traje svega nekoliko sekundi. Određivanje se sastoji iz stavljanja pečenog zorka tijesta mase 3 g u graduirani cilindar s proširenjem s jedne strane (*slika 16*) brzim zatvaranjem cilindra i brzim očitavanjem na graduiranoj skali koliko se je povisio nivo vode u stupcu uslijed uranjanja pečene okruglice beskvasnog tijesta. Volumen tijesta kontroliran je mjerenjem promjera okruglice digitalnim mikrometrom (*Schut*) rezolucije 0,001 mm i točnosti $\pm 0,002$ mm i računanjem volumena iz jednadžbe za kuglu.

Za svaki uzorak napravljeno je najmanje tri ponavljanja.



Slika 16. Prikaz graduiranog cilindra za određivanje gustoće metodom istiskivanja tekućine

3.2.2.8. Računska metoda određivanja temperaturne vodljivosti

Temperaturna vodljivost beskvasnih tijesta određena je računski iz izraza (9). Nakon što su određeni koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i gustoća kao funkcija temperature temperaturna vodljivost je izračunata iz tih podataka preko jednadžbe (9).

3.2.2.9. Proces pečenja i temperaturni profil unutar uzoraka beskvasnih tijesta tijekom procesiranja

U uređaju *HS 73 Halogen Moisture Analyzer, Mettler Toledo* provedena je simulacija procesa pečenja uz temperaturu unutar komore za pečenje od 190 °C. Temperatura je bilježena tijekom 2330 sekundi termoparovima tipa T u sredini okruglice beskvasnog tijesta mase oko 3 g čime je dobiven temperaturni profil unutar uzorka tijesta. Nisu svi uzorci beskvasnih tijesta pečeni isto vrijeme. Uzorci su pečeni s obzirom na svoj sastav neki duži, a neki kreći vremenski period što je ovisilo o intenzitetu fizikalnih, kemijskih i biokemijskih promjena koje u nekom slučaju nisu dopuštale pečenje duže od 600 sekundi. Takvo je tijesto tijesto HS standardne formulacije. Zbog svog sastava to tijesto počelo je crniti po površini nakon 600 sekundi pečenja u komori temperature 190 °C, te je pečenje prekinuto.

Mjerenje temperature u uzorku ponovljeno je deset puta. Na deset uzastopnih mjerenja primijenjeno je statističko pravilo 3σ nakon čega je jedan dio podataka odbačen. Rezultatima koji se pokoravaju pravilu 3σ određena je srednja vrijednost, te su dalje uporabljani u izračunavanju.

Temperatura je mjerena termoparom tipa T. Termopar tipa T daje točnost očitavanja u mjernom području 0 °C do 200 °C približno 0,8 °C ili 0,4 %. Točnost očitavanja za sklop za pojačanje signala koji se sastoji od OP-07A elemenata, može se uzeti kao pogreška uređaja s kojim je sklop umjeravan. Sklop za pojačanje signala umjeravan je s Digital Multimeter, Metex (4600 series) čija je pogreška $\pm 0,05\%$, koja istovremeno predstavlja grešku pojačala.

PICO 16 bitni A/D pretvornik daje pogrešku kod konverzije signala $\pm 0,1\%$, točnost kompenzacije približno 0,2 °C. Kako je temperatura u laboratoriju gdje su provedena mjerenja stalna (cca 22 °C) utjecaj temperature okoline na rad A/D pretvornika je zanemarena. Dakle, ukupna pogreška mjernog uređaja iznosi $\pm 0,55\%$.

3.2.2.10. Izrada jednadžbi za predviđanje toplinskih svojstava beskvasnih tijesta

Izrada jednadžbi za predviđanje toplinskih svojstava beskvasnih tijesta temelji se na eksperimentalnim podacima dobivenim mjerenjima i to za koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet, gustoću, temperaturni profil i temperaturnu vodljivost.

Na osnovi eksperimentalnih podataka dobivenih za svako pojedino toplinsko svojstvo, i funkcionalne ovisnosti o temperaturi izrađene su jednadžbe koje služe za brže i jednostavnije izračunavanje vrijednosti za k , c_p i α .

Budući da se radi o beskvasnom tijestu odnosno biološkom materijalu koji je podložen, uslijed djelovanja topline, raznim fizikalnim, kemijskim i biokemijskim promjenama, a kako su toplinska svojstva karakteristika sastava materijala i njegove strukture, tijekom izrade jednadžbi za predviđanje toplinskih svojstava tijesta posebna pažnja je usmjerena ka točkama u kojima je došlo do nagle promjene vrijednosti toplinskog svojstva. Cijeli period procesiranja koji je promatran (20 °C do 150 °C) podijeljen je u faze kod kojih dolazi do različitih fizikalnih, kemijskih i biokemijskih promjena, te s obzirom na to dane su jednadžbe iz kojih se najbolje (uz najmanju pogrešku) može izračunati željeno toplinsko svojstvo.

Industrijski proračuni toleriraju pogrešku maksimalno do 10 % [23, 104].

Za navedena toplinska svojstva i beskvasna tijesta standardne AACCC i HS formulacije, tijesto za kroštule, tijesto za mlince, krumpirovo tijesto i pšenično tijesto bez dodatka dane su jednadžbe polinoma drugog reda i linearne jednadžbe ovisnosti toplinskog svojstva o temperaturi, koje daju vrijednosti uz najmanju pogrešku.

REZULTATI

4. REZULTATI

Rezultati mjerenja prikazani su u obliku dijagrama i tablica.

U **tablici 8** dane su vrijednosti određivanja udjela vode, pepela, proteina, masti i škroba u uzorcima beskrvasnih tijesta i pšeničnog i krumpirovog brašna.

Na **slici 16** dana je ovisnost prividne gustoće beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi u sredini uzorka na temperaturi procesiranja od 190 °C.

Na **slikama** od **17** do **22** dana je ovisnost prividne gustoće beskrvasnih tijesta standardne formulacije AACC i HS, tijesta za kroštule, tijesta za mlince, krumpirovog tijesta i tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na 190 °C. Na slikama se nalaze eksperimentalne vrijednosti dobivene preko modela za predviđanje prividne gustoće beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi.

Za predviđanje vrijednosti prividne gustoće dane su jednadžbe polinoma drugog reda i jednadžbe pravca s obzirom na koeficijent korelacije i četiri pokazatelja uspješnosti korelacije. Parametri tih jednadžbi dani su u **tablici 9**.

Na **slici 23** vidi se temperaturni profil unutar okruglica beskrvasnih tijesta tijekom procesiranja na temperaturi od 190 °C.

Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti svih 6 uzoraka beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi prikazan je na **slici 24**, dok je na **slikama 25 do 30** prikazana ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi određenog pomoću uređaja s pravocrtним izvorom topline i stacionarnom metodom paralelnih ploča, te vrijednosti prema predloženom modelu za svaki uzorak posebno.

U **tablici 10** nalaze se vrijednosti parametara jednadžbi za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti za svaku formulu beskrvasnog tijesta u ovisnosti o temperaturi ($k = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $k = a \cdot t + b$) za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije. U **tablici 11** nalaze se vrijednosti parametara jedne jednadžbe za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti za sve formulacije beskrvasnog tijesta u ovisnosti o temperaturi ($k = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $k = a \cdot t + b$) za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije.

Slika 31 i **tablica 12** odnose se na specifični kapacitet kalorimetra koji predstavlja korekcijski faktor pri izračunavanju vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta beskrvasnih tijesta modificiranom metodom miješanja.

Tablice 12 do 17 daju eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (62) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta modificiranom metodom miješanja i vrijednost za specifični toplinski kapaciteta u ovisnosti o temperaturi.

Slika 32 daje ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta o temperaturi.

Na **slikama 33 do 38** prikazana je ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta o temperaturi određenog modificiranom metodom miješanja i predviđene vrijednosti prema predloženim modelima za svako tijesto posebno.

U **tablici 18** nalaze se vrijednosti parametara jednadžbi za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi prema jednadžbama $c_p = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $c_p = a \cdot t + b$ za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije. U **tablici 19** nalaze se vrijednosti parametara dvije jednadžbe za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi ($c_p = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $c_p = a \cdot t + b$) za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije.

Rezultati specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta određenih *DSC-om* prikazani su na **slikama 39 do 44** za svaku formulaciju posebno, dok su na **slici 45** prikazane vrijednosti za sve uzorke.

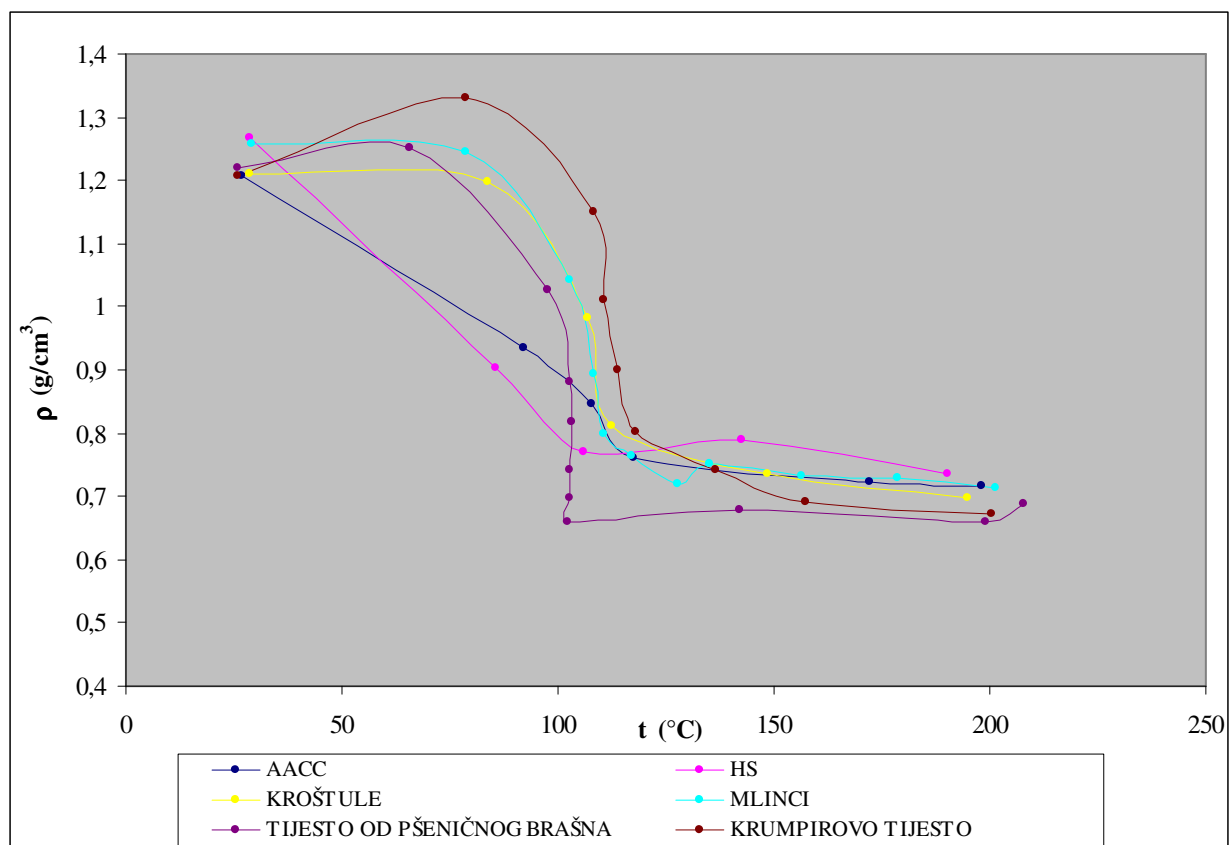
Slika 46 prikazuje ovisnost temperaturne vodljivosti beskvasnih tijesta o temperaturi određene računskom metodom.

Tablica 20 daje vrijednosti temperaturne vodljivosti beskvasnih tijesta na odgovarajućoj temperaturi određene računskom metodom iz eksperimentalnih podataka za koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i prividnu gustoću.

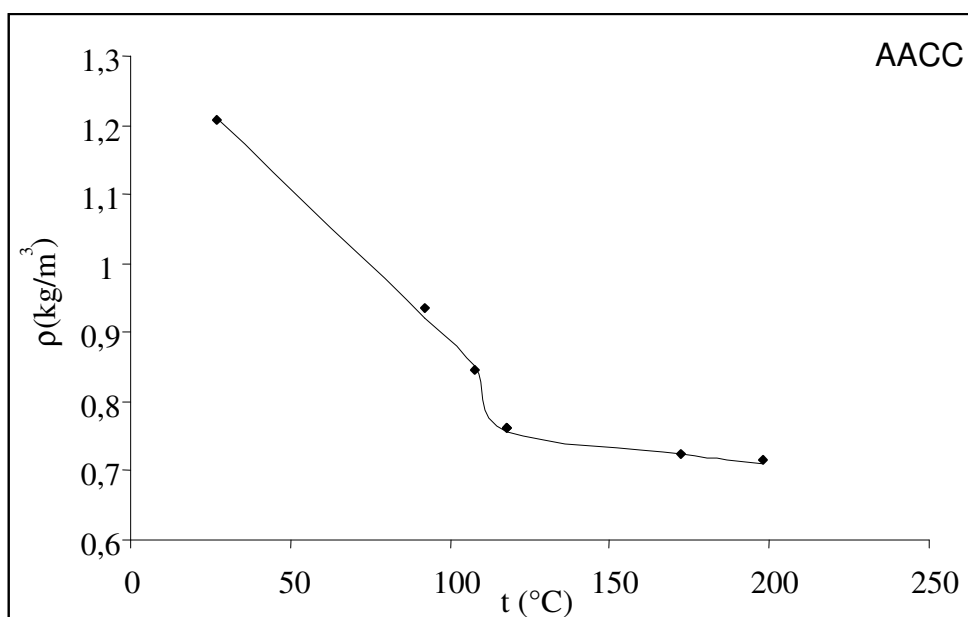
Na rezultate je primijenjena ANOVA statistička analiza podataka primjenom programa Statistika 7.

Tablica 8 Udjeli vode, pepela, proteina, masti i škroba u uzorcima beskvasnih tijesta i pšeničnog i krumpirovog brašna

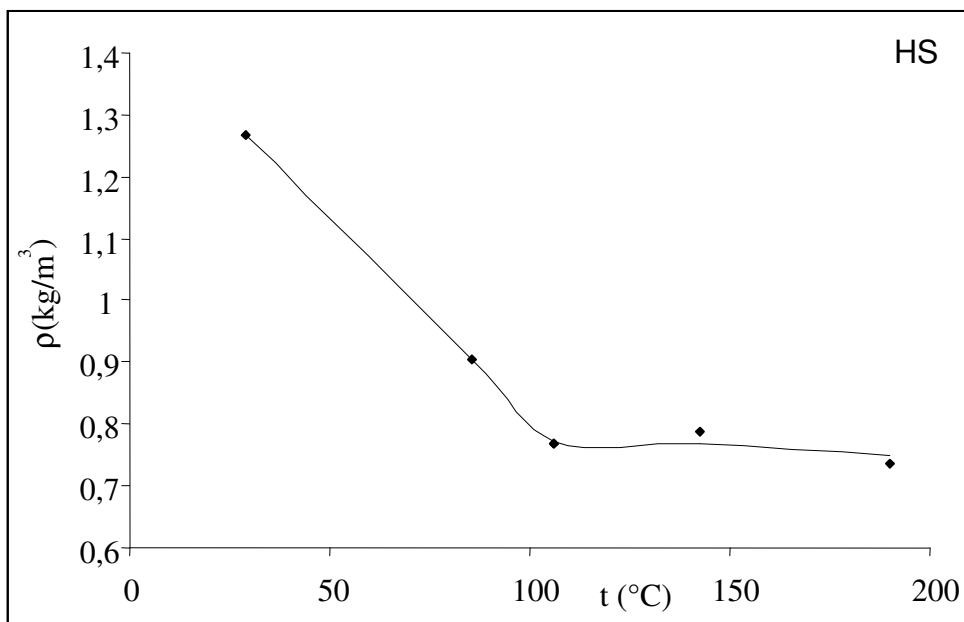
Uzorci beskvasnih tijesta	Voda (maseni udio, %)	Pepeo (maseni udio, %)	Proteini (maseni udio, %)	Masti (maseni udio, %)	Škrob (maseni udio, %)
AACC	18,46	0,5427	4,63	6,88	33,48
HS	17,5	1,3163	6,44	7	40,41
KROŠTULE	29,16	1,5474	8,09	6,65	42,35
MLINCI	37,15	1,2845	6,66	-	48,53
TIJESTO OD PŠENIČNOG BRAŠNA BEZ DODATAKA	40,78	0,8806	5,38	-	46,15
KRUMPIROVO TIJESTO	44,66	2,1384	6,32	-	35,05 (pšenični) 35,57 (krumpirov)
PŠENIČNO BRAŠNO T-550	13,36	0,5381	11,18	-	71,53
KRUMPIROVO BRAŠNO	12,94	1,7042	16,85	-	72,59



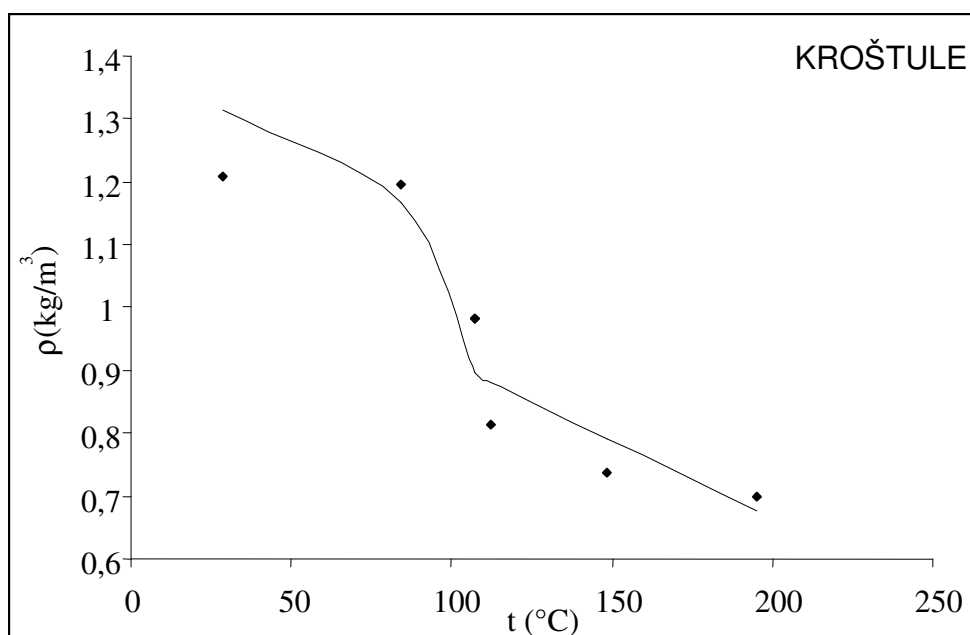
Slika 16. Ovisnost prividne gustoće beskvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi u sredini uzorka na temperaturi procesiranja od 190 °C



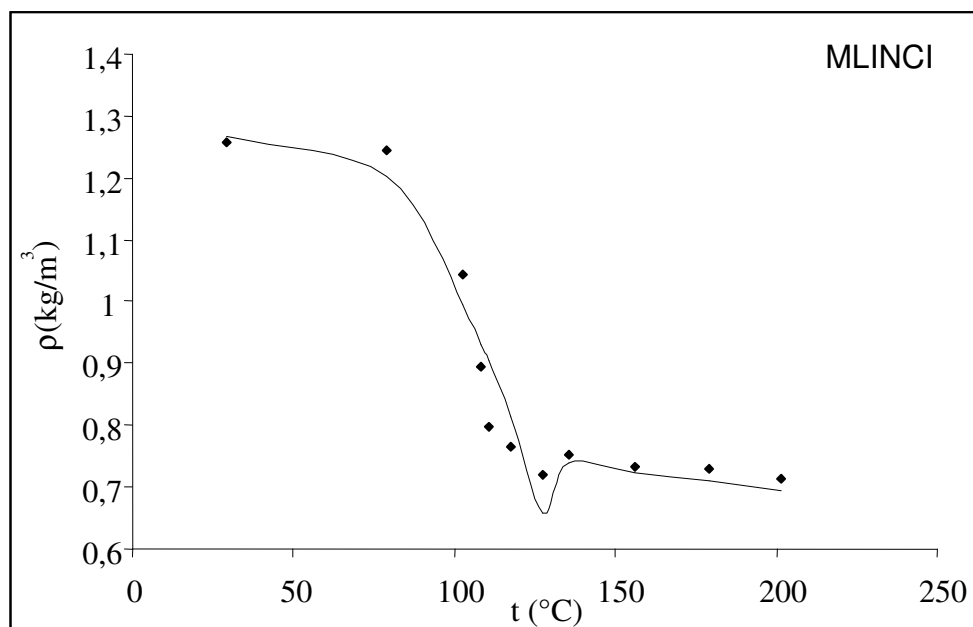
Slika 17. Ovisnost prividne gustoće beskvasnog tijesta standardne AACC formulacije o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na 190 °C (• eksperimentalne vrijednosti, — jednađba za predviđanje vrijednosti)



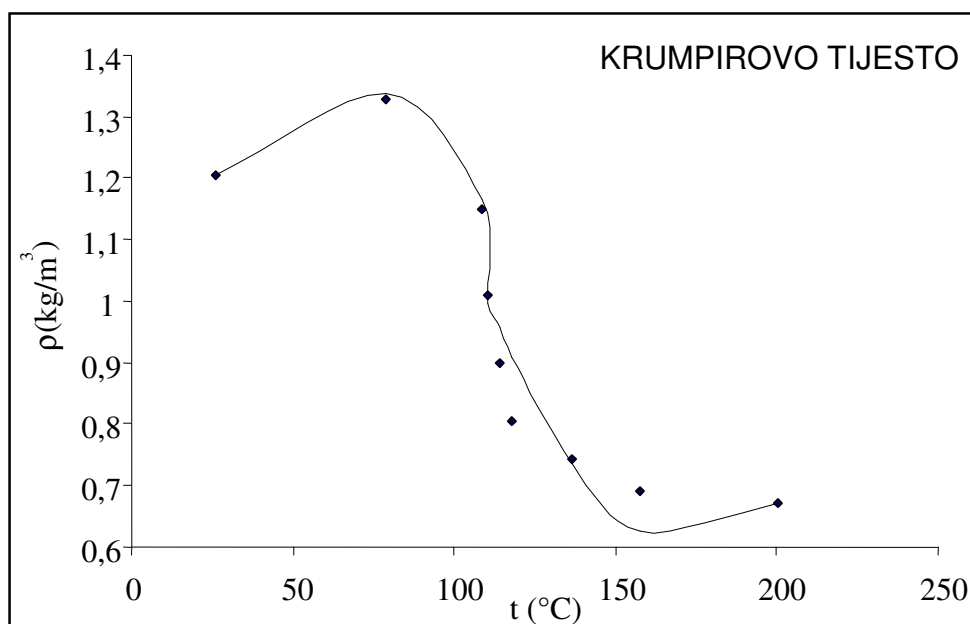
Slika 18. Ovisnost prividne gustoće beskvasnog tijesta standardne HS formulacije o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na 190 °C (• eksperimentalne vrijednosti, — jednađba za predviđanje vrijednosti)



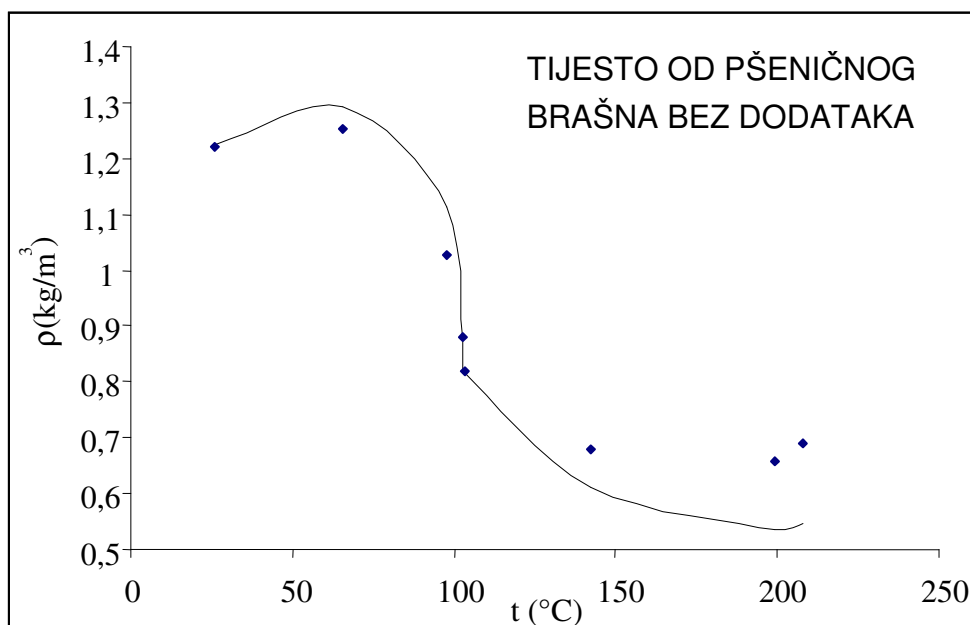
Slika 19. Ovisnost prividne gustoće beskvasnog tijesta za kroštule o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na 190 °C (• eksperimentalne vrijednosti, — jednađba za predviđanje vrijednosti)



Slika 20. Ovisnost prividne gustoće beskvasnog tijesta za mlince o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na 190 °C (• eksperimentalne vrijednosti, — jednađba za predviđanje vrijednosti)



Slika 21. Ovisnost prividne gustoće beskvasnog krumpirovog tijesta o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na 190 °C (• eksperimentalne vrijednosti, — jednadžba za predviđanje vrijednosti)



Slika 22. Ovisnost prividne gustoće beskvasnog tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na 190 °C (• eksperimentalne vrijednosti, — jednadžba za predviđanje vrijednosti)

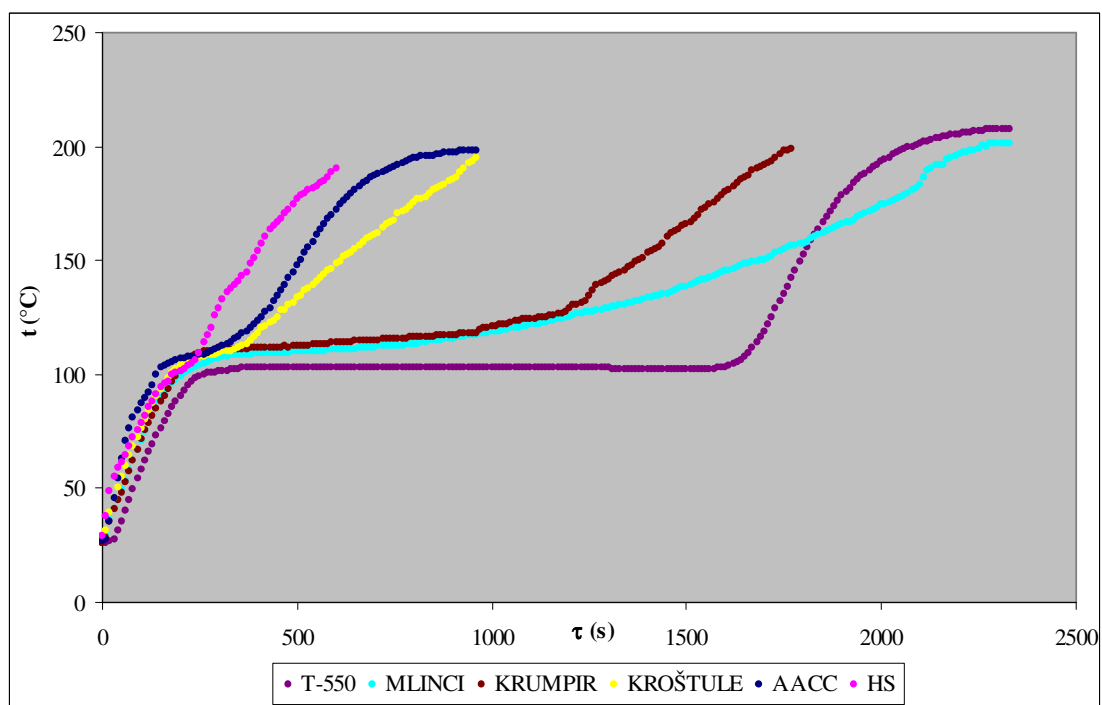
Tablica 9. Vrijednosti parametara za predviđanje prividne gustoće beskvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi prema jednadžbama $\rho = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $\rho = a \cdot t + b$ za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije (R^2 , P, χ^2 i RMSE)

Uzorak	Temperaturni interval	Parametri jednadžbi za predviđanje			R^2	P (%) ^a	hi-kvadrat (χ^2) ^b	RMSE ^c
		a	b	c				
AACC	26,9 ≤ t ≤ 108	-0,0044	1,3276	-	0,9971	0,31	0,00005	0,0503
	108,1 ≤ t ≤ 198,2	-0,0006	0,828	-	0,9772			
HS	28,9 ≤ t ≤ 106,2	-0,0064	1,4528	-	1	0,009	0,0001	0,004
	106,3 ≤ t ≤ 190,2	-0,0004	0,826	-	0,4623			
KROŠTULE	28,83 ≤ t ≤ 83,9	-0,0001	0,0129	0,9341	1	1,72	0,00547	0,3029
	84 ≤ t ≤ 194,9	-0,0025	1,1632	-	0,6671			
MLINCI	29,2 ≤ t ≤ 127,6	-0,0001	0,0095	1,0756	0,9272	0,008	0,00235	0,0277
	127,7 ≤ t ≤ 201,5	0,000001	0,001	0,8561	0,9103			
TIJESTO OD PŠENIČNOG BRAŠNA BEZ DODATAKA	25,8 ≤ t ≤ 97,9	-0,00001	0,0108	1,0133	1	5,68	0,0076	0,1849
	98 ≤ t ≤ 207,9	0,00004	-0,015	1,9357	0,9539			
KRUMPIROVO TIJESTO	25,8 ≤ t ≤ 108,3	-0,0001	0,0129	0,9402	1	1,15	0,0023	0,1078
	108,4 ≤ t ≤ 200,3	0,0001	-0,0347	3,6114	0,8229			

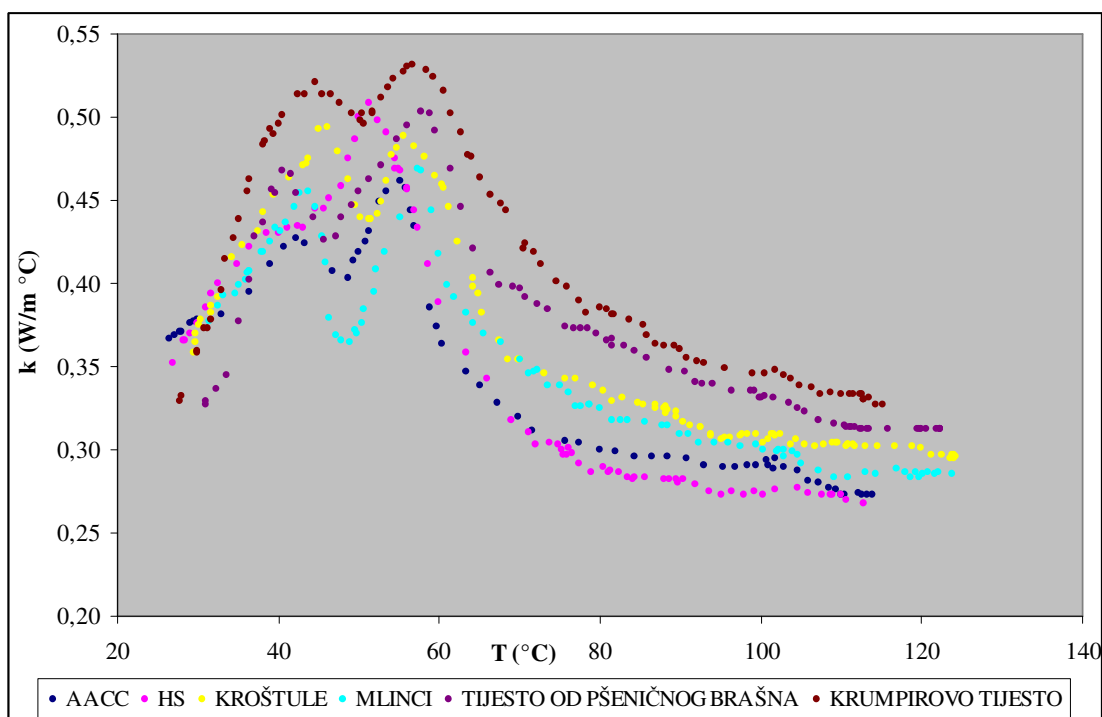
^a P - korelacija je prihvatljiva ukoliko su vrijednosti za P do 10 %.

^b (χ^2) - što je vrijednost manja (bliže nuli) to je uspješnost korelacije veća.

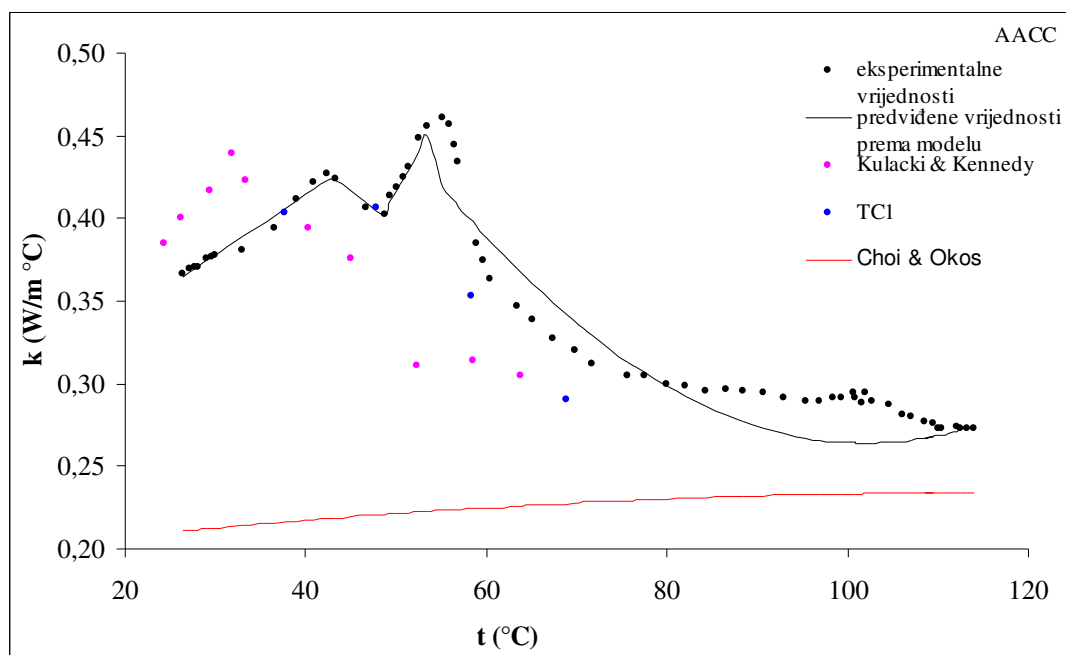
^c RMSE (srednje kvadratno odstupanje) - uspješnost korelacije je veća što je vrijednost za RMSE manja.



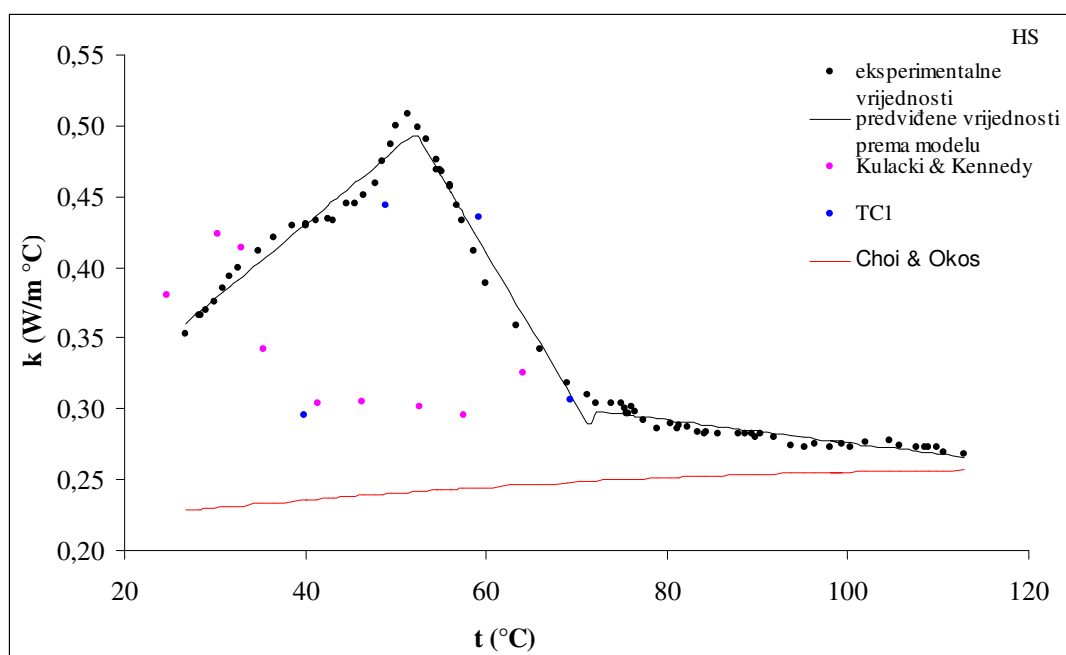
Slika 23 Temperaturni profil unutar okruglica beskvasnih tijesta tijekom procesiranja na temperaturi od 190 °C.



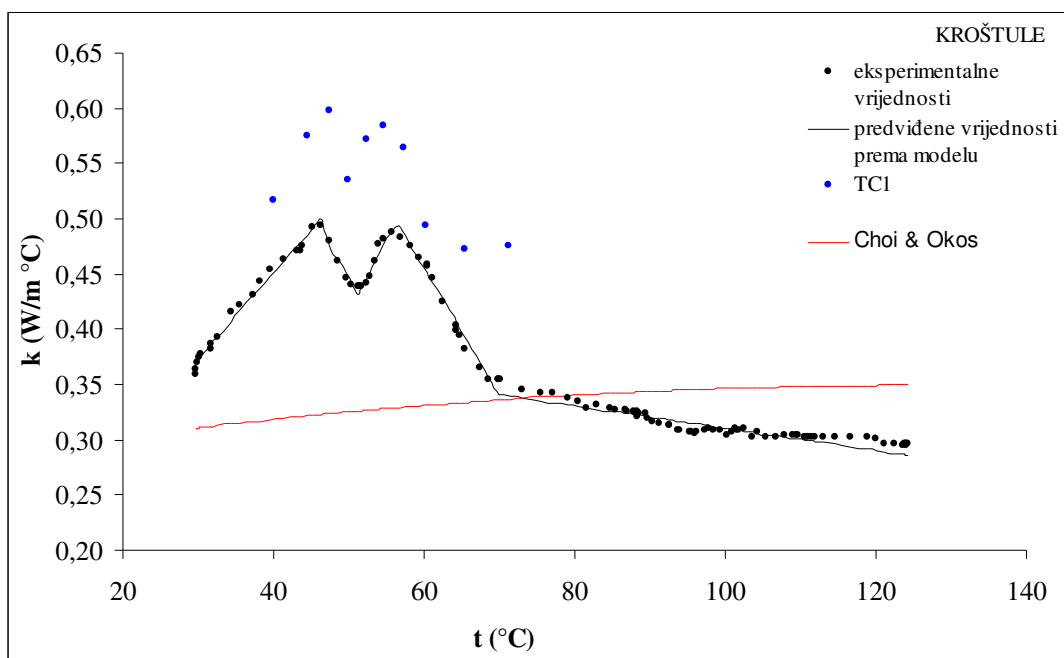
Slika 24 Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti beskvasnih tijesta o temperaturi određen metodom s pravocrtnim izvorom topline.



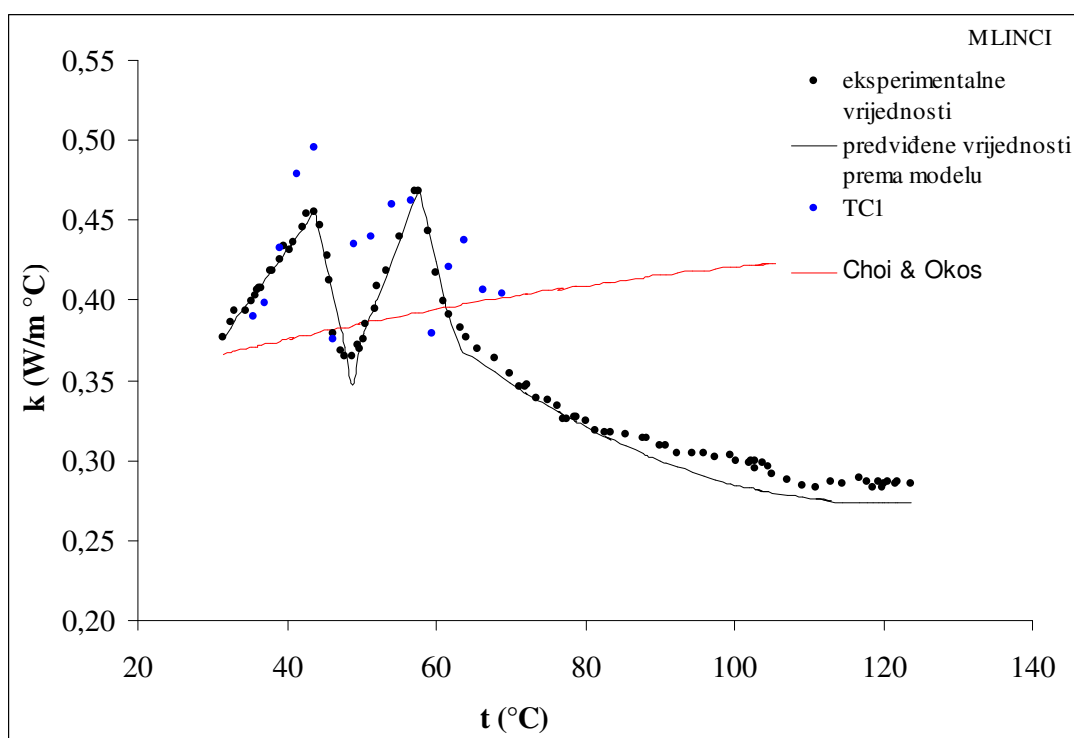
Slika 25 Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi za standardnu AAC formulaciju tijesta određenog metodom s pravocrtnim izvorom topline i metodom paralelnih ploča na uređaju TC1.



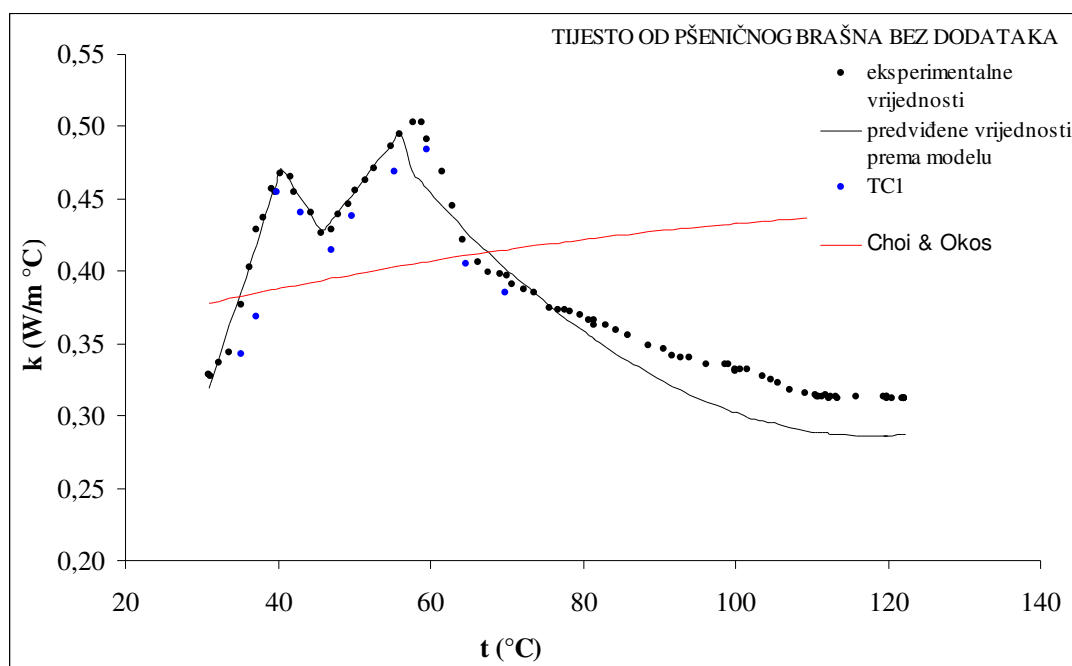
Slika 26 Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi za standardnu HS formulaciju tijesta određenog metodom s pravocrtnim izvorom topline i metodom paralelnih ploča na uređaju TC1.



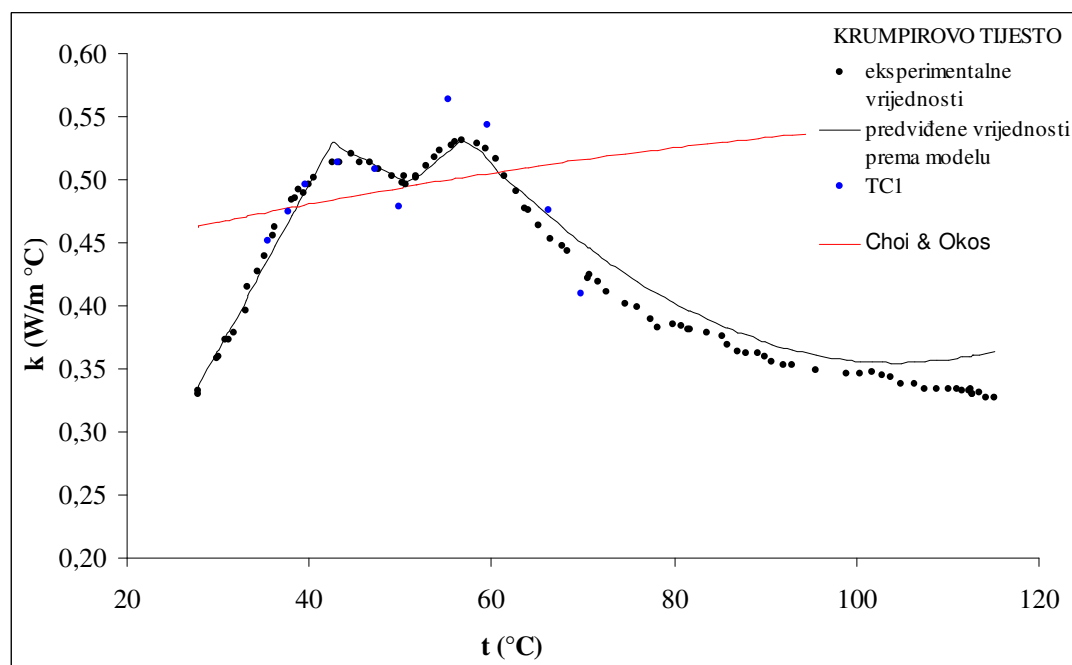
Slika 27 Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi tijesta za kroštule određenog metodom s pravocrtnim izvorom topline i metodom paralelnih ploča na uređaju TC1.



Slika 28 Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi tijesta za mlince određenog metodom s pravocrtnim izvorom topline i metodom paralelnih ploča na uređaju TC1.



Slika 29 Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka određenog metodom s pravocrtnim izvorom topline i metodom paralelnih ploča na uređaju TC1.



Slika 30 Ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi krumpirovog tijesta određenog metodom s pravocrtnim izvorom topline i metodom paralelnih ploča na uređaju TC1.

Tablica 10. Vrijednosti parametara u jednadžbama ($k = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $k = a \cdot t + b$) za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije (R^2 , P, χ^2 i RMSE)

Uzorak	Temperaturni interval t (°C)	Parametri jednadžbi za predviđanje			R^2	P (%) ^a	hi-kvadrat (χ^2) ^b	RMSE ^c
		a	b	c				
AACC	26,4 ≤ t ≤ 42,3	0,0037	0,2668	-	0,9717	3,81	0,0003	0,083662
	42,4 ≤ t ≤ 48,7	-0,004	0,5959	-	0,9761			
	48,8 ≤ t ≤ 53,5	0,0093	-0,0482	-	0,962			
	53,6 ≤ t ≤ 113,9	0,00007	-0,0143	0,9944	0,8827			
HS	26,8 ≤ t ≤ 51,4	0,0053	0,2184	-	0,9531	0,01	0,0001	0,022361
	51,5 ≤ t ≤ 71,2	-0,0108	1,0585	-	0,9746			
	71,3 ≤ t ≤ 112,9	-0,0008	0,3561	-	0,8255			
KROŠTULE	29,6 ≤ t ≤ 46,2	0,0078	0,1391	-	0,9868	1,37	0,00003	0,037417
	46,3 ≤ t ≤ 51,2	-0,0121	1,051	-	0,9682			
	51,3 ≤ t ≤ 55,7	0,0128	-0,2232	-	0,9549			
	55,8 ≤ t ≤ 68,6	-0,0115	1,1415	-	0,9749			
	68,7 ≤ t ≤ 124,2	-0,001	0,4103	-	0,8645			
MLINCI	31,4 ≤ t ≤ 43,8	0,0064	0,1752	-	0,9863	2,25	0,0001	0,074162
	43,9 ≤ t ≤ 48,9	-0,0209	1,3696	-	0,8871			
	49,0 ≤ t ≤ 57,8	0,0123	0,2409	-	0,9904			
	57,9 ≤ t ≤ 61,8	-0,0196	1,6007	-	0,9866			
	61,9 ≤ t ≤ 123,8	0,00003	-0,0072	0,7051	0,9758			
TIJESTO OD PŠENIČNOG BRAŠNA BEZ DODATAKA	30,9 ≤ t ≤ 40,4	0,0159	-0,1718	-	0,9763	4,79	0,0004	0,11619
	40,5 ≤ t ≤ 45,6	-0,0082	0,8029	-	0,9698			
	45,7 ≤ t ≤ 57,7	0,0068	0,1153	-	0,9936			
	57,8 ≤ t ≤ 122,2	0,00005	-0,0118	0,9822	0,952			
KRUMPIROVO TIJESTO	27,8 ≤ t ≤ 43,3	0,0132	-0,0315	-	0,9738	3,23	0,0002	0,097468
	43,4 ≤ t ≤ 50,6	-0,0036	0,6809	-	0,9404			
	50,7 ≤ t ≤ 58,4	0,0061	0,1854	-	0,9821			
	58,5 ≤ t ≤ 115,1	0,00008	-0,0167	1,2262	0,982			

^a P - korelacija je prihvatljiva ukoliko su vrijednosti za P do 10 %.

^b (χ^2) - što je vrijednost manja (bliže nuli) to je uspješnost korelacije veća.

^c RMSE (srednje kvadratno odstupanje) - uspješnost korelacije je veća što je vrijednost za RMSE manja.

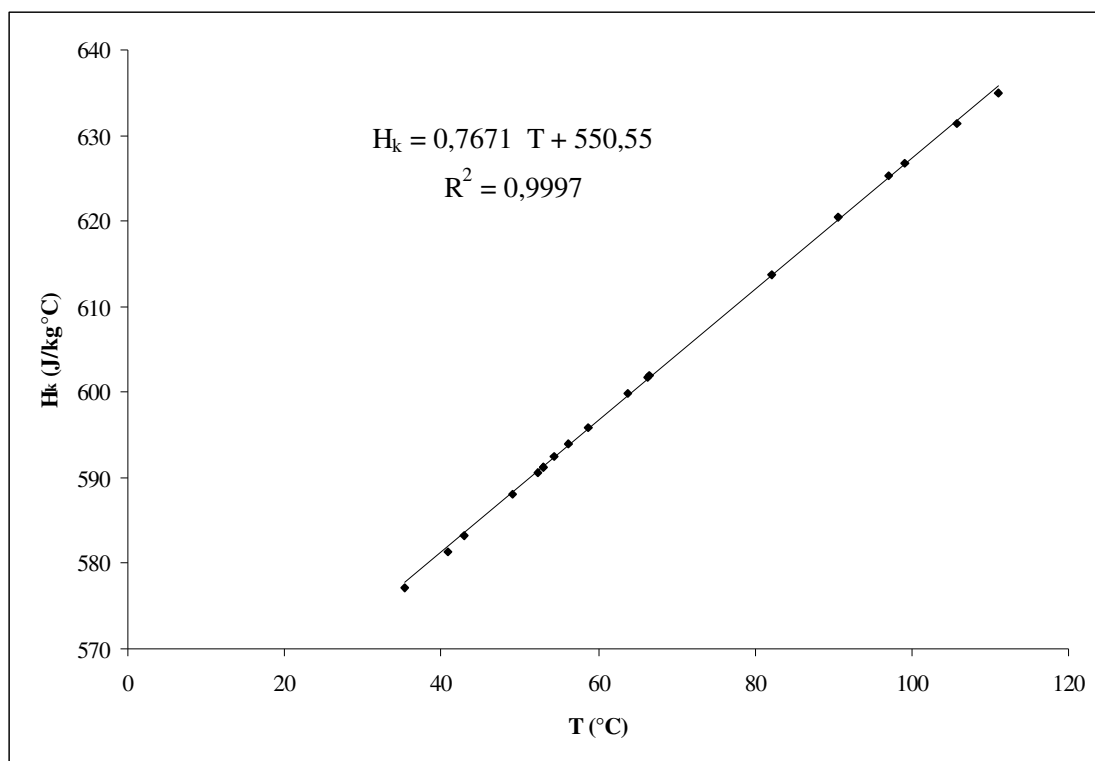
Tablica 11. Vrijednosti parametara u jednadžbama ($k = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $k = a \cdot t + b$) za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti koje vrijede za tijesta standardne formulacije AACC i HS, tijesto za kroštule, tijesto za mlince pšenično tijesto bez dodataka u ovisnosti o temperaturi za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije (R^2 , P, χ^2 i RMSE)

Uzorak	Temperaturni interval t (°C)	Parametri jednadžbi za predviđanje			R^2	P (%) ^a	hi-kvadrat (χ^2) ^b	RMSE ^c
		a	b	c				
AACC	26,4 ≤ t ≤ 46,7	0,0065	0,1786	-	0,9665	5,83	0,000791	0,131149
	46,8 ≤ t ≤ 56,8	0,0069	0,0992	-	0,8123			
	56,9 ≤ t ≤ 113,9	0,00006	-0,0131	0,966	0,9877			
HS	26,4 ≤ t ≤ 46,7	0,0065	0,1786	-	0,9665	7,14	0,000839	0,125698
	46,8 ≤ t ≤ 56,8	0,0069	0,0992	-	0,8123			
	56,9 ≤ t ≤ 112,9	0,00006	-0,0131	0,966	0,9877			
KROŠTULE	26,4 ≤ t ≤ 46,7	0,0065	0,1786	-	0,9665	4,48	0,000418	0,10583
	46,8 ≤ t ≤ 56,8	0,0069	0,0992	-	0,8123			
	56,9 ≤ t ≤ 124,2	0,00006	-0,0131	0,966	0,9877			
MLINCI	26,4 ≤ t ≤ 46,7	0,0065	0,1786	-	0,9665	4,63	0,000625	0,100499
	46,8 ≤ t ≤ 56,8	0,0069	0,0992	-	0,8123			
	56,9 ≤ t ≤ 123,8	0,00006	-0,0131	0,966	0,9877			
TIJESTO OD PŠENIČNOG BRAŠNA BEZ DODATAKA	26,4 ≤ t ≤ 46,7	0,0065	0,1786	-	0,9665	8,73	0,0012	0,1533
	46,8 ≤ t ≤ 56,8	0,0069	0,0992	-	0,8123			
	56,9 ≤ t ≤ 122,2	0,00006	-0,0131	0,966	0,9877			

^a P - korelacija je prihvatljiva ukoliko su vrijednosti za P do 10 %.

^b (χ^2) - što je vrijednost manja (bliže nuli) to je uspješnost korelacije veća.

^c RMSE (srednje kvadratno odstupanje) - uspješnost korelacije je veća što je vrijednost za RMSE manja.



Slika 31. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta kalorimetra (H_k) o temperaturi određenog modificiranom metodom miješanja.

Tablica 12. Eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (55) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta kalorimetra i vrijednosti za H_k u ovisnosti o temperaturi

t_i ulja (°C)	t_e (°C)	τ_e (min)	$(dt/d\tau)$	T_R (°C)	H_k (J/kg K)
40,4	35,4	42,0	-0,040	-1,680	577,051
41,6	40,8	15,0	-0,054	-0,803	581,437
44,3	43,0	23,0	-0,059	-1,352	583,235
50,6	49,0	7,0	-0,088	-0,615	588,094
55,0	52,2	17,0	-0,099	-1,690	590,658
55,8	53,0	15,0	-0,109	-1,632	591,295
59,5	53,0	40,0	-0,106	-4,240	591,295
55,9	56,3	11,0	-0,112	-1,232	593,913
65,0	54,4	50,0	-0,116	-5,785	592,408
65,0	58,8	22,0	-0,136	-2,983	595,882
71,6	63,9	31,0	-0,128	-3,971	599,863
71,6	66,5	16,0	-0,138	-2,210	601,873
86,7	66,3	49,0	-0,200	-9,800	601,719
98,4	82,2	50,0	-0,178	-8,915	613,818
113,1	90,7	50,0	-0,245	-12,270	620,365
123,1	97,1	55,0	-0,244	-13,404	625,21
150,0	99,2	71,0	-0,275	-19,532	626,784
128,4	105,8	40,0	-0,290	-11,612	631,374
140,1	111,0	46,0	-0,306	-14,067	634,899

Tablica 13. Eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (62) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnog tijesta standardne AACC formulacije i vrijednost za specifični toplinski kapaciteta beskvasnog tijesta standardne AACC formulacije u ovisnosti o temperaturi

t_i ulja (°C)	t_f ulja (°C)	t_e (°C)	τ_e (min)	m (g)	(dt/d τ)	T_R (°C)	cp (kJ/kg K)
32,5	30,9	31,5	81	0,0175383	-0,0161	-1,3041	2,8162
35,8	30,8	31,8	53	0,0170868	-0,0814	-4,3142	2,8321
34,2	32,7	33,7	57	0,0175634	-0,0215	-1,2255	2,8526
36	34,7	35,5	51	0,0170383	-0,0334	-1,7034	2,9817
37,6	35,4	36,2	64	0,0170182	-0,0417	-2,6688	3,1057
38,6	36,6	37,9	32	0,0175024	-0,0476	-1,5232	3,2112
41,2	38	40,7	42	0,0175732	-0,0472	-1,9824	3,3198
50	39,2	41,4	70	0,0170697	-0,1372	-9,604	3,4233
46,1	40,7	42,1	89	0,0175362	-0,0518	-4,6102	3,5132
47,6	43,5	44,7	55	0,0174057	-0,0662	-3,6417	3,7276
50,1	45	48	48	0,0170705	-0,0229	-1,1006	3,2691
54,7	48,6	51,9	46	0,0170051	-0,0791	-3,6386	3,3332
56,8	49,7	53,8	48	0,0170559	-0,0701	-3,3668	3,6478
60,6	52	54,6	75	0,0173119	-0,0946	-7,095	3,6710
60,7	50,2	55,6	67	0,0172605	-0,0824	-5,5208	3,6623
66,5	57,2	58,4	82	0,0170391	-0,1	-8,2	3,2653
68,6	57,9	59,6	90	0,0170059	-0,1	-9	3,1825
74,6	61,9	64,4	83	0,0170032	-0,1125	-9,3375	2,8977
77,9	65,1	67,5	79	0,0170391	-0,1296	-10,238	2,6658
86	59,3	70,1	65	0,0171768	-0,0563	-3,6564	2,4990
86,3	71,2	77,6	57	0,0171851	-0,1607	-9,1599	2,2735
86,9	77,2	85,7	45	0,0170111	-0,1814	-8,163	2,1255

Tablica 14. Eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (62) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnog tijesta standardne HS formulacije i vrijednost za specifični toplinski kapaciteta beskvasnog tijesta standardne HS formulacije u ovisnosti o temperaturi

t_i ulja (°C)	t_f ulja (°C)	t_e (°C)	τ_e (min)	m (g)	(dt/d τ)	T_R (°C)	cp (kJ/kg K)
37,9	32,9	33,8	66	0,01732	-0,0457	-3,0162	2,7755
35,9	33,1	33,9	70	0,01709	-0,0334	-2,338	2,7757
37,3	32,5	33,9	68	0,01725	-0,0358	-2,437	2,7480
35,9	33,1	34	66	0,01737	-0,0341	-2,2506	2,7412
35,5	33,2	34,5	55	0,01703	-0,0327	-1,7985	2,8372
40,2	34,3	35,2	84	0,01743	-0,0354	-2,9736	2,8875
36,8	34,3	36,2	65	0,01753	-0,0398	-2,587	3,0226
35,9	34,2	36,5	30	0,01704	-0,0391	-1,173	3,0676
39,7	35,8	38,5	48	0,01725	-0,0423	-2,0304	3,3009
44,2	39,2	40,9	72	0,01709	-0,0501	-3,6072	3,5901
46,3	41,3	42,3	63	0,01701	-0,0557	-3,5078	3,7604
48	43,3	44,4	54	0,01703	-0,0604	-3,2616	3,9395
51,5	44,1	45,7	86	0,01704	-0,067	-5,762	4,0213
53,1	46,1	49,7	53	0,01743	-0,0997	-5,2851	4,0223
52,7	45,1	51,8	34	0,0172	-0,1	-3,4	3,6796
58,7	49,1	51,8	70	0,01709	-0,0821	-5,747	3,6197
61,4	51,1	52,7	100	0,01757	-0,087	-8,7	3,0327
61,9	52,9	55,3	76	0,01702	-0,0976	-7,4176	2,9246
72,3	60,5	62,5	87	0,01744	-0,113	-9,831	2,8901
72,7	61,8	66,9	66	0,01701	-0,1361	-8,9826	2,6943

Tablica 15. Eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (62) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnog tijesta za kroštule i vrijednost za specifični toplinski kapaciteta beskvasnog tijesta za kroštule u ovisnosti o temperaturi

t_i ulja (°C)	t_f ulja (°C)	t_e (°C)	τ_e (min)	m (g)	(dt/dτ)	T_R (°C)	cp (kJ/kg K)
36,4	34,3	35,3	64	0,01743	-0,0283	-1,8112	1,4929
40,5	37,5	38,1	75	0,01712	-0,0342	-2,565	1,7912
43,3	39,8	40,6	82	0,01726	-0,0453	-3,7146	2,7521
43,4	39,9	41,9	54	0,01708	-0,05	-2,7	2,9593
49,6	43,7	44	85	0,01712	-0,0567	-4,8195	3,0768
54,2	46,5	44,3	127	0,01751	-0,0512	-6,5024	3,1245
49,2	43,7	45,2	64	0,01748	-0,0688	-4,4032	3,1795
53,1	46,5	47,6	75	0,01734	-0,0744	-5,58	2,6084
58,4	51,4	53,8	76	0,01734	-0,0714	-5,4264	3,3938
61,7	53,9	54,3	90	0,01725	-0,0676	-6,084	3,4545
58,4	51,4	55,6	51	0,01711	-0,106	-5,406	3,5187
58,7	53,3	56,8	67	0,01711	-0,0707	-4,7369	3,4696
65,6	55,7	58,3	83	0,017	-0,1004	-8,3332	2,6246
66,5	56,5	58,4	85	0,01739	-0,1	-8,5	2,6103
72,3	61,8	63,4	88	0,017	-0,1114	-9,8032	2,2675
74,9	64,3	67,6	78	0,01703	-0,1258	-9,8124	2,1615
74,9	66	72,4	60	0,01735	-0,1358	-8,148	2,0774
83,5	70,1	73,3	80	0,01723	-0,1579	-12,632	2,0921
86,9	69,9	75,5	64	0,01748	-0,1628	-10,416	2,0372
83,1	67,5	76,4	64	0,0175	-0,1919	-12,282	2,0284
80,3	69,9	78,2	50	0,01759	-0,1904	-9,52	2,0192
96,8	78,9	79,1	124	0,0172	-0,1353	-16,777	2,0375
88	74,9	81,9	66	0,01701	-0,1835	-12,111	1,9924
94,3	78,9	86,1	84	0,01743	-0,1713	-14,389	1,9395

Tablica 16. Eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (62) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnog tijesta za mlince i vrijednost za specifični toplinski kapaciteta beskvasnog tijesta za mlince u ovisnosti o temperaturi

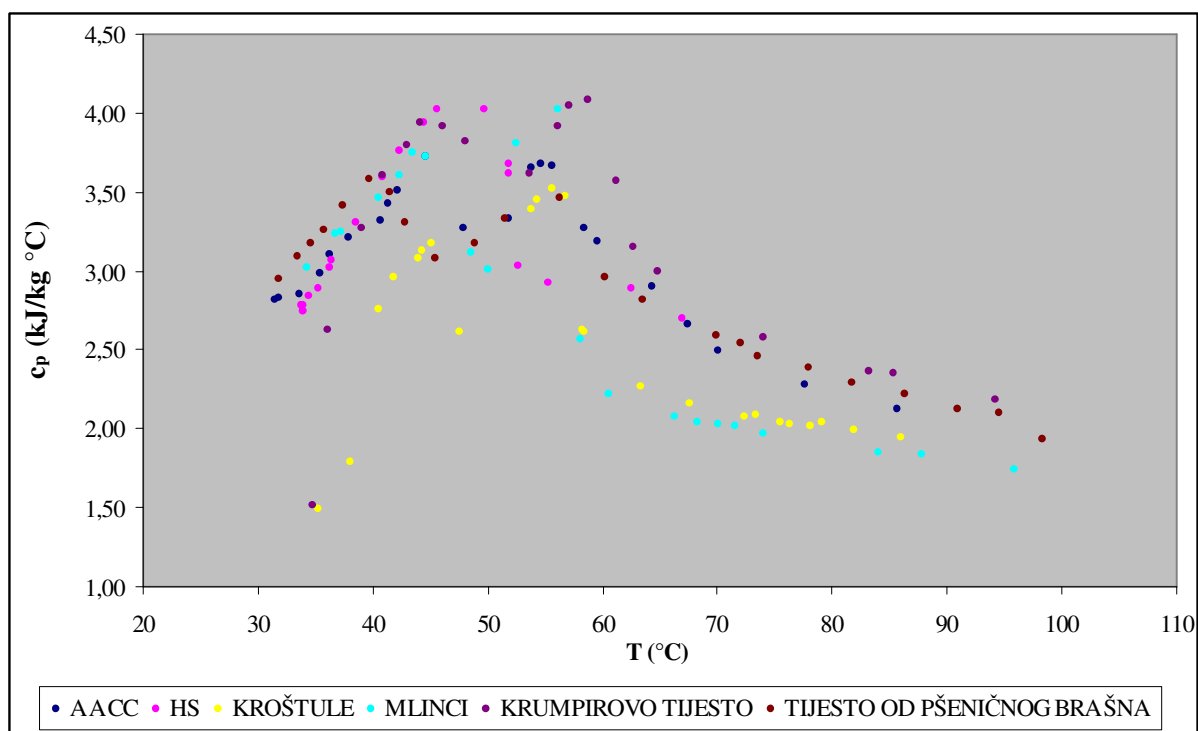
t_i ulja (°C)	t_f ulja (°C)	t_e (°C)	τ_e (min)	m (g)	(dt/d τ)	T_R (°C)	cp (kJ/kg K)
36,2	32,3	34,3	49	0,01717	-0,0239	-1,1711	3,0227
39,8	35,8	36,8	52	0,01725	-0,0427	-2,2204	3,2309
39,3	36,8	37,2	86	0,01704	-0,0208	-1,7888	3,2496
45,6	40	40,6	100	0,01702	-0,0355	-3,55	3,4598
45,2	41,1	42,3	66	0,01741	-0,0468	-3,0888	3,6008
47,1	42,5	43,5	114	0,01719	-0,0397	-4,5258	3,7512
48	44,1	44,6	45	0,01739	-0,0642	-2,889	3,7261
52,1	47,4	48,5	81	0,01725	-0,0688	-5,5728	3,1112
52,1	48,3	50,1	41	0,01748	-0,0699	-2,8659	3,0013
61,2	51,3	52,5	133	0,017	-0,0601	-7,9933	3,8096
64,5	53,7	56,2	115	0,01702	-0,0746	-8,579	4,0208
60,1	54	58,1	49	0,01713	-0,1	-4,9	2,5671
65,2	57,9	60,6	64	0,01707	-0,0964	-6,1696	2,2209
68,5	61,7	66,3	51	0,01703	-0,1083	-5,5233	2,0732
76,1	66,1	68,3	72	0,0172	-0,1181	-8,5032	2,0371
72,6	64,8	70,1	49	0,01758	-0,1302	-6,3798	2,0287
80,1	67,6	71,5	66	0,01725	-0,1639	-10,817	2,0133
78,9	68,6	74	54	0,0173	-0,1437	-7,7598	1,9718
87,4	74,4	84	40	0,01711	-0,183	-7,32	1,8499
104,3	86,1	87,9	81	0,01719	-0,1994	-16,151	1,8332
99,1	86,1	95,8	47	0,01733	-0,235	-11,045	1,7355

Tablica 17. Eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (62) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnog tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka i vrijednosti za specifični toplinski kapaciteta beskvasnog tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka u ovisnosti o temperaturi

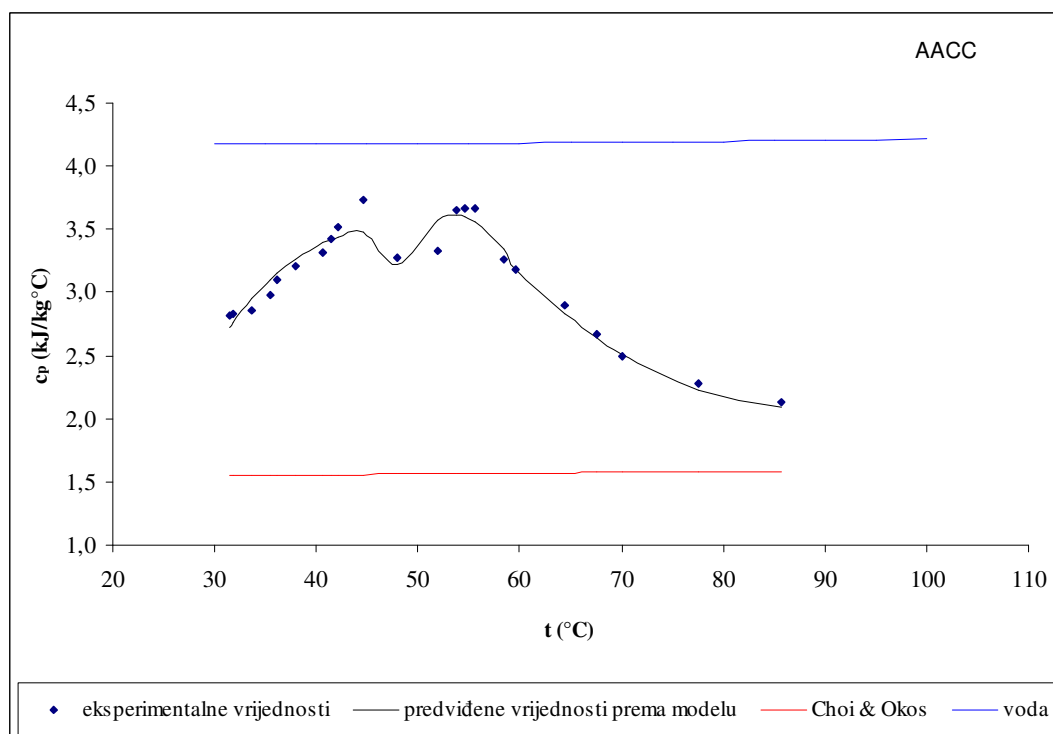
t_i ulja (°C)	t_f ulja (°C)	t_e (°C)	τ_e (min)	m (g)	(dt/d τ)	T_R (°C)	c_p (kJ/kg °C)
33,6	31,2	31,8	70	0,01705	-0,0173	-1,211	2,9463
35,7	32,8	33,4	92	0,01703	-0,0256	-2,355	3,0956
39,1	33,1	34,6	84	0,01702	-0,0291	-2,444	3,1711
39,2	34,0	35,8	86	0,01717	-0,0030	-0,258	3,2571
38,3	36,0	37,4	86	0,01707	-0,0300	-2,580	3,4177
40,9	37,7	39,7	54	0,01713	-0,0453	-2,446	3,5779
45,9	40,9	41,5	66	0,01754	-0,0047	-0,309	3,4924
46,1	41,9	42,9	72	0,01712	-0,0445	-3,201	3,3054
47,7	43,3	45,4	56	0,01729	-0,0604	-3,382	3,0809
58,4	46,8	48,9	95	0,01718	-0,1464	-13,908	3,1757
67,5	50,8	51,5	95	0,01739	-0,1464	-13,908	3,3278
63,1	54,3	56,3	87	0,01709	-0,0801	-6,969	3,4586
68,3	57,0	60,2	70	0,01719	-0,1132	-7,924	2,9638
73,2	62,2	63,6	78	0,017	-0,1148	-8,954	2,8187
82,9	65,3	70,0	55	0,01704	-0,1241	-6,826	2,5863
77,2	67,4	72,1	57	0,01704	-0,1419	-8,088	2,5422
96,8	71,1	73,5	74	0,01706	-0,1348	-9,975	2,4622
83,3	72,7	78,0	56	0,01749	-0,1586	-8,882	2,3822
94,5	73,7	81,7	25	0,01702	-0,1636	-4,090	2,2859
116,0	78,2	86,3	52	0,01729	-0,2062	-10,722	2,2147
135,8	89,7	90,9	84	0,01713	-0,1527	-12,827	2,1255
128,3	86,2	94,5	45	0,01729	-0,2319	-10,436	2,1033
133,6	89,8	98,4	54	0,01709	-0,2216	-11,966	1,9312

Tablica 18. Eksperimentalne vrijednosti parametara jednadžbe (62) za izračunavanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnog krumpirovog tijesta i vrijednost za specifični toplinski kapaciteta beskvasnog krumpirovog tijesta u ovisnosti o temperaturi

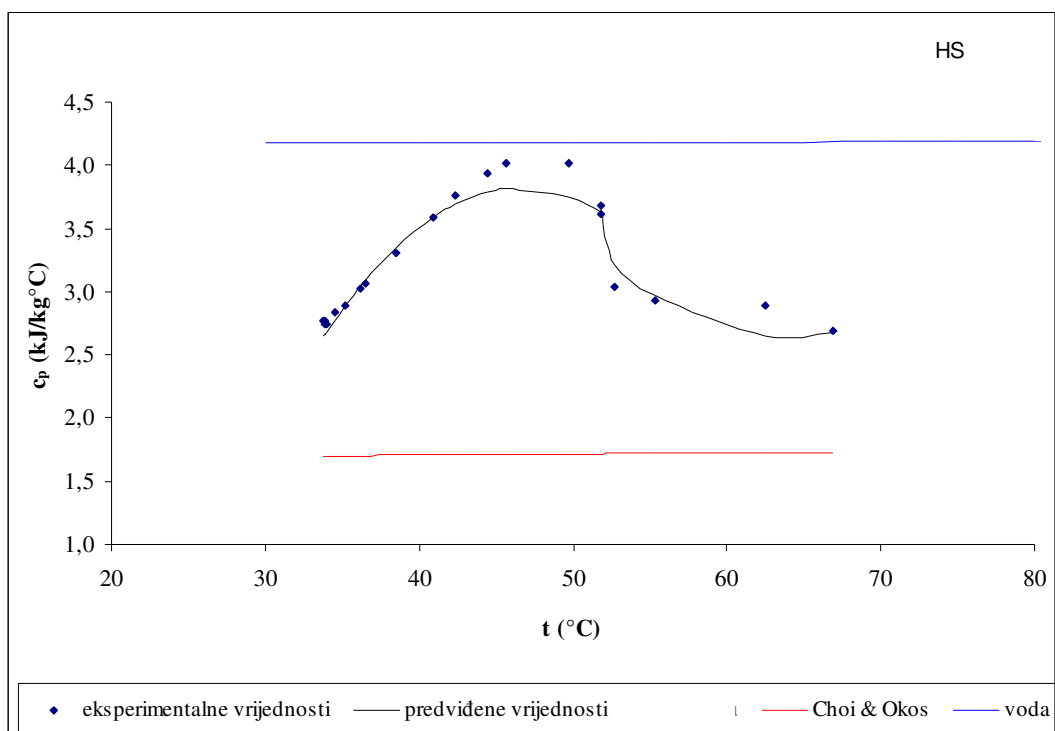
t_i ulja (°C)	t_f ulja (°C)	t_e (°C)	τ_e (min)	m (g)	(dt/d τ)	T_R (°C)	cp (kJ/kg K)
40,1	33,4	34,8	63	0,01702	-0,0372	-2,3436	1,5109
39,8	34,5	36,1	60	0,01702	-0,043	-2,5779	2,6208
42,5	38,1	39,1	75	0,01716	-0,0493	-3,6969	3,2753
44,2	39,1	40,9	94	0,01703	-0,044	-4,136	3,6002
44,5	40,4	43	64	0,01736	-0,0482	-3,0848	3,7998
48,5	43,7	44,2	71	0,01721	-0,0515	-3,6565	3,9331
55	46,5	46,1	117	0,01731	-0,0587	-6,8679	3,9091
58,8	47,7	48,1	98	0,0171	-0,036	-3,528	3,8181
56,5	50,2	53,7	47	0,01726	-0,0763	-3,5861	3,6145
58,2	53,7	56,1	69	0,01756	-0,0804	-5,5476	3,9177
63,9	54,8	57,1	93	0,01723	-0,0862	-8,0166	4,0423
65,1	57,4	58,8	72	0,01702	-0,091	-6,552	4,0775
65,7	59,4	61,3	67	0,01738	-0,1124	-7,5337	3,5674
67,5	60,1	62,7	74	0,01734	-0,1216	-8,9999	3,1457
69,9	63,9	64,9	52	0,01724	-0,1867	-9,7102	2,9909
76	67,8	74	47	0,01716	-0,1208	-5,6776	2,5787
101,1	81,6	83,3	115	0,0172	-0,1524	-17,526	2,3593
96,9	81,5	85,4	73	0,01727	-0,1864	-13,607	2,3457
99,7	86,4	94,3	56	0,0174	-0,2059	-11,53	2,1846



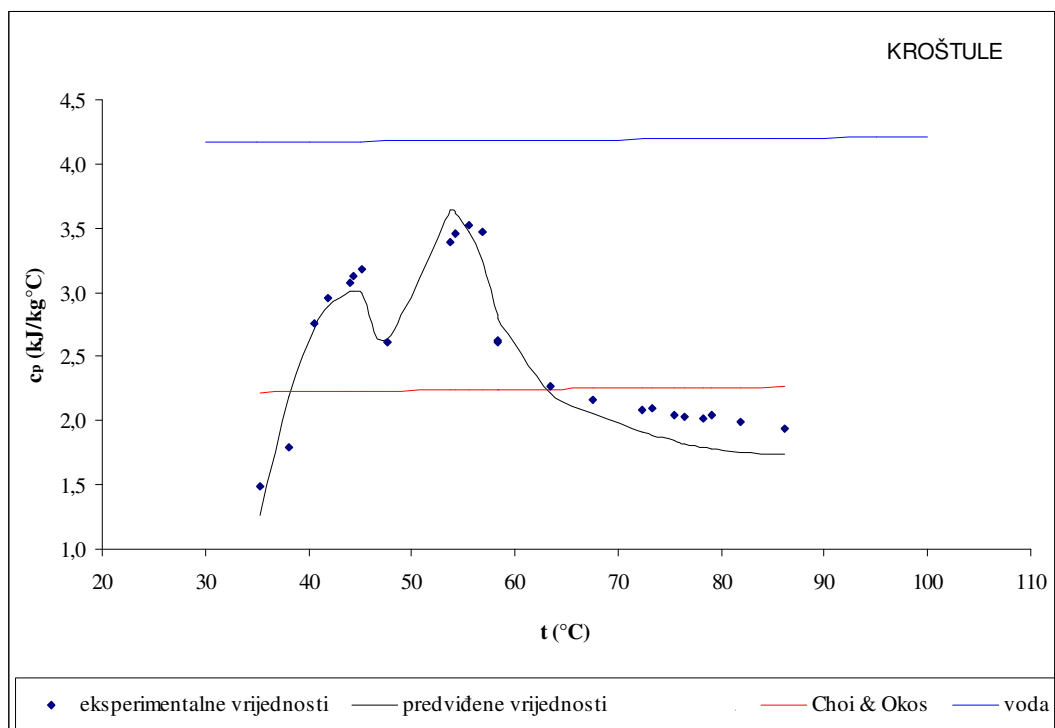
Slika 32. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta o temperaturi.



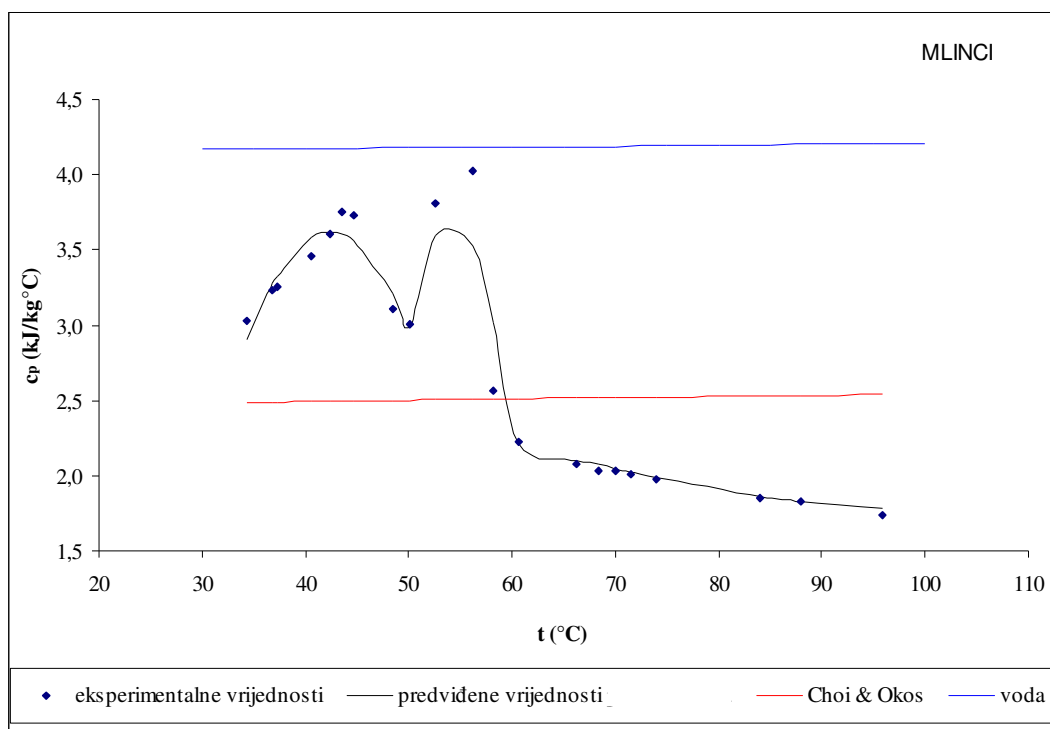
Slika 33. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi za standardnu AACC formulaciju tijesta određenog modificiranom metodom miješanja.



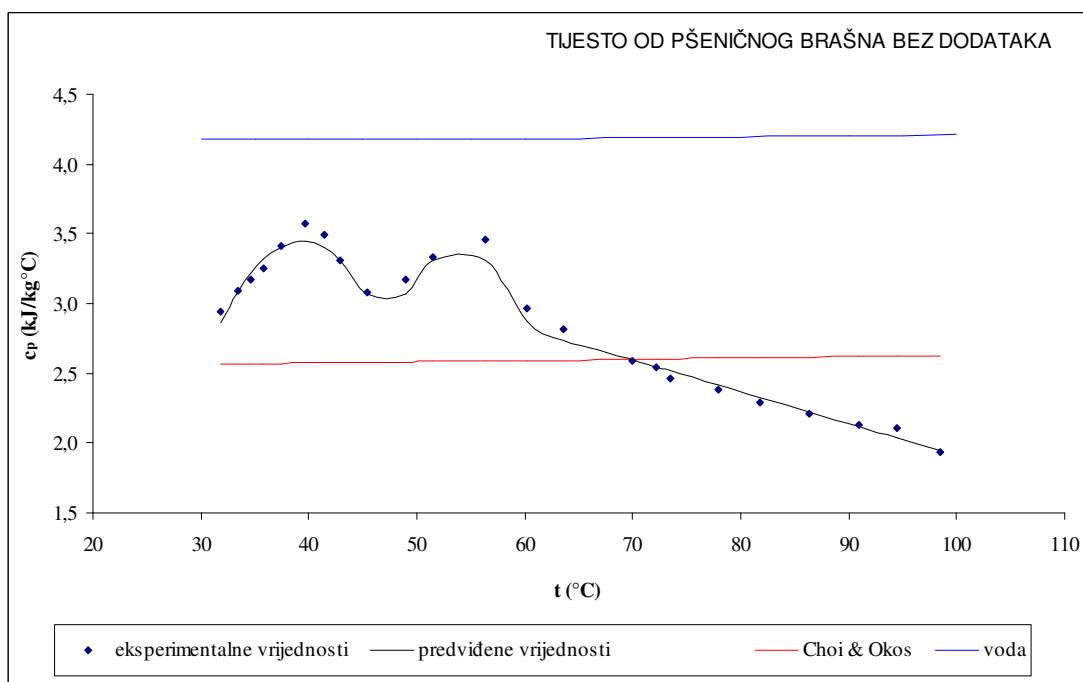
Slika 34. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi za standardnu HS formulaciju tijesta određenog modificiranom metodom miješanja.



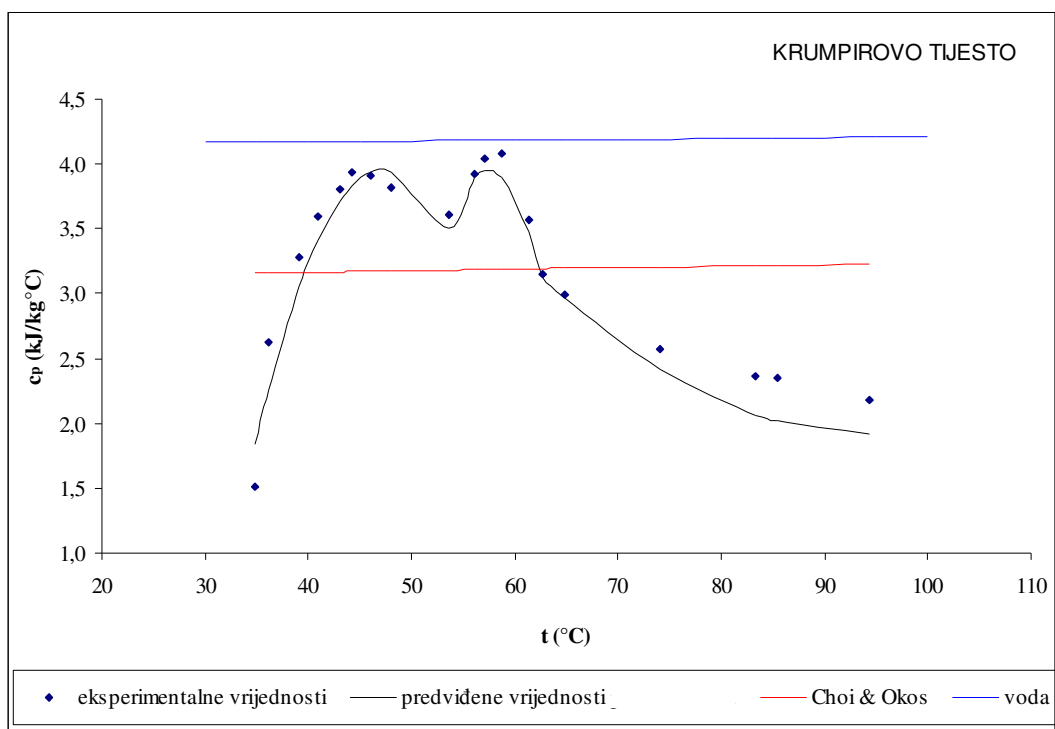
Slika 35. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi za tijesto za kroštule određenog modificiranom metodom miješanja.



Slika 36. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi za tijesto za mlince određenog modificiranom metodom miješanja.



Slika 37. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi za tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka određenog modificiranom metodom miješanja.



Slika 38. Ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi za krumpirovo tijesto određenog modificiranom metodom miješanja.

Tablica 19. Vrijednosti parametara u jednadžbama ($c_p = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $c_p = a \cdot t + b$) za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije (R^2 , P, χ^2 i RMSE)

Uzorak	Temperaturni interval t (°C)	Parametri jednadžbi za predviđanje			R^2	P (%) ^a	hi-kvadrat (χ^2) ^b	RMSE ^c
		a	b	c				
AACC	31,5 ≤ t ≤ 44,7	-0,0039	0,3534	4,5329	0,8373	2,37	0,0098	0,110454
	44,8 ≤ t ≤ 58,4	-0,0119	1,2786	-30,74	0,7166			
	58,5 ≤ t ≤ 85,7	0,0014	-0,2451	12,81	0,9952			
HS	33,8 ≤ t ≤ 51,8	-0,0072	0,671	-	0,9703	2,77	0,0151	0,238537
	51,9 ≤ t ≤ 66,9	0,0045	-0,5756	-	0,6593			
KROŠTULE	35,3 ≤ t ≤ 45,2	-0,0217	1,9207	-39,491	0,8991	7,46	0,0373	0,258457
	45,3 ≤ t ≤ 58,4	-0,0321	3,4169	-87,275	0,8599			
	58,5 ≤ t ≤ 86,1	0,0009	-0,1553	8,437	0,853			
MLINCI	34,3 ≤ t ≤ 48,5	-0,0108	0,9155	-15,787	0,8624	3,24	0,0296	0,092736
	48,6 ≤ t ≤ 60,6	-0,0445	4,8185	-126,72	0,7751			
	60,7 ≤ t ≤ 95,8	0,0002	-0,0435	4,1104	0,9869			
TIJESTO OD PŠENIČNOG BRAŠNA BEZ DODATAKA	31,8 ≤ t ≤ 45,4	-0,0103	0,8105	-12,5	0,9038	1,66	0,0046	0,164317
	45,5 ≤ t ≤ 60,2	-0,0128	1,379	33,757	0,9363			
	60,3 ≤ t ≤ 98,4	0,0229	4,1974	-	0,974			
KRUMPIROVO TIJESTO	34,8 ≤ t ≤ 48,1	-0,0139	1,3107	-26,946	0,9305	6,07	0,0393	0,331059
	48,2 ≤ t ≤ 61,3	-0,0321	3,689	-102,03	0,945			
	61,4 ≤ t ≤ 94,3	0,0012	-0,2264	12,599	0,9484			

^a P - korelacija je prihvatljiva ukoliko su vrijednosti za P do 10 %.

^b (χ^2) - što je vrijednost manja (bliže nuli) to je uspješnost korelacije veća.

^c RMSE (srednje kvadratno odstupanje) - uspješnost korelacije je veća što je vrijednost za RMSE manja.

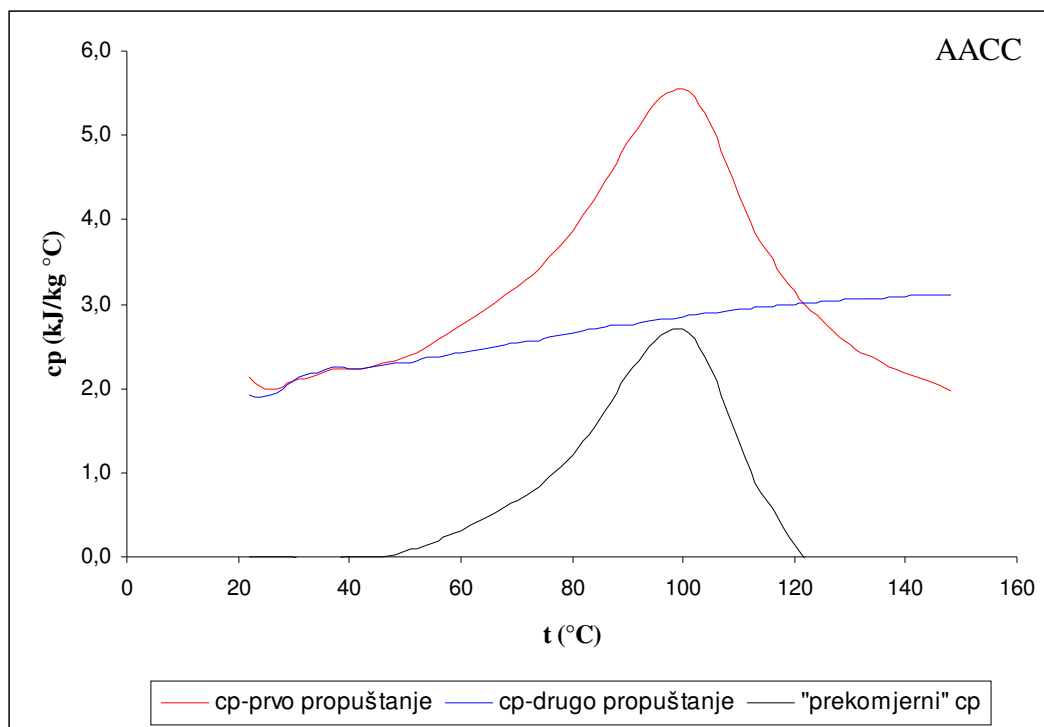
Tablica 20. Vrijednosti parametara u jednadžbama $c_p = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$ i $c_p = a \cdot t + b$ za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta za tijesta standardne formulacije AACC i HS, za tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka i krumpirovo tijesto, te za tijesto za kroštule i mlince u ovisnosti o temperaturi za dani temperaturni interval, te četiri pokazatelja uspješnosti korelacije (R^2 , P, χ^2 i RMSE)

Uzorak	Temperaturni interval t (°C)	Parametri jednadžbi za predviđanje			R^2	P (%) ^a	hi-kvadrat (χ^2) ^b	RMSE ^c
		a	b	c				
AACC	31,5 ≤ t ≤ 45,4	-0,0012	0,1659	-1,3333	0,6922	3,84	0,0272	0,399875
	45,5 ≤ t ≤ 63,6	-0,0019	0,1769	-0,3823	0,2189			
	63,7 ≤ t ≤ 85,7	0,0005	-0,1101	7,7196	0,9021			
HS	33,8 ≤ t ≤ 45,4	-0,0012	0,1659	-1,3333	0,6922	6,47	0,0760	0,3536
	45,5 ≤ t ≤ 63,6	-0,0019	0,1769	-0,3823	0,2189			
	63,7 ≤ t ≤ 66,9	0,0005	-0,1101	7,7196	0,9021			
TIJESTO OD PŠENIČNOG BRAŠNA BEZ DODATAKA	35,3 ≤ t ≤ 45,4	-0,0012	0,1659	-1,3333	0,6922	9,28	0,089165	0,149666
	45,5 ≤ t ≤ 63,6	-0,0019	0,1769	-0,3823	0,2189			
	63,7 ≤ t ≤ 86,1	0,0005	-0,1101	7,7196	0,9021			
KRUMPIROVO TIJESTO	34,3 ≤ t ≤ 45,4	-0,0012	0,1659	-1,3333	0,6922	8,47	0,1905	0,3129
	45,5 ≤ t ≤ 63,6	-0,0019	0,1769	-0,3823	0,2189			
	63,7 ≤ t ≤ 95,8	0,0005	-0,1101	7,7196	0,9021			
KROŠTULE	31,8 ≤ t ≤ 45,4	0,1236	-1,9923	-	0,9446	13,97	0,17039	0,235594
	45,5 ≤ t ≤ 60,2	0,0995	-1,8815	-	0,6304			
	60,3 ≤ t ≤ 98,4	0,0006	-0,103	6,6	0,8477			
MLINCI	34,8 ≤ t ≤ 48,1	0,1236	-1,9923	-	0,9446	12,30	0,14046	0,4757
	48,2 ≤ t ≤ 61,3	0,0995	-1,8815	-	0,6304			
	61,4 ≤ t ≤ 94,3	0,0006	-0,103	6,6	0,8477			

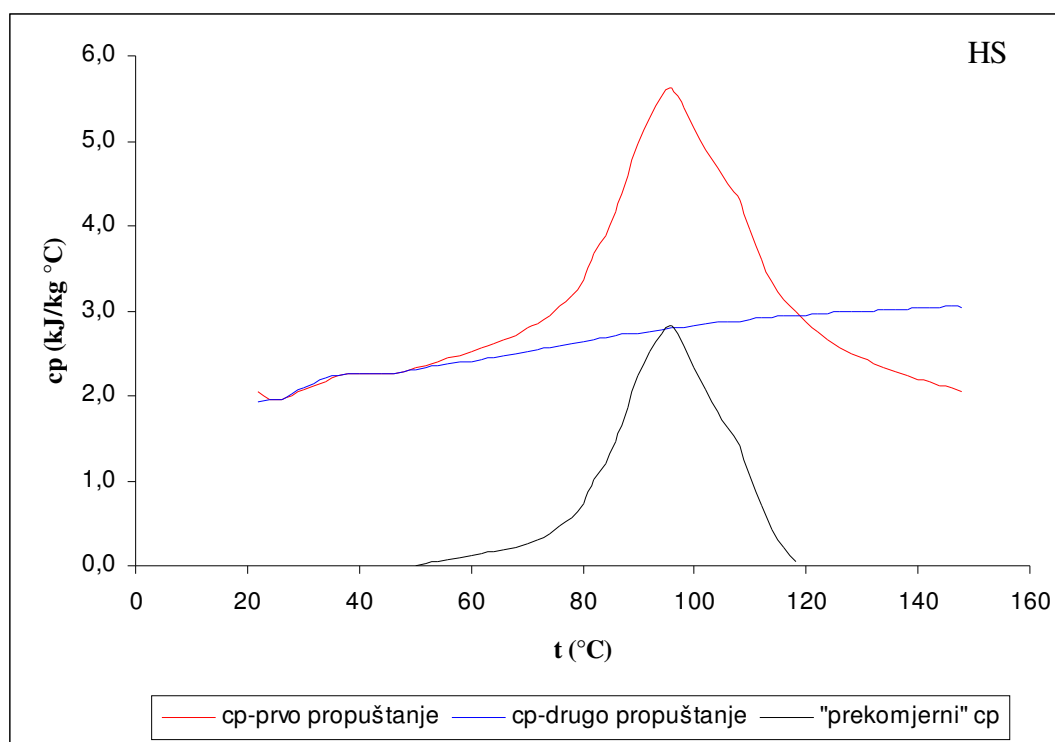
^a P - korelacija je prihvatljiva ukoliko su vrijednosti za P do 10 %.

^b (χ^2) - što je vrijednost manja (bliže nuli) to je uspješnost korelacije veća.

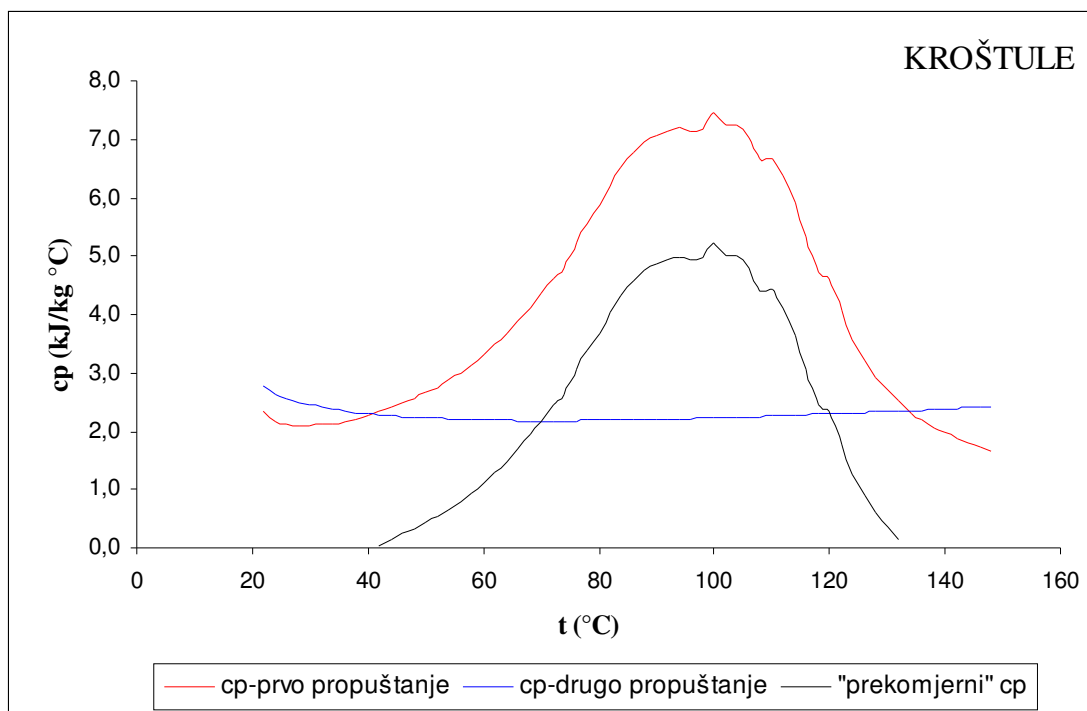
^c RMSE (srednje kvadratno odstupanje) - uspješnost korelacije je veća što je vrijednost za RMSE manja.



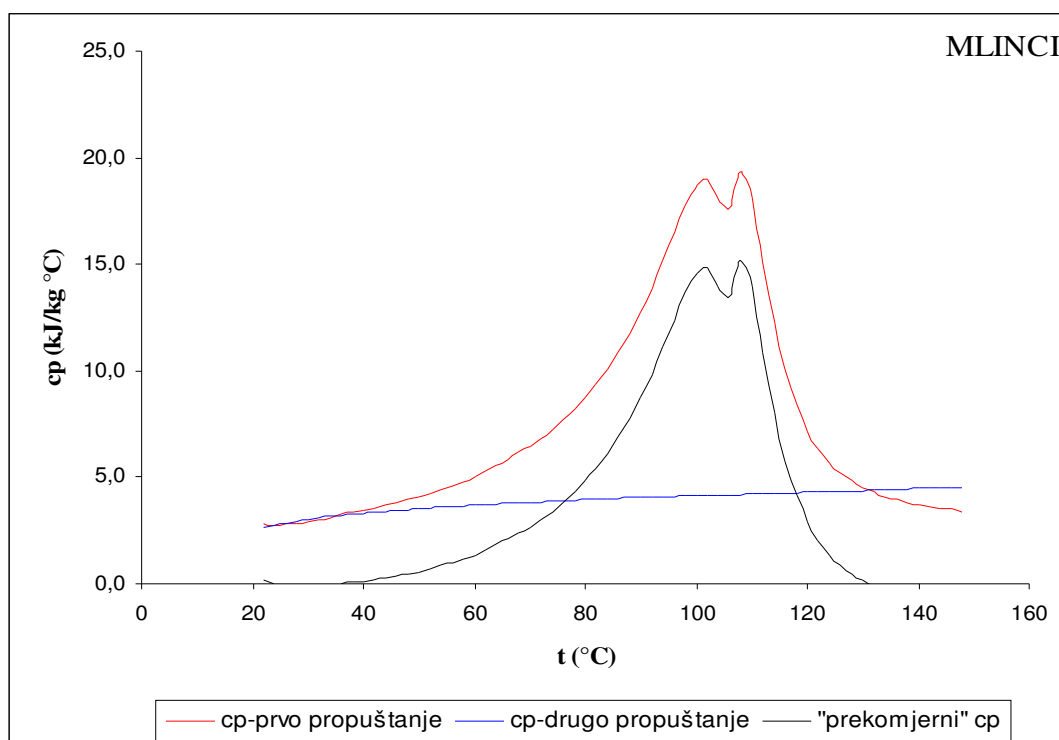
Slika 39 Specifični toplinski kapacitet tijesta standardne AACC formulacije određen diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (*DSC-om*).



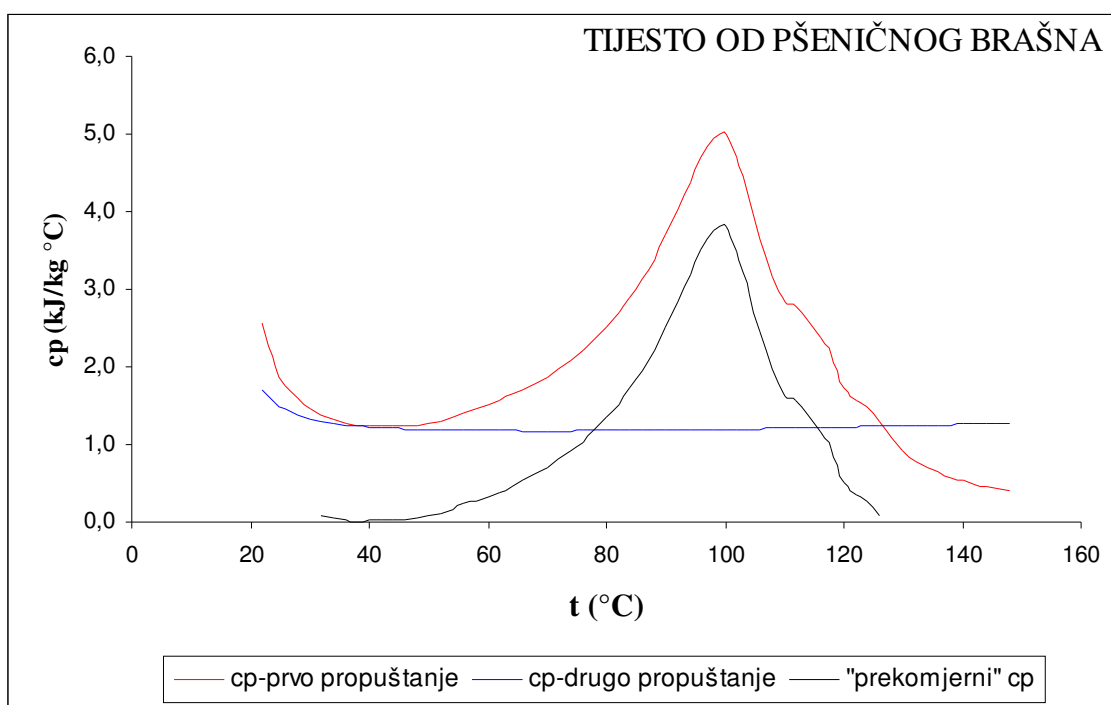
Slika 40. Specifični toplinski kapacitet tijesta standardne HS formulacije određen diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (*DSC-om*).



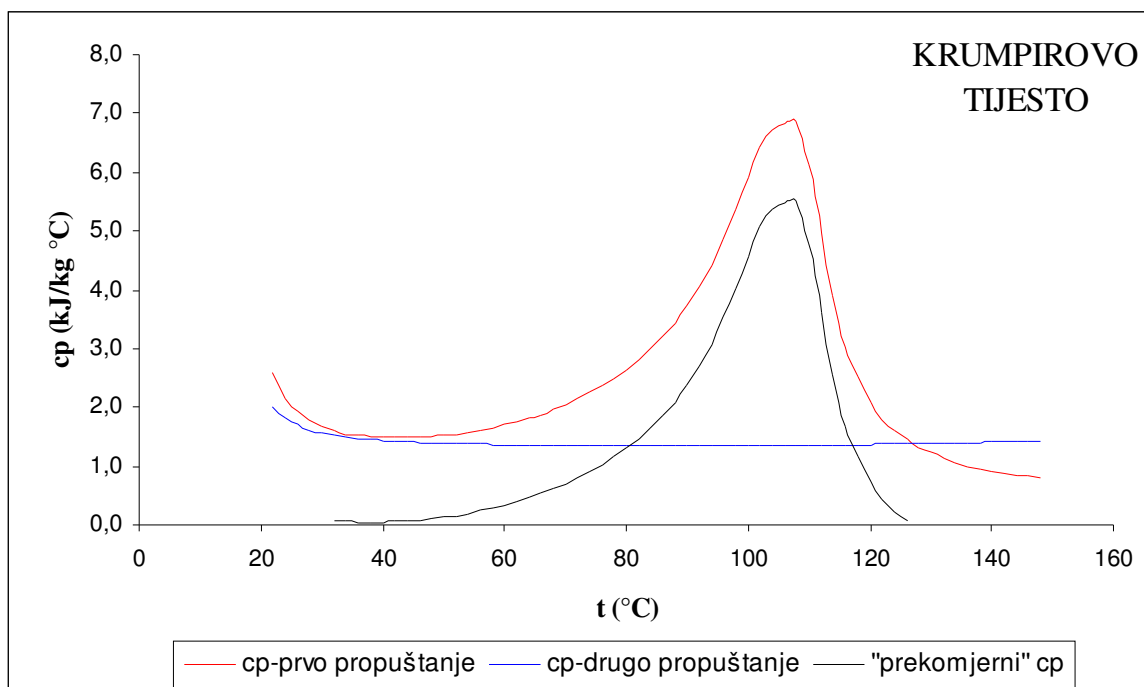
Slika 41. Specifični toplinski kapacitet tijesta za kroštule određen diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (*DSC-om*).



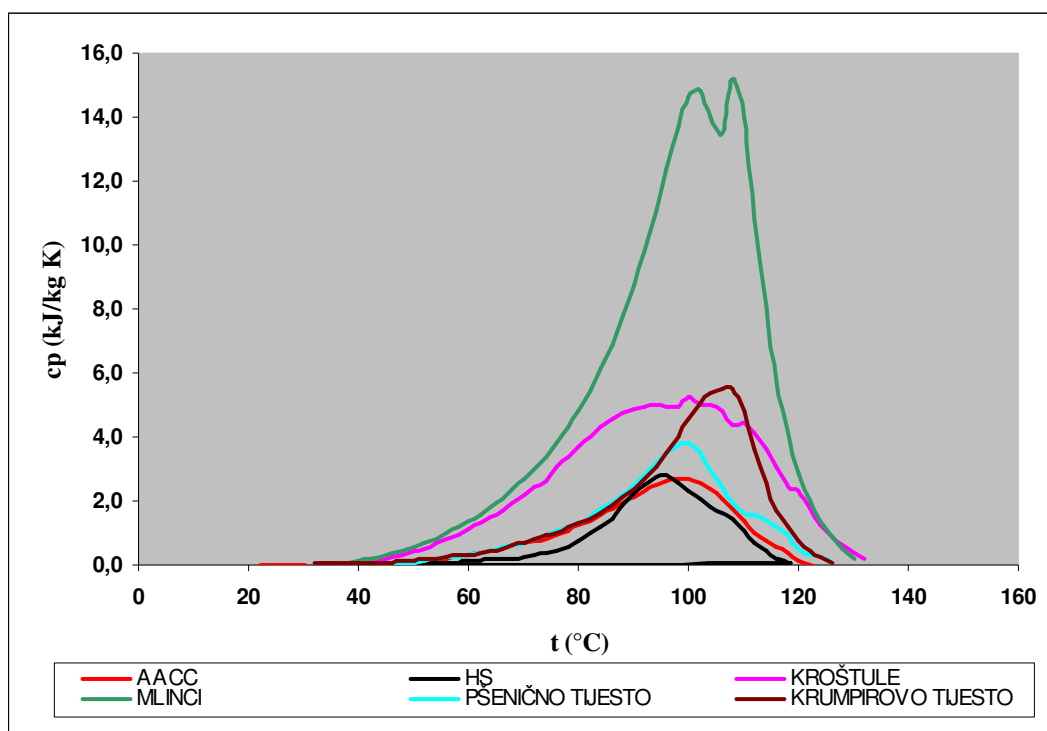
Slika 42. Specifični toplinski kapacitet tijesta za mlince određen diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (*DSC-om*).



Slika 43. Specifični toplinski kapacitet tijesta od pšeničnog brašna bez određen diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom određenog (*DSC-om*).



Slika 44. Specifični toplinski kapacitet tijesta za krumpirovo tijesto određen diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (*DSC-om*).



Slika 45. Odnos "prekomjernog" specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta u temperaturnom intervalu od 20 do 150 °C.

Tablica 21. Vrijednosti temperaturne vodljivosti beskvasnih tijesta u temperaturnom intervalu od 34,8 °C do 98,4 °C

AACC		HS		Tijesto za kroštule		Tijesto za mlince		Tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka		Krumpirovo tijesto	
t (°C)	α (s/m ²)	t (°C)	α (s/m ²)	t (°C)	α (s/m ²)	t (°C)	α (s/m ²)	t (°C)	α (s/m ²)	t (°C)	α (s/m ²)
31,5	$1,18 \cdot 10^{-7}$	33,8	$1,22 \cdot 10^{-7}$	35,3	$2,55 \cdot 10^{-7}$	34,3	$1,06 \cdot 10^{-7}$	31,8	$9,3 \cdot 10^{-8}$	34,8	$1,84 \cdot 10^{-7}$
31,8	$1,17 \cdot 10^{-7}$	33,9	$1,21 \cdot 10^{-7}$	38,1	$1,54 \cdot 10^{-7}$	36,8	$9,72 \cdot 10^{-8}$	33,4	$9,24 \cdot 10^{-8}$	36,1	$1,55 \cdot 10^{-7}$
33,7	$1,13 \cdot 10^{-7}$	33,9	$1,21 \cdot 10^{-7}$	40,6	$1,29 \cdot 10^{-7}$	37,2	$9,63 \cdot 10^{-8}$	34,6	$9,29 \cdot 10^{-8}$	39,1	$1,23 \cdot 10^{-7}$
35,5	$1,1 \cdot 10^{-7}$	34,0	$1,2 \cdot 10^{-7}$	41,9	$1,23 \cdot 10^{-7}$	40,6	$9,37 \cdot 10^{-8}$	35,8	$9,43 \cdot 10^{-8}$	40,9	$1,15 \cdot 10^{-7}$
36,2	$1,09 \cdot 10^{-7}$	34,5	$1,18 \cdot 10^{-7}$	44,0	$1,22 \cdot 10^{-7}$	42,3	$9,5 \cdot 10^{-8}$	37,4	$9,72 \cdot 10^{-8}$	43,0	$1,1 \cdot 10^{-7}$
37,9	$1,08 \cdot 10^{-7}$	35,2	$1,14 \cdot 10^{-7}$	44,3	$1,23 \cdot 10^{-7}$	43,5	$9,69 \cdot 10^{-8}$	39,7	$1,04 \cdot 10^{-7}$	44,2	$1,04 \cdot 10^{-7}$
40,7	$1,07 \cdot 10^{-7}$	36,2	$1,1 \cdot 10^{-7}$	45,2	$1,24 \cdot 10^{-7}$	44,6	$9,45 \cdot 10^{-8}$	41,5	$1,06 \cdot 10^{-7}$	46,1	$9,89 \cdot 10^{-7}$
41,4	$1,07 \cdot 10^{-7}$	36,5	$1,09 \cdot 10^{-7}$	47,6	$1,34 \cdot 10^{-7}$	48,5	$8,52 \cdot 10^{-8}$	42,9	$1,05 \cdot 10^{-7}$	48,1	$9,7 \cdot 10^{-7}$
42,1	$1,08 \cdot 10^{-7}$	38,5	$1,05 \cdot 10^{-7}$	53,8	$9,54 \cdot 10^{-7}$	50,1	$9,65 \cdot 10^{-8}$	45,4	$1,08 \cdot 10^{-7}$	53,7	$1,09 \cdot 10^{-7}$
44,7	$1,06 \cdot 10^{-7}$	40,9	$1,02 \cdot 10^{-7}$	54,3	$9,72 \cdot 10^{-7}$	52,5	$8,66 \cdot 10^{-8}$	48,9	$1,12 \cdot 10^{-7}$	56,1	$1 \cdot 10^{-7}$
48,0	$1,13 \cdot 10^{-7}$	42,3	$1,01 \cdot 10^{-7}$	55,6	$1,05 \cdot 10^{-7}$	56,2	$9,86 \cdot 10^{-8}$	51,5	$1,08 \cdot 10^{-7}$	57,1	$1 \cdot 10^{-7}$
51,9	$1,11 \cdot 10^{-7}$	44,4	$1,03 \cdot 10^{-7}$	56,8	$1,13 \cdot 10^{-7}$	58,1	$1,19 \cdot 10^{-7}$	56,3	$1,15 \cdot 10^{-7}$	58,8	$9,87 \cdot 10^{-8}$
53,8	$1,09 \cdot 10^{-7}$	45,7	$1,04 \cdot 10^{-7}$	58,3	$1,25 \cdot 10^{-7}$	60,6	$1,46 \cdot 10^{-7}$	60,2	$1,21 \cdot 10^{-7}$	61,3	$1,07 \cdot 10^{-7}$
54,6	$1,08 \cdot 10^{-7}$	49,7	$1,13 \cdot 10^{-7}$	58,4	$1,26 \cdot 10^{-7}$	66,3	$1,35 \cdot 10^{-7}$	63,6	$1,22 \cdot 10^{-7}$	62,7	$1,17 \cdot 10^{-7}$
55,6	$1,08 \cdot 10^{-7}$	51,8	$1,21 \cdot 10^{-7}$	63,4	$1,4 \cdot 10^{-7}$	68,3	$1,36 \cdot 10^{-7}$	70,0	$1,21 \cdot 10^{-7}$	64,9	$1,19 \cdot 10^{-7}$
58,4	$1,11 \cdot 10^{-7}$	51,8	$1,21 \cdot 10^{-7}$	67,6	$1,33 \cdot 10^{-7}$	70,1	$1,36 \cdot 10^{-7}$	72,1	$1,21 \cdot 10^{-7}$	74,0	$1,32 \cdot 10^{-7}$
59,6	$1,16 \cdot 10^{-7}$	52,7	$1,37 \cdot 10^{-7}$	72,4	$1,32 \cdot 10^{-7}$	71,5	$1,37 \cdot 10^{-7}$	73,5	$1,21 \cdot 10^{-7}$	83,3	$1,43 \cdot 10^{-7}$
64,4	$1,23 \cdot 10^{-7}$	55,3	$1,41 \cdot 10^{-7}$	73,3	$1,33 \cdot 10^{-7}$	74,0	$1,38 \cdot 10^{-7}$	78,0	$1,22 \cdot 10^{-7}$	85,4	$1,45 \cdot 10^{-7}$
67,5	$1,28 \cdot 10^{-7}$	62,5	$1,37 \cdot 10^{-7}$	75,5	$1,36 \cdot 10^{-7}$	84,0	$1,43 \cdot 10^{-7}$	81,7	$1,23 \cdot 10^{-7}$	94,3	$1,49 \cdot 10^{-7}$
70,1	$1,31 \cdot 10^{-7}$	66,9	$1,22 \cdot 10^{-7}$	76,4	$1,37 \cdot 10^{-7}$	87,9	$1,46 \cdot 10^{-7}$	86,3	$1,26 \cdot 10^{-7}$		
77,6	$1,4 \cdot 10^{-7}$			78,2	$1,39 \cdot 10^{-7}$	95,8	$1,53 \cdot 10^{-7}$	90,9	$1,31 \cdot 10^{-7}$		
85,7	$1,43 \cdot 10^{-7}$			79,1	$1,41 \cdot 10^{-7}$			94,5	$1,35 \cdot 10^{-7}$		
				81,9	$1,44 \cdot 10^{-7}$			98,4	$1,85 \cdot 10^{-7}$		
				86,1	$1,97 \cdot 10^{-7}$						

RASPRAVA

5. RASPRAVA

5.1. Fizikalne i kemijske analize pšeničnog i krumpirovog brašna, i beskvasnih tijesta

Fizikalne i kemijske analize pšeničnog i krumpirovog brašna, i beskvasnih tijesta (*tablica 8*) pokazuju, što je i bilo za očekivati, da se sve formulacije tijesta razlikuju. Svih 6 uzoraka beskvasnih tijesta, standardne formulacije AACC i HS, tijesto za kroštule, tijesto za mlince, krumpirovo tijesto i pšenično tijesto bez dodatka, zamiješeni su prema formulacijama koje su navedene u eksperimentalnom dijelu rada. Jedino zajedničko svojstvo navedenim tijestima je to što ne sadrže kvasac niti bilo koje drugo sredstvo za dizanje, te stoga ulaze u skupinu beskvasnih tijesta.

5.2. Gustoća i temperaturni profil

Vrijednosti prividne gustoće beskvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi u sredini uzorka tijekom procesiranja na temperaturi od 190 °C nalaze se za svako tijesto posebno na *slikama* od **17** do **22**. Temperaturni profil dan je na *slici 23* iz koje se vidi da su se rezultati grupirali u dvije skupine. Prva skupina su tijesta s manjim udjelom vode (AACC, HS i tijesto za kroštule, 18,46 %, 17,50 % i 29,16 % vode, kako slijedi) gdje temperatura nakon dostizanja vrijednosti od oko 100 °C (za AACC na 107,5 °C, za HS na 103,6 °C i za tijesto za kroštule na 106,2 °C) vrlo brzo uz kratko zadržavanje temperature isparavanja u sredini uzorka tijesta, nastavlja rasti i asimptotski se približavati temperaturi procesiranja (190 °C). Druga skupina tijesta su tijesta s nešto većim udjelom vode (tijesto za mlince, tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka i krumpirovo tijesto, 37,1 %, 40,78 % i 44,66 % vode, kako slijedi) gdje se temperatura nakon postizanja temperature isparavanja (za tijesto za mlince na 109,9 °C, za tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka na 102,5 °C i krumpirovo tijesto na 109,3 °C) nešto duže zadržava. Nakon što se udio vode u centru uzorka tijesta značajno smanjio (na oko 10 % [59]) temperatura ponovno raste i asimptotski se približava temperaturi procesiranja (190 °C). Ovakav temperaturni profil uočen je i od strane drugih autora tijekom procesiranja na visokim temperaturama [33, 59, 61, 109].

Analogno temperaturnom profilu i kod ovisnosti prividne gustoće o temperaturi, može se uočiti pad vrijednost gustoće od početne temperature mjerenja do temperature od oko 100 °C gdje se onda vrijednost za prividnu gustoću zadržava na toj vrijednosti da bi opet došlo do naglog pada vrijednosti kako počinje rasti temperatura u sredini uzorka. Iz dijagrama ovisnosti prividne gustoće i temperature uočljiva su dva perioda promjene gustoće. Prvi pad zabilježen je do temperature od oko 100 °C, a zatim drugi pad sve do kraja procesiranja, *slika 23*.

Za svaki period predložen je posebna jednadžba za predviđanje vrijednosti prividne gustoće u ovisnosti o temperaturi. Nađeno je da jednadžba polinoma drugog reda i jednadžba pravca najbolje aproksimiraju eksperimentalne vrijednosti. Odnosno, prividna gustoća svih 6 uzoraka beskvasnih tijesta je linearna funkcija temperature i funkcija polinoma drugog stupnja s obzirom na temperaturni interval (prije ili poslije 100 °C). Svi dani modeli nalaze se unutar preporučene vrijednosti od 5 % odnosno 10 % za pogrešku korelacije eksperimentalnih i predviđenih vrijednosti. Uz svaku jednadžbu naznačen je temperaturni interval za koji ona vrijedi.

Koliko je korelacija uspješna govore četiri parametra za uspješnost korelacije. Svaka dana jednadžba ima svoj pripadajući koeficijent korelacije koji se ukoliko je korelacija jaka kreće od 0,5 do 0,75, vrlo jaka od 0,75 do 0,90 i potpuna do 0,90 do 1,0 [110]. Koeficijent korelacije (R^2) može imati pozitivne i negativne vrijednosti. Pogreška, P (%), ukoliko je korelacija prihvatljiva nalazi se unutar vrijednosti od 10 %. Što je P manji korelacija je bolja. Slijedeći pokazatelj uspješnosti korelacije je hi-kvadrat (χ^2) iz čije vrijednosti se vidi koliko je korelacija uspješna što mu je vrijednost bliže nuli. Što su vrijednosti za srednje kvadratno odstupanje (RMSE) bliže nuli to je korelacija uspješnija.

Pogreška za sve uzorke beskvasnih tijesta se kreće unutar preporučenih 10 odnosno 5 %. Najveća pogreška predviđenih vrijednosti u odnosu na eksperimentalne vrijednosti je zabilježena kod uzorka tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka (5,68 %), a najmanja kod uzorka tijesta za mlince (0,008 %).

Najviša određena vrijednost prividne gustoće beskvasnog tijesta zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi $1,3291 \pm 0,0088 \text{ g/cm}^3$ na 78,5 °C, dok je najniža vrijednost prividne gustoće zabilježena kod tijesta od pšeničnog brašna i iznosi $0,6585 \pm 0,0098 \text{ g/cm}^3$ na 102,3 °C.

5.3. Koeficijent toplinske vodljivosti

Koeficijent toplinske vodljivosti određen je dvjema metodama: stacionarnom metodom paralelnih ploča (TC1) i nestacionarnom metodom na uređaju s pravocrtnim izvorom topline.

Na *slici 24* nalaze se vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti za sva beskvasna tijesta u ovisnosti o temperaturi određene nestacionarnom metodom na uređaju s pravocrtnim izvorom topline.

Iz *slike 24* se može uočiti kako vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti za pet beskvasnih uzoraka tijesta linearno raste do temperature od oko 40 °C (za AACC na 42,3 °C; za kroštule na 46,2 °C; za mlince na 43,8 °C; za krumpirovo tijesto na 44,6 °C i za tijesto od pšeničnog brašna na 40,4 °C). Nakon tog porasta slijedi linearni pad na nešto nižu temperaturu od 50 °C (za AACC na 48,7 °C; za kroštule na 51,2 °C; za mlince na 48,9 °C; za krumpirovo tijesto na 50,6 °C i za tijesto od pšeničnog brašna na 45,6 °C), zatim opet porast do temperature od oko 55 °C (za AACC na 55,2 °C; za kroštule na 55,7 °C; za mlince na 57,8 °C; za krumpirovo tijesto na 56,7 °C i za tijesto od pšeničnog brašna na 57,7 °C), te zadnji dio krivulje koeficijenta toplinske vodljivosti u ovisnosti o temperaturi gdje vrijednosti opadaju sve do kraja promatranog temperaturnog intervala. Jedini uzorak kod kojeg su uočena odstupanja od opisane ovisnosti koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi je uzorak tijesta standardne HS formulacije. Vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti uzorka tijesta standardne HS formulacije u ovisnosti o temperaturi imaju jedan period rasta (do temperature od 51,4 °C) i jedan period pada vrijednosti (nakon 71,2 °C), dok sve ostale formulacije, kako je već opisano, imaju dva perioda rasta vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti u ovisnosti o temperaturi i dva perioda pada.

Budući da je tijesto biološki materijal koji pod utjecajem topline mijenja svoj sastav i strukturu, pretpostavlja se da je promjena i navedeno ponašanje koeficijenta toplinske vodljivosti upravo posljedica utjecaja topline na uzorke beskvasnih tijesta. Naime, promjene koeficijenta toplinske vodljivosti koje se mogu pripisati utjecaju topline u području povišene temperature su denaturacija proteina i želatinizacija škroba. Denaturacija proteina i želatinizacija škroba se prema nekim autorima odvijaju u istom temperaturnom intervalu od 60 do 80 °C i međusobno se te dvije reakcije nadopunjavaju u smislu da se tijekom denaturacije oslobađa voda koja onda potpomaže proces želatinizacije [52, 58]. U literaturi se mogu naći različiti temperaturni intervali na kojima se odvija želatinizacija s obzirom na porijeklo škroba; 60 do 80 °C za pšenični škrob [11], 56 do 62 °C [21] također za pšenični

škrob, zatim 64 do 71 °C za krumpirov škrob [20] i 56 do 67 °C također za krumpirov škrob [21]. Temperatura želatinizacije škroba uvelike ovisi o udjelu vode koji se nalazi u uzorku koji se ispituje, o obliku škroba u uzorku (izolirani ili ne), stupnju oštećenja škrobnih granula, veličini škrobnih granula i o pripremi samog uzorka. U uzorcima beskvasnih tijesta škrob se nalazi u vezanom stanju (u pšeničnom i krumpirovom brašnu) i u sredini s niskim ($M \leq 20\%$ vode) i srednjim ($20\% \leq M \leq 60\%$ vode) udjelom vode [7], te će temperatura za koju se pretpostavlja da je temperatura želatinizacije iznositi 55,2 °C za AACC, 55,7 °C za kroštule, 57,8 °C za mlince, 56,7 °C za krumpirovo tijesto i 57,7 °C za tijesto od pšeničnog brašna, dok će za HS formulaciju ta temperatura biti nešto niža i iznositi će 51,4 °C. Na navedenim temperaturama koeficijent toplinske vodljivosti poprima najvišu zabilježenu vrijednost, te nakon toga opada [111]. Navedene temperature u skladu su s podacima u literaturi za pšenični škrob gdje bubrenje i želatinizacija započinju na temperaturama od 45 do 50 °C, a proces želatinizacija završava na 85 °C [14] i za 16 vrsta brašna gdje je temperatura želatinizacije zabilježena u temperaturnom intervalu od 54,3 do 59,1 °C [112].

Porast vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti u drugom periodu rasta u intervalu od oko 50 do 60 °C (za AACC od 48,7 do 55,2 °C; za kroštule 51,2 do 55,7 °C; za mlince od 48,9 do 57,8 °C; za krumpirovo tijesto od 50,6 do 56,7 °C i za tijesto od pšeničnog brašna od 45,6 do 57,7 °C), može se objasniti oslobađanjem vode tijekom denaturacije prije nego što škrob upije tu vodu i naruši strukturu tijesta (želatinizacija) te ponovno uzrokuje pad vrijednosti k sve do kraja ispitivanog temperaturnog intervala. Dakle, porast vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti u temperaturnom intervalu poslije denaturacije i prije želatinizacije (50-60 °C) mogao bi se pripisati oslobođenoj vodi, budući da je poznato kako koeficijent toplinske vodljivosti s vlažnošću raste.

Na *slici 25* na kojoj je prikazana ovisnost koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi za tijesto standardne HS formulacije može se uočiti kako vrijednosti za k na temperaturi od oko 40 °C ne postižu maksimum nakon kojeg dolazi do pada vrijednosti kao kod ostalih tijesta, već koeficijent toplinske vodljivosti zadržava svoje vrijednosti približno jednakima (na temperaturi od 38,1 do 43,1 °C vrijednost za k se kreće od 0,4313 do 0,4333 W/m °C, kako slijedi) da bi ponovno došlo do porasta sve do temperature koja je nešto niža nego temperatura želatinizacije (51,4 °C). Nakon toga vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti prvo naglo opadaju do temperature od oko 70 °C, a zatim poprimaju približno istu vrijednost do kraja promatranog temperaturnog intervala.

Na *slikama* od 25 do 30 osim vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti određenog na uređaju s pravocrtnim izvorom topline nalaze se i vrijednosti za k određene stacionarnom metodom paralelnih ploča. Te vrijednosti pokazuju statistički značajnu razliku u odnosu na vrijednosti određene metodom s pravocrtnim izvorom topline u slučaju tijesta za kroštule i tijesta standardne HS formulacije i statistički se značajno ne razlikuju u slučaju svih ostalih uzoraka tijesta (standardna AACC formulacije, tijesto za kroštule, tijesto za mlince i tijesto od pšeničnog brašna) (*prilog 6*). Vrijednosti koje su dobivene na uređaju TC1 za standardna tijesta AACC i HS formulacije statistički se značajno ne razlikuju od vrijednosti koje se nalaze u literaturi [71].

Ove dvije metode određivanja se razlikuju u vremenskom periodu tijekom kojeg se uzorci tijesta podvrgavaju povišenoj temperaturi. Kod metode paralelnih ploča to vrijeme je od 1,5 do 2 sata dok je kod metode s pravocrtnim izvorom topline to svega 30 – 60 sekundi. Pretpostavlja se da se značajnije promjene u materijalu događaju tijekom provedbe metode paralelnih ploča uslijed čega dolazi i do migracije vode iz uzorka što bi moglo imati za posljedicu značajno odstupanje od vrijednosti za k kod određivanja metodom s pravocrtnim izvorom topline.

Iako su ispitivani uzorci svi uzorci s niskim ili srednjim udjelom vode [7] i iako voda nije ograničavajući faktor, ona igra veliku ulogu kod određivanja koeficijenta toplinske vodljivosti budući da je k vode daleko viši po svojoj vrijednosti nego k suhe tvari.

Na *slikama* od 25 do 30 dane su i predviđene vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti u ovisnosti o temperaturi za dani temperaturni interval. Vrijednost parametara za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi prema jednadžbi polinoma drugog stupnja i linearnoj funkcionalnoj ovisnosti k o temperaturi dani su u *tablici 10* uz vrijednosti za koeficijent korelacije (R^2), pogrešku (P , %), hi-kvadrat (χ^2) i srednje kvadratno odstupanje (RMSE) kao četiri parametra za ocjenu uspješnosti korelacije. Pogreška za sve uzorke beskrvasnih tijesta kreće se unutar preporučenih 10 odnosno 5 %. Najveća pogreška predviđenih vrijednosti u odnosu na eksperimentalne vrijednosti je zabilježena kod uzorka tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka (4,79 %), a najmanja kod uzorka tijesta standardne HS formulacije (0,01 %).

Najviša određena vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti beskrvasnog tijesta zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi 0,5308 W/m °C, na 56,7 °C, dok je najniža vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti zabilježena kod tijesta standardne HS formulacije i iznosi 0,2675 W/m °C na 112,9 °C.

5.4. Specifični toplinski kapacitet

Specifični toplinski kapacitet određen je modificiranom metodom miješanja i diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom.

Na *slici 31* i u *tablici 12* nalaze se vrijednosti za specifični toplinski kapacitet kalorimetra čije vrijednosti su korištene kao faktor korekcije kod izračunavanja specifičnog toplinskog kapaciteta uzoraka beskvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi metodom miješanja.

U *tablici 12* nalaze se vrijednosti parametara koji su potrebni za izračunavanje H_k iz jednadžbe (55). Iz *tablice 12* se može uočiti kako bez obzira na početnu temperaturu ulja temperatura ravnoteže, koja predstavlja temperaturu na kojoj je određen c_p , može biti različita za istu temperaturu na kojoj se uspostavila jednolika izmjena topline između ulja u kalorimetru i samog kalorimetra, u slučaju određivanja H_k , ali isto tako i kod određivanja c_p uzoraka beskvasnih tijesta. Početna temperatura ulja u kalorimetru nije ista za istu ravnotežnu temperaturu na kojoj je određen c_p uzorka (*tablica 13 i 14*).

Na *slici 31* dana je ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta kalorimetra H_k , i jednadžba funkcionalne ovisnosti o temperaturi koja se pokazala linearnom. Jednadžba je korištena za izračunavanje H_k na temperaturama koje su zabilježene tijekom mjerenja c_p uzoraka beskvasnih tijesta.

U *tablicama* od *13* do *18* nalaze se vrijednosti parametara za izračunavanje c_p uzoraka tijesta iz jednadžbe (62). Kao što je prethodno navedeno, ista početna temperatura ulja u kalorimetru ne određuje i istu ravnotežnu temperaturu, tj. temperaturu na kojoj je specifični toplinski kapacitet određen.

Porast i pad vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta uzoraka beskvasnih tijesta isti je onom zabilježenom kod funkcionalne ovisnosti koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi. Specifični toplinski kapacitet kod svih uzoraka beskvasnih tijesta osim kod uzorka tijesta standardne HS formulacije prvo linearno raste do temperature od oko 40 °C (za AACC na 44,7 °C, za tijesto za kroštule na 45,2 °C, za tijesto za mlince na 43,5 °C, za tijesto od pšeničnog brašna na 39,7 °C i za krumpirovo tijesto na 44,2 °C) da bi nakon toga uslijedio period pada do temperature od oko 50 °C (za AACC na 48 °C, za tijesto za kroštule na 47,6 °C, za tijesto za mlince na 50,1 °C, za tijesto od pšeničnog brašna na 45,4 °C i za krumpirovo tijesto na 53,7 °C) i zatim ponovno uslijedio period rasta vrijednosti do temperature od oko 55 °C (za AACC na 54,6 °C, za tijesto za kroštule na 55,6 °C, za tijesto za mlince na 56,2 °C, za tijesto od pšeničnog brašna na 56,3 °C i za krumpirovo tijesto na 58,8 °C). Nakon temperature

od oko 55 °C vrijednosti za specifični toplinski kapacitet ponovno padaju sve do kraja promatranog temperaturnog intervala (*slika 32*). Uzorak tijesta standardne HS formulacije bilježi rast vrijednosti za c_p u ovisnosti o temperaturi do temperature od 44,4 °C te sve do temperature od 49,7 °C zadržava približno istu vrijednost od 3,9395 do 4,0223 kJ/kg °C, kako slijedi. Nakon toga vrijednosti padaju sve do kraja promatranog temperaturnog intervala. Opisana ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi vrlo je slična ovisnosti koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi, pa čak i temperaturni intervali porasta i pada vrijednosti navedenih toplinskih svojstava. Isto vrijedi i za k i c_p tijesta standardne HS formulacije. Promjene koje se događaju u uzorcima beskrvasnih tijesta pod djelovanjem topline unutar temperaturnog raspona od 30 do 150 °C uzrok su promjenama toplinskih svojstava tih tijesta.

Kod materijala koji ne podliježu fizikalno-kemijskim i biokemijskim promjenama pod utjecajem topline, funkcionalna ovisnost toplinskih svojstava o temperaturi je linearna. Kod takvih materijala promijene slične promjenama toplinskih svojstava u ovisnosti o temperaturi kao kod beskrvasnih tijesta nisu uočene. Stoga, sve opisane promjene (denaturacija proteina brašna i ostalih sastojaka tijesta i želatinizacija krumpirovog i pšeničnog škroba) uzrokuje promjene beskrvasnih tijesta pa tako i njihovih toplinskih svojstava. Neke promjene uzrokuju pad vrijednosti a neke porast, te i k i c_p s obzirom na to bilježe pad ili porast vrijednosti.

Na *slikama* od 33 do 38 prikazana je ovisnost eksperimentalnih i predviđenih vrijednosti za specifični toplinski kapacitet beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi. Jednadžbe koje su predložene za predviđanje vrijednosti c_p uzoraka beskrvasnih tijesta temelje se na funkcionalnoj ovisnosti c_p o temperaturi za koju je uočeno da je linearna i, za neke temperaturne intervale polinomna.

Vrijednost parametara u jednadžbama za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskrvasnih tijesta u ovisnosti o temperaturi, prema jednadžbi polinoma drugog stupnja i jednadžbi pravca dani su u *tablici 19* uz vrijednosti za koeficijent korelacije (R^2), pogrešku (P, %), hi-kvadrat (χ^2) i srednje kvadratno odstupanje (RMSE) kao četiri parametra za ocjenu uspješnosti korelacije. Pogreška za sve uzorke beskrvasnih tijesta kreće se unutar preporučenih 10 odnosno 5 %. Najveća pogreška predviđenih vrijednosti u odnosu na eksperimentalne vrijednosti je zabilježena kod uzorka tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka (7,46 %), a najmanja kod uzorka tijesta standardne HS formulacije (1,66 %).

Najviša određena vrijednost specifičnog toplinskog kapaciteta beskrvasnog tijesta zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi 4,0775 kJ/kg °C, na 58,8 °C, dok je najniža

vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti zabilježena kod tijesta za kroštule i iznosi 1,4929 kJ/kg °C na 35,3 °C.

Modificiranom metodom miješanja određen je specifični toplinski kapacitet u temperaturnom intervalu koji je bio ograničen konstrukcijskom izvedbom uređaja i prirodom uzoraka beskrvasnih tijesta. Modifikacija metode sastoji se u izbjegavanju direktnog kontakta uzorka s medijem za prijenos topline (tijesto-ulje) na način da je uzorak vakuumiran u polietilensku vrećicu zanemarivog c_p . Ovisno o sastavu tijesta, nije bilo moguće mjeriti preko 100 °C, pa čak kod nekih formulacija ni preko 70 °C (tijesto standardne HS formulacije) jer je uslijed djelovanja topline u području visokih temperatura i fizikalno-kemijskih promjena uzoraka dolazilo do pucanja vrećice. Moglo bi se reći da je jedan od ključnih nedostataka i ograničavajući faktor modificirane metode miješanja upravo problem pucanja vrećice s uzorkom pri povišenim temperaturama. Buduća istraživanja mogla bi se provoditi u smjeru pronalaženja pogodnijeg materijala za zatvaranje uzoraka tijekom mjerenja na visokim temperaturama (< 100 °C). Dobivene vrijednosti u skladu su s vrijednostima nađenima u literaturi za materijale slične ispitivanim beskrvasnim tijestima s obzirom na gustoću i vlažnost [1, 70, 71].

Specifični toplinski kapacitet beskrvasnih tijesta određen je i diferencijalnom motridbenom kalorimetrijom (DSC) Sapphire metodom. Rezultati su prikazani na *slikama 39 do 45*.

Uzorci su podvrgnuti zagrijavanju u režimu od 5 °C/minuti s dva izotermna intervala na početku i na kraju propuštanja (zagrijavanja) u trajanju od 4 minute. Svaki uzorak je dva puta zagrijavan (propušten) prema istom režimu. Uzorak je propušten jednom, zatim ohlađen i odmah ponovno propušten drugi puta.

Dobiveni rezultati razlike entalpije uzorka beskrvasnog tijesta i referentnog uzorka unutar temperaturnog intervala od 30 do 150 °C analizirani su STAR programom u sklopu uređaja DSC proizvođača Mettler Toledo koji u svojoj bazi ima mogućnost izračunavanja specifičnog toplinskog kapaciteta sapphire metodom. Metoda je standardna metoda za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta koja se prema ASTM-u generalno može koristiti za toplinski stabilne krutine i tekućine.

Da bi se dobile prave vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta nepoznatog uzorka referentni uzorak i nepoznati uzorak bi trebali biti iste mase, podvrgnuti istom temperaturnom režimu uslijed kojeg nema razlike u temperaturi ta dva uzorka i tijekom čega ne dolazi do fizikalno-kemijskih ili biokemijskih reakcija i promjena faza [83]. Budući da beskrvasna

tijesta koja su ispitivana u ovom radu, ne ulaze u kategoriju gore opisanih uzoraka, sapphire metoda nije primjenjiva za određivanje stvarnog specifičnog toplinskog kapaciteta.

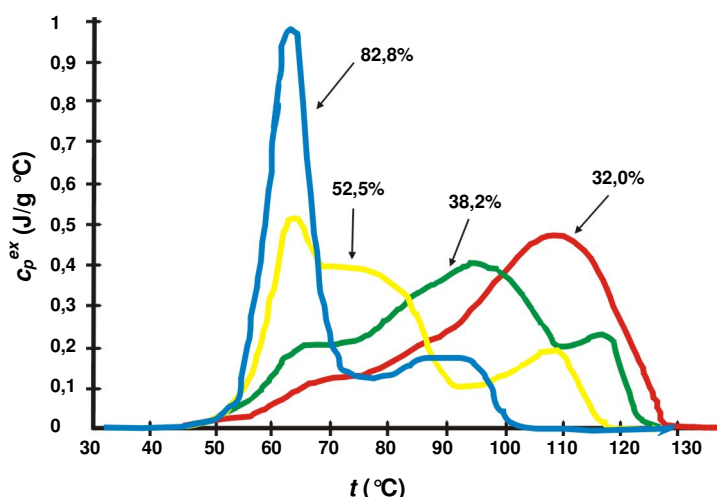
Rezultati koji su dobiveni za specifični toplinski kapacitet prvim propuštanjem uzorka beskvasnog tijesta na DSC-u predstavljaju "prividni" specifični toplinski kapacitet (*eng. apparent specific heat*) jer dobivene vrijednosti sadržavaju i toplinu koja je potrebna za fizikalno-kemijske i biokemijske promjene koje se događaju tijekom prvog propuštanja. Drugo propuštanje je propuštanje uzorka u kojem su se fizikalno-kemijske i biokemijske promjene završile, no koji nije reprezentativan uzorak beskvasnog tijesta, ne samo što nije sirov već što ne sadrži vodu u udjelu kao početni uzorak.

Krivulja koja je dobivena propuštanjem uzorka beskvasnog tijesta drugi puta korištena je kao bazna linija pri određivanju "prekomjernog" specifičnog toplinskog kapaciteta (*eng. excess c_p , c_p^{ex}*) uzoraka beskvasnih tijesta kao funkcija temperature u intervalu od 30 do 150 °C. Razlika vrijednosti dobivenih propuštanjem uzorka prvi i drugi puta dobivene su vrijednosti za c_p koje predstavljaju vrijednosti "prekomjernog" specifičnog toplinskog kapaciteta [84].

Na *slikama* od 39 do 44 mogu se vidjeti vrijednosti "prividnog" i "prekomjernog" specifičnog toplinskog kapaciteta u ovisnosti o temperaturi. Na svim slikama vidljivo je kako su pikovi (najviše zabilježene vrijednosti) zabilježeni na temperaturi oko 100 °C (za AACC na 100 °C, za HS na 96 °C, za tijesto za kroštule na 100 °C, za tijesto za mlince na 100 °C, za tijesto od pšeničnog brašna na 100 °C i za krumpirovo tijesto na 108 °C). Ti pikovi pokazatelji su fizikalno-kemijskih i biokemijskih promjena koje se odvijaju tijekom mjerenja.

Dva endotermna pika se pojavljuju na termogramu DSC-a kada se suspenzija škroba i vode zagrijava na temperaturu od 150 °C u slučaju suviška vode. Ukoliko je udio vode manji pojavljuje se još jedan pik, dakle ukupno tri pika na termogramu. Prvi pik predstavlja narušavanje sredene strukture granula škroba pod utjecajem vode (bubrenje), drugi pik predstavlja pucanje amilopektinskih ljuski škrobnih zrnaca i izlijevanje sadržaja iz granula u međustanični prostor dok treći pik ukazuje na promjenu amilo-lipidnog kompleksa.

Na *slici* 46 prikazane su krivulje "prekomjernog" c_p u ovisnosti o temperaturi za različite vlažnosti tijesta (od 32 do 82,8 % vode). Može se uočiti se kako se pikovi pomiču ka višim temperaturama s obzirom na niži udio vlage što može objasniti rezultate analize diferencijalne motridbene kalorimetrije beskvasnih tijesta gdje se također uočava pik na temperaturi od oko 100 °C (*slike* od 39 do 44) jer se vlažnost kreće od 17,5 do 44,6 % vode.

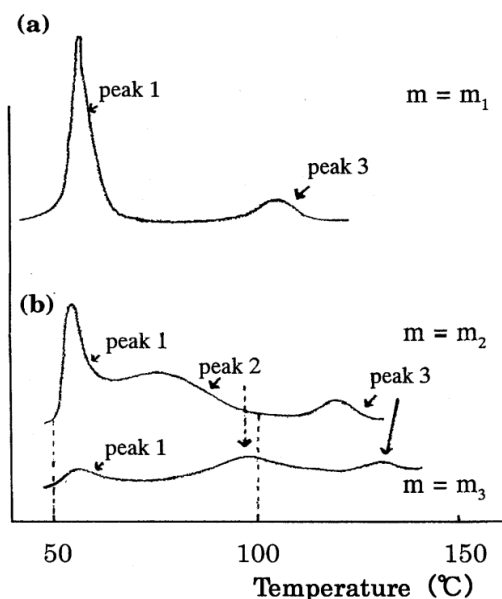


Slika 46 "Prekomjerni" c_p u ovisnosti o temperaturi s obzirom na različite vlažnosti tijesta [84]

Najizraženiji je pik na *slici 46.* na temperaturi od 60 °C kod tijesta s najvećim udjelom vode (82,8 %), dok se kod tijesta s najnižim udjelom vode taj prvi pik gubi a drugi se preklapa s trećim. Dakle, uzorak s udjelom vode 32 % ima samo jedna izražen pik na temperaturi od 110 °C.

Želatinizacija škroba je promjena koju određuje količina vode prisutna u materijalu i temperatura na kojoj se nalazi dotični materijal. U slučaju pogodne temperature za provedbu reakcije želatinizacije i dovoljne količine vode škrob će lagano i vrlo brzo (za 2-4 min., iako ne potpuno) želatinizirati, no ukoliko nema dovoljne količine vode škrob će teško želatinizirati čak i na 100 °C [113].

Uzorcima beskvasnih tijesta koja su ispitivana u ovom radu vlažnost se kreće od 17,5 do 44,66 % (uzorci s niskim i srednjim udjelom vode, [7]) i na *slici 46.* uočeni su pikovi na temperaturama od 96 do 108 °C koji se mogu interpretirati kao pikovi želatinizacije koja je pomaknuta ka višim temperaturama zbog nedostatka vode u uzorcima i pikovi koji ujedno predstavljaju raspad amilo-lipidnog kompleksa. To se može potkrijepiti prikazom na *slici 47*, gdje se iz tipičnih DSC krivulja vidi da, što je vlažnost uzoraka manja to su i pikovi koji se javljaju na nižim temperaturama do 100 °C slabije izraženi, dok se drugi pik gubi ukoliko je vlažnost manja od 0,67 g vode /g škroba.



Slika 47 Tipične DSC krivulje tri otopine pšeničnog škroba s obzirom na udio vode: a) veći udio vode, b) dva manja udjela vode; (gdje se m , udio vode, u sva tri uzorka odnosi kao $m_1 > m_2 > m_3$) [113]

Osim što voda značajno utječe na toplinske svojstva materijala i što je katalizator mnogim fizikalno-kemijskim i biokemijskim reakcijama, pa tako i želatinizaciji, dodatak šećera i soli značajno utječe na toplinska svojstva i želatinizaciju škroba uzoraka beskrvasnih tijesta. Pik želatinizacije škroba u prisutnosti drugih sastojaka tijesta, kao što su šećeri i sol, pomiče pik ka višim temperaturama. Tako je zabilježena temperatura želatinizacije u rasponu od 94 do 97 °C [13, 114].

5.5. Temperaturna vodljivost

Temperaturna vodljivost je dobivena računski iz jednadžbe (9) gdje su uvrštene vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i gustoću određene eksperimentalno. Iz **tablice 21** vidljivo je da vrijednosti za temperaturnu vodljivost se nalaze unutar intervala od $0,075$ do $0,125 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Vrijednosti za sva tijesta na temperaturi između 60 i 70 °C bilježe nagli skok vrijednosti koje nakon toga blago nastavljaju rasti sve do kraja promatranog temperaturnog intervala. Koeficijent toplinske vodljivosti i specifični toplinski kapacitet u ovisnosti o temperaturi pokazuju isti trend vrijednosti, dok gustoća cijelim

promatranim temperaturnim intervalom opada. Dakle, temperaturna vodljivost, s obzirom na dobivene vrijednosti najviše ovisi o promjeni gustoći.

5.6. Jednadžbe za predviđanje toplinskih svojstava

Vrijednosti za gustoću, koeficijent toplinske vodljivosti i specifični toplinski kapacitet, prema predloženim jednadžbama za predviđanje temeljenim na eksperimentalnim vrijednostima, prikazane su u dijagramima uz eksperimentalne vrijednosti dotičnih toplinskih veličina i gustoće.

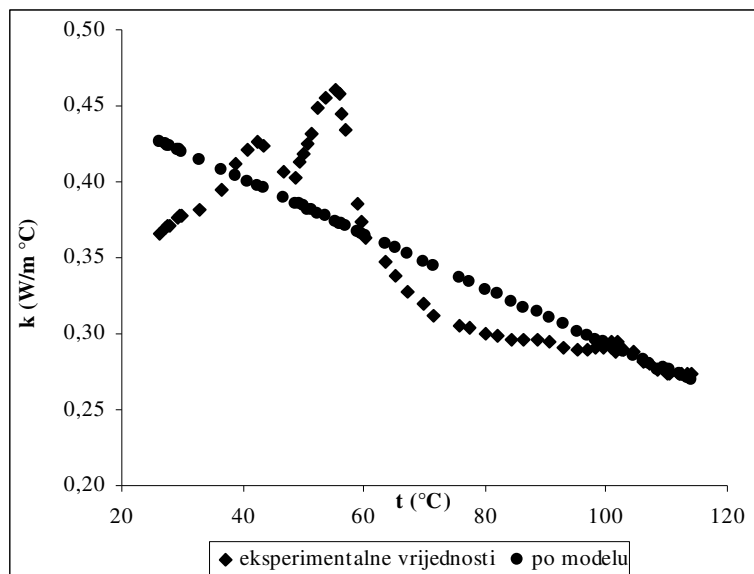
Predviđene vrijednosti za prividnu gustoću prema jednadžbama vidljive su na *slikama* od 17 do 22, dok su parametri jednadžbi linearnog i polinomnog oblika dani u *tablici* 9. Promatrajući eksperimentalne vrijednosti za prividnu gustoću vidi se da vrijednosti opadaju s porastom temperature u sredini uzorka tijekom procesiranja na temperaturi od 190 °C. Taj pad gustoće u nekim slučajevima je u linearnoj korelaciji s temperaturom (za AACC i HS formulaciju unutar cijelog ispitivanog temperaturnog intervala, te za tijesto za kroštule unutar intervala od 84 do 194,9 °C) a kod nekih beskrvasnih tijesta ta ovisnost je polinomna (za tijesto za kroštule od 28,83 do 83,9 °C i za sva ostala tijesta unutar cijelog ispitivanog temperaturnog intervala). Jednadžbe su predložene unutar pojedinih temperaturnih intervala jer se u tom slučaju dobije bolja korelacija i manja pogreška predviđenih vrijednosti u odnosu na eksperimentalno dobivene. Vrijednosti dobivene eksperimentalno i prema jednadžbama za predviđanje uspoređene su s vrijednostima generalnog modela koji su predložili autori Choi i Okos [62]. Već iz samih dijagrama (*slike* 17 do 22) je vidljivo da vrijednosti prema generalnom modelu autora Choi i Okos ne zadovoljavaju za predviđanje vrijednosti prividne gustoće beskrvasnih tijesta, tako da je daljnja statistička analiza izostavljena.

Vrijednosti koje su dobivene predloženim jednadžbama za predviđanje prividne gustoće beskrvasnih tijesta u odnosu na eksperimentalno dobivene su s obzirom na četiri pokazatelja uspješnosti korelacije u vrlo visokoj korelaciji. Iz vrijednosti koeficijenta korelacije vidi se da vrijednosti prema predloženim jednadžbama, bilo da su linearne ili polinomne, i dobivene mjerenjem su u potpunoj korelaciji izuzev uzorka tijesta standardne HS formulacije i krumpirovog tijesta gdje je ta vrijednost nešto manja i ulazi u kategoriju visoke i vrlo visoke povezanosti. Iz vrijednosti pogreške koja je izražena u postotcima, vidi se da predviđene

vrijednosti zadovoljavaju potrebe onih koji se i služe jednadžbama za predviđanje umjesto mjerenja, a to su inženjeri, koje zadovoljava vrijednost dobivena računanjem gdje je maksimalna dozvoljena pogreška do 10 % [7, 23].

Predviđene vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti prema jednadžbama vidljive su na *slikama* od 25 do 30, dok su parametri jednadžbi linearnog i polinomnog oblika dani u *tablici* 10. Promatrajući eksperimentalne vrijednosti za koeficijent toplinske vodljivosti vidi se kako se on mijenja s temperaturom linearno i polinomno unutar nekoliko temperaturnih intervala. Za izračunavanje vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti dane su četiri jednadžbe polinomnog tipa i to za krajnji temperaturni interval gdje vrijednosti jednoliko opadaju s porastom temperature sve do kraja ispitivanog intervala. Jednadžbe polinomnog oblika vrijede za tijesto standardne AACC formulacije, tijesto za mlince, tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka i za krumpirovo tijesto (od 53,6 °C do 123,8 °C). Ostale jednadžbe za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti beskrvasnih tijesta u funkciji temperature imaju linearni oblik s koeficijentom korelacije od 0,8255 do 0,9936, što predstavlja vrlo visoku i potpunu korelaciju eksperimentalnih i vrijednosti po modelu. Jednadžbe su predložene unutar pojedinih temperaturnih intervala jer se u tom slučaju dobije bolja korelacija i manja pogreška predviđenih vrijednosti u odnosu na eksperimentalno dobivene. Vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti dobivene eksperimentalno i prema jednadžbama uspoređene su s vrijednostima generalnog modela koji su predložili autori Choi i Okos. Već iz samog dijagrama je vidljivo kako vrijednosti prema generalnom modelu autora Choi i Okos ne zadovoljavaju za predviđanje vrijednosti prividne gustoće beskrvasnih tijesta, tako da je daljnja statistička analiza izostavljena. U literaturi osim modela (jednadžbe) koji se temelje na funkcionalnoj ovisnosti k o temperaturi nalaze se i modeli (jednadžbe) koji daju funkcionalnu ovisnost k o temperaturi, vlažnosti i gustoći materijala. Takav jedan model (jednadžba ravnine) ovisnosti k o gustoći i temperaturi napravljen je za beskrvasno tijesto standardne AACC formulacije ($k = a \cdot t + b \cdot \rho + c$, *slika 48*) i nije dao očekivane rezultate u smislu dobre korelacije i niske pogreške (pogreška unutar vrijednosti veća od 10 %). S obzirom da takva jedna jednadžba nije davala zadovoljavajuće rezultate, izrađene su jednadžbe koje se temelje na funkcionalnoj ovisnosti k o temperaturi, koje daju zadovoljavajuće rezultate kada se njima služi u svrhu predviđanja vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti. Vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti dobivene eksperimentalno i prema jednadžbama za predviđanje uspoređene su s vrijednostima generalnog modela koji su predložili autori Choi i

Okos. Već iz samih dijagrama (*slike 25 do 30*) je vidljivo kako vrijednosti prema generalnom modelu autora Choi i Okos ne zadovoljavaju za predviđanje vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti beskrvasnih tijesta, tako da je daljnja statistička analiza izostavljena.



Slika 48. Prikaz eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti dobivenih prema modelu ($k = a \cdot t + b \cdot \rho + c$) koeficijenta toplinske vodljivosti

Vrijednosti koje su dobivene predloženim jednadžbama za predviđanje k beskrvasnih tijesta u odnosu na eksperimentalno dobivene su s obzirom na četiri pokazatelja uspješnosti korelacije u vrlo visokoj korelaciji. Iz vrijednosti koeficijenta korelacije vidi se da su vrijednosti prema predloženoj jednadžbi, bilo da je linearna ili polinomna, i jednadžbe dobivene mjerenjem u vrlo visokoj i potpunoj povezanosti. Iz vrijednosti pogreške koja je izražena u postotcima, vidi se da predviđene vrijednosti zadovoljavaju inženjerske potrebe (vrijednost prema modelu unutar pogreške od 10 %) [7, 23].

Predviđene vrijednosti za specifični toplinski kapacitet prema modelu vidljive su na *slikama* od 33 do 38, dok su parametri jednadžbi linearnog i polinomnog oblika dani u *tablici 19*. Promatrajući eksperimentalne vrijednosti za specifični toplinski kapacitet vidi se kako se on mijenja s temperaturom linearno i polinomno unutar nekoliko temperaturnih intervala. Za izračunavanje vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta beskrvasnih tijesta sve jednadžbe su polinomnog oblika izuzev uzorak tijesta standardne HS formulacije i tijesta od pšeničnog

brašna bez dodataka. Za tijesto standardne HS formulacije funkcionalna ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi predočena je dvjema linearnim jednadžbama. Prva jednadžba služi za izračunavanje c_p tijesta standardne HS formulacije u temperaturnom intervalu od 33,8 do 51,8 °C, u kojem slučaju je zabilježen porast vrijednosti. Druga jednadžba služi za izračunavanje c_p tijesta standardna HS formulacije u temperaturnom intervalu od 51,9 do 66,9 °C, u kojem je zabilježen pad vrijednosti. Linearna ovisnost c_p o temperaturi zabilježena je i kod tijesta od pšeničnog brašna bez dodatka u temperaturnom intervalu od 60,3 do 98,4 °C.

Vrijednosti koje su dobivene predloženim jednadžbama za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta beskrvasnih tijesta u odnosu na eksperimentalno dobivene su s obzirom na četiri pokazatelja uspješnosti korelacije u vrlo visokoj korelaciji. Iz vrijednosti koeficijenta korelacije vidi se da su vrijednosti prema predloženoj jednadžbi, bilo da je linearna ili polinomna, i jednadžbe dobivene mjerenjem u visokoj, vrlo visokoj i potpunoj korelaciji. Iz vrijednosti pogreške koja je izražena u postotcima, vidi se da predviđene vrijednosti zadovoljavaju inženjerske potrebe (vrijednost prema modelu unutar pogreške od 10 %) [7, 23].

Osim jednadžbi za predviđanje toplinskih svojstava (za svaku formulaciju beskrvasnog tijesta posebno) izrađena je i po jedna jednadžba za predviđanje za sva tijesta za svako pojedino toplinsko svojstvo.

Jednadžba za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti izrađena je na temelju eksperimentalnih vrijednosti za k svih 6 formulacija beskrvasnih tijesta. Nađena je jednadžba čije vrijednosti se nalaze unutar pogreške od 10% izuzev krumpirovog tijesta čija pogreška eksperimentalnih vrijednosti od predviđenih danom jednadžbom je veća od 10%. Vrijednosti parametara linearnih i polinomnih jednadžbi unutar određenih temperaturnih intervala nalaze se u **tablici 11**. Za predviđanje vrijednosti k za krumpirovo tijesto u tom slučaju može se koristiti individualni jednadžba. Ovakav rezultat i statistički se može potvrditi budući da se jedino statistički značajno razlikuju vrijednosti za k krumpirovog tijesta od vrijednosti ostalih formulacija beskrvasnih tijesta (**prilog 7**).

Isto tako izrađena je jedna jednadžba za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta koji vrijedi za sva tijesta izuzev tijesta za kroštule i mlince jer je pogreška kod predviđanja vrijednosti prema danoj jednadžbi za ta dva tijesta veća od 10%. Za tijesto za kroštule i tijesto za mlince izrađena je jedna jednadžba kod kojeg je pogreška kod predviđenih vrijednosti 12,3 i 13,9, kako slijedi. Vrijednosti parametara linearnih i polinomnih jednadžbi unutar određenih

temperaturnih intervala nalaze se u **tablici 20**. Jednadžba za tijesto za kroštule i tijesto za mlince može se koristiti, ali uz naznaku kolika je pogreška kod predviđanja c_p svih ispitivanih tijesta. U slučaju preciznijih vrijednosti za specifični toplinski kapacitet za tijesto kroštula i tijesto mlinaca koristiti će se individualne jednadžbe za predviđanje c_p . Analiza ANOVA (*post-hoc test*) pokazala je kako se tijesto za kroštule i mlince statistički značajno razlikuju od ostalih formulacija beskrvasnih tijesta, te je zbog toga i bilo za očekivati da se te dvije formulacije tijesta neće uklapati po svojim predviđenim vrijednostima za c_p unutar 10% prema danom modelu. (**prilog 8**).

Za temperaturnu vodljivost nisu dane jednadžbe za predviđanje budući da je α određena računski iz jednadžbe (9) prema eksperimentalno određenim vrijednostima za prividnu gustoću, koeficijent toplinske vodljivosti i specifični toplinski kapacitet beskrvasnih tijesta. Stoga se α može izračunati prema jednadžbi (9) i prema vrijednostima za ρ , k i c_p predviđenima prema danim jednadžbama.

ZAKLJUČCI

6. ZAKLJUČCI

Istraživana su toplinska svojstva beskrvasnih tijesta (tijesta standardne AACCC i HS formulacije, tijesta za kroštule, tijesta za mlince, tijesta od pšeničnog brašna bez dodataka i krumpirovog tijesta) tijekom procesiranja na temperaturama od 20 do 150 °C (koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i temperaturna vodljivost), gustoća i temperaturni profil. Izrađen je uređaj za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta koji se temelji na modifikaciji standardne metode miješanja, izrađen je i uređaj za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti na temelju metode uz pomoć pravocrtnog izvora topline. Predložene su jednadžbe za predviđanje navedenih toplinskih svojstava kao funkcije temperature.

Rezultati mjerenja su prikazani u obliku dijagrama i tablica. Iz analize i rasprave rezultata mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- (i) Fizikalne i kemijske analize pšeničnog i krumpirovog brašna, i beskrvasnih tijesta pokazuju, što je i bilo za očekivati, da se sve formulacije tijesta statistički značajno razlikuju s obzirom na sastav.
- (ii) Iz temperaturnog profila se vidi da se beskrvasna tijesta grupiraju u dvije skupine s obzirom na vlažnost i zadržavanje temperature u sredini uzorka na temperaturi isparavanja. Jedna skupina beskrvasnih tijesta koju čine tijesta standardne AACCC i HS formulacije, te tijesto za kroštule vlažnosti od 17,5 %, 18,46 % i 29,16 % zadržavaju u sredini uzorka temperaturu isparavanja puno kraće vrijeme od druge skupine, koju čine tijesto za mlince, tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka i krumpirovo tijesto vlažnosti 37, 15 %, 40,78 % i 44,66 %. Temperatura isparavanja kreće se od 102,5 °C za tijesto od pšeničnog brašna bez dodataka do 109,9 °C za krumpirovo tijesto.
- (iii) Vrijednosti za prividnu gustoću opadaju s temperaturom unutar dva perioda. Prvi period pada vrijednosti je do temperature od oko 100 °C, a drugi nakon 100 °C pa sve do kraja promatranog temperaturnog intervala.
- (iv) Najviša određena vrijednost prividne gustoće beskrvasnog tijesta zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi $1,3291 \pm 0,0088 \text{ g/cm}^3$ na 78,5 °C, dok je

najniža vrijednost prividne gustoće zabilježena kod tijesta od pšeničnog brašna i iznosi $0,6585 \pm 0,0098 \text{ g/cm}^3$ na $102,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

- (v) Vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti određene metodom paralelnih ploča pokazuju statistički značajnu razliku u odnosu na vrijednosti određene metodom s pravocrtnim izvorom topline u slučaju tijesta za kroštule i tijesta standardne HS formulacije dok se statistički značajno ne razlikuju u slučaju svih ostalih uzoraka tijesta (standardna AACC formulacije, tijesto za kroštule, tijesto za mlince i tijesto od pšeničnog brašna). Vrijednosti koje su dobivene na uređaju TC1 za standardna tijesta AACC i HS formulacije statistički se značajno ne razlikuju od vrijednosti koje se nalaze u literaturi.
- (vi) Najviša određena vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti beskvasnog tijesta zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi $0,5308 \text{ W/m K}$, na $56,7 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je najniža vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti zabilježena kod tijesta standardne HS formulacije i iznosi $0,2675 \text{ W/m K}$ na $112,9 \text{ }^\circ\text{C}$.
- (vii) Ista početna temperatura ulja u kalorimetru ne određuje i istu ravnotežnu temperaturu, tj. temperaturu na kojoj je specifični toplinski kapacitet određen metodom miješanja.
- (viii) Trend porasta i pada vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta uzoraka beskvasnih tijesta isti je onom zabilježenom kod funkcionalne ovisnosti koeficijenta toplinske vodljivosti o temperaturi.
- (ix) Najviša određena vrijednost specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnog tijesta zabilježena je kod uzorka krumpirovog tijesta i iznosi $4,0775 \text{ kJ/kg }^\circ\text{C}$, na $58,8 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je najniža vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti zabilježena kod tijesta za kroštule i iznosi $1,4929 \text{ kJ/kg }^\circ\text{C}$ na $35,3 \text{ }^\circ\text{C}$.
- (x) Rezultati koji su dobiveni za specifični toplinski kapacitet prvim propuštanjem uzorka beskvasnog tijesta na DSC-u predstavljaju "prividni" specifični toplinski kapacitet (*eng. apparent specific heat*) jer dobivene vrijednosti sadržavaju i toplinu koja je potrebna za fizikalno-kemijske i biokemijske promjene koje se događaju tijekom prvog propuštanja.
- (xi) Razlika vrijednosti dobivenih propuštanjem uzorka prvi i drugi puta dobivene su vrijednosti za c_p koje predstavljaju vrijednosti "prekomjernog" specifičnog toplinskog kapaciteta.

- (xii) Budući da su beskvasna tijesta biološki materijal koji je podložan fizikalno-kemijskim i biokemijskim promjenama, Sapphire metoda nije primjenjiva za određivanje stvarnog specifičnog toplinskog kapaciteta beskvasnih tijesta.
- (xiii) Temperaturna vodljivost dobivena je računski iz vrijednosti za prividnu gustoću, koeficijent toplinske vodljivosti i specifični toplinski kapacitet i njene vrijednosti se nalaze unutar uskog intervala od 0,075 do $0,125 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.
- (xiv) Izrađene jednadžbe za predviđanje toplinskih svojstava beskvasnih tijesta temelje se na eksperimentalnim vrijednostima. Jednadžbe su dane za svako tijesto unutar nekoliko temperaturnih intervala. Izrađena je jednadžba za predviđanje koeficijenta toplinske vodljivosti koja vrijedi za sva tijesta osim krumpirovog i čije vrijednosti se nalaze unutar pogreške od 10%. Za predviđanje k krumpirovog tijesta koristiti će se individualna jednadžba. Također je izrađena jednadžba za predviđanje specifičnog toplinskog kapaciteta koja vrijedi za sva tijesta osim tijesta za mlince i kroštule i čije vrijednosti se nalaze unutar pogreške od 10%. Za predviđanje c_p tijesta za mlince i kroštule koristiti će se individualna jednadžba ili jedna jednadžba izrađena za ta dva tijesta čija se pogreška kreće od 12,3 do 13,9%. Navedena se jednadžba može koristiti samo za predviđanja kod kojih nije potrebna točnost unutar 10%.
- (xv) Vrijednosti koeficijenata korelacije ukazuju da je korelacija između eksperimentalnih i predviđenih vrijednosti jaka, vrlo jaka i potpuna. Pogreška (P) za sve dane jednadžbe i za sva beskvasna tijesta kreće se od 0,008% do 9,28%, dakle pogreška je unutar preporučenih 10%. Stoga se predložene jednadžbe za predviđanje toplinskih svojstava beskvasnih tijesta mogu koristiti u slučajevima kada se mjerenja i određivanja istih žele iz bilo kojih razloga izbjeći.
- (xvi) S obzirom na dostupnu literaturu, vrijednosti za toplinska svojstva i to koeficijent toplinske vodljivosti, specifični toplinski kapacitet i temperaturnu vodljivost dobivene u ovom radu, uspoređene su samo za standardna tijesta AACC i HS formulacije na nižim temperaturama i u užem temperaturnom intervalu od ispitivanog. Nisu nađena značajna statistička odstupanja te dvije skupine rezultata. Za ostala beskvasna tijesta u literaturi nisu nađene vrijednosti, te se može reći kako dobiveni podaci predstavljaju znanstveni doprinos ovog doktorskog rada na području određivanja i predviđanja toplinskih veličina beskvasnih tijesta autohtonih receptura.

LITERATURA

7. LITERATURA

1. O. D. Baik, M. Marcotte, S. S. Sablani, F. Castaigne. Thermal and physical properties of bakery products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 41, 321-352, 2001.
2. M. P. Hwang, K. Hayakawa. A specific heat calorimeter for foods. *J. Food Sci.* 44, 435-438, 1979.
3. I. H. Tavman, S. Tavman. Measurement of thermal conductivity of dairy products. *Journal of Food Engineering* 41, 109-114, 1999.
4. S. Kumcuoglu, S. Tavman, P. Nesvadba, I. H. Tavman. Thermal conductivity measurements of a traditional fermented dough in the frozen state. *Journal of Food Engineering* 78, 1079-1082, 2007.
5. S. S. Sablani. A neural network approach for non-iterative calculation of heat transfer coefficient in fluid-particle systems. *Chemical Engineering and Processing* 40, 363-369, 2001.
6. J. D. A. K. Zhang. Mathematical modeling of bread baking process. *Journal of Food Engineering* 75, 78-89, 2006.
7. D. R. Heldman. Prediction Models for Thermophysical Properties of Foods. U *Food Processing Operations Modeling, Design and Analysis*. J. Irudayaraj.(ur.), New York. 115-146, 2001.
8. Sabor RH. Pravilnik o žitaricama, mlinskim i pekarskim proizvodima, tjestenini, tijestu i proizvodima od tijesta. 2005. NN br. 117//03, 130/03 i 48/04.
9. L. Đaković. *Pšenično brašno*. Zavod za tehnologiju žita i brašna, Tehnološki fakultet Novi Sad, 1997.
10. M. Zuanović. Brašno-temeljna pekarska sirovina. *Hrvatski pekar* 3, 8-14, 2000.
11. S. Kljusurić. Kemijski sastav pšenice i brašna. U *Uvod u tehnologiju mljevenja pšenice*. S. Kljusurić.(ur.), Osijek. 21-29, 2000.
12. R. C. Hosney. Starch. U *Principles of Cereal Science and Technology*. R.C.Hosney.(ur.), St. Paul, MN. 42, 1994.
13. D. Koceva. Utjecaj hidrokoloida na reološka svojstva pšeničnog brašna i senzorske pokazatelje kakvoće tjestenine, *Magistarski rad*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet u Zagrebu, 2000.
14. R. F. Tester, W. R. Morrison. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chemistry* 67, 551-557, 1990.
15. T. Takaya, C. Sano, K. Nishinari. Thermal studies on the gelatinization and retrogradation of heat-moisture treated starch. *Carbohydrate Polymers* 41, 97-100, 2000.

16. W. S. Ratnayake, A. B. Wassinger, D. S. Jackson. Extraction and characterization of starch from alkaline cooked corn masa. *Cereal Chemistry* 84, 415-422, 2007.
17. M. J. Wilard, V. M. Hix. Potato Flour. U *Potato Processing*. W. F. Talburt, O. Smith (ur.), Van Nostrand Reinhold, New York, 665-681, 1987.
18. K. V. S. Sastry, H. Cooper, R. Hogg, T. L. P. Jaspen, F. Kndl, B. Parekh, R. Rajamani. Solid-Solid Operations and Equipment. U *Perry's Chemical Engineerings' Handbook*. R. H. Perry, D. W. Green (ur.), New York. 19-20, 1997.
19. B. Klaić. *Riječnik stranih riječi*. Nakladni Zavod MH, Zagreb. 1990.
20. W. F. Talbur, S. Schwimmer, H. K. Burr. Structure and Chemical Composition of the Potato Tuber. U *Potato Procesing*. W. F. Talburt, O. Smith (ur.), Van Nostrand Reinhold, New York, 11-46, 1987.
21. C. T. Greenwood, D. N. Munro. Cereals, Roots and Other Starch-Based Products. U *Effect of Heating on Foodstuffs*. R. J. Priestley. (ur.), London. 373-402, 1979.
22. A. Ibarz, G. V. Barbosa-Canovas. Introduction to Unit Operations: Fundamental Concepts. U *Unit Operations in Food Engineering*. A. Ibarz, G. V. Barbosa-Canovas. (ur.), Boca raton, Florida. 1-10, 2008.
23. P. Nesvadba. Thermal Properties of Unfrozen Food. U *Engineering Properties of Foods*. M. A. Rao, S. S. H. Rizvi, A. K. Datta. (ur.), Boca Raton, Florida. 149-173, 2005.
24. B. E. Farkas, R. P. Singh, T. R. Rumsey. Modeling heat and mass transfer in immersion frying. I, model development. *Journal of Food Engineering* 29, 211-226, 1996.
25. L. Sabikhi, B. D. Tiwari. Factors in food frying. *Indian Food Industry* 18, 100-104, 1999.
26. R. P. Singh. Heat and mass transfer in foods during deep-fat frying. *Food Technology* 49, 134-137, 1995.
27. R. G. Moreira. Deep-Fat Frying of Foods. U *Food Processing Operations Modeling, Design and Analysis*. J. Irudajaray. (ur.), New York. 115-146, 2001.
28. K. S. Miller, R. P. Singh, B. E. Farkas. Viscosity and heat transfer coefficients for canola, corn, palm, and soybean oil. *Journal of Food Processing and Preservation* 18, 461-472, 1994.
29. B. E. Farkas, R. P. Singh, T. R. Rumsey. Modeling heat and mass transfer in immersion frying. II, model solution and verification. *Journal of Food Engineering* 29, 227-248, 1996.
30. M. M. Farid, X. D. Chen. The analysis of heat and mass transfer during frying of food using a moving boundary solution procedure. *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung* 34, 69-77, 1998.

31. M. Farid. A unified approach to the heat and mass transfer in melting, solidification, frying and different drying processes. *Chemical Engineering Science* 56, 5419-5427, 2001.
32. M. Farid. The moving boundary problems from melting and freezing to drying and frying of food. *Chemical Engineering and Processing* 41, 1-10, 2002.
33. A. N. Califano, A. Calvelo. Thermal conductivity of potato between 50 and 100-C. *J. Food Sci.* 56, 586-587, 1991.
34. P. Ateba, G. S. Mittal. Modeling the deep-fat frying of beef meatballs. *International Journal of Food Science and Technology* 29, 429-440, 1994.
35. R. Moreira, J. Palau, X. Sun. Simultaneous heat and mass transfer during the deep fat frying of tortilla chips. *Journal of Food Process Engineering* 18, 307-320, 1995.
36. R. G. Moreira, J. E. Palau, X. Sun. Deep-fat frying of tortilla chips: an engineering approach. *Food Technology* 49, 146-150, 1995.
37. M. H. Gamble, P. Rice, D. Selman. Relationship between oil uptake and moisture loss during frying of potato slices from cv. Record UK tubers. *Int J Food Sci and Technol* 22, 233-241, 1987.
38. R. G. Moreira, M. A. Barrufet. Spatial Distribution of Oil after Deep-fat Frying of Tortilla Chips from a Stochastic Model. *Journal of Food Engineering* 27, 279-290, 1996.
39. R. G. Moreira, X. Sun, Y. Chen. Factors affecting oil uptake in tortilla chips in deep-fat frying. *Journal of Food Engineering* 31, 485-498, 1997.
40. R. G. Moreira, M. A. Barrufet. A New Approach to Describe Oil Absorption in Fried Foods: A Simulation Study. *Journal of Food Engineering* 35, 1-22, 1998.
41. B. Baumann, F. Escher. Mass and heat transfer during deep-fat frying of potato slices. I. Rate of drying and oil uptake. *Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technologie* 28, 395-403, 1995.
42. G. Ufheil, F. Escher. Dynamics of oil uptake during deep-fat frying of potato slices. *LWT - Food Science and Technology* 29, 640-644, 1996.
43. M. K. Krokida, V. Oreopoulou, Z. B. Maroulis. Water loss and oil uptake as a function of frying time. *Journal of Food Engineering* 44, 39-46, 2000.
44. M. H. Gamble, P. Rice. Effect of pre-fry drying on oil uptake and distribution in potato crisp manufacture. *International Journal of Food Science and Technology* 22, 535-548, 1987.
45. M. K. Krokida, V. Oreopoulou, Z. B. Maroulis, D. Marinos-Kouris. Effect of pre-drying on quality of french fries. *Journal of Food Engineering* 49, 347-354, 2001.
46. E. J. Pinthus, P. Weinberg, I. S. Saguy. Deep-fat fried potato product oil uptake as affected by crust physical properties. *Journal of Food Science* 60, 770-772, 1995.

47. E. J. Pinthus, P. Weinberg, I. S. Saguy. Oil uptake in deep fat frying as affected by porosity. *J. Food Sci.* 60, 41995.
48. M. K. Krokida, V. Oreopoulou, Z. B. Maroulis. Effect of frying conditions on shrinkage and porosity of fried potatoes. *Journal of Food Engineering* 43, 147-154, 2000.
49. P. Ateba, G. S. Mittal. Dynamics of crust formation and kinetics of quality changes during frying of meatballs. *Journal of Food Science* 59, 1275-1278, 1994.
50. M. K. Krokida, V. Oreopoulou, Z. B. Maroulis, D. Marinos-Kouris. Colour changes during deep fat frying. *Journal of Food Engineering* 48, 219-225, 2001.
51. Ž.Ugarčić-Hardi. Mlinarstvo. Interna skripta. 1999. Osijek, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku.
52. A. Mondal, A. K. Datta. Bread baking - A review. *Journal of Food Engineering* 86, 465-474, 2008.
53. B. Šeruga, S. Budžaki, Ž. Ugarčić-Hardi. Individual heat transfer modes during baking of "Mlinci" dough. *Agriculturae Conspectus Scientificus* 72, 257-263, 2007.
54. T. R. Gupta. Individual heat transfer modes during contact baking of Indian unleavened flat bread (chapati) in a continuous oven. *Journal of Food Engineering* 47, 313-319, 2001.
55. M. Lostie, R. Peczalski, J. Andrieu, M. Laurent. Study of sponge cake batter baking process. Part I: Experimental data. *Journal of Food Engineering* 51, 131-137, 2002.
56. M. Lostie, R. Peczalski, J. Andrieu, M. Laurent. Study of sponge cake batter baking process. II - Modeling and parameter estimation. *Journal of Food Engineering* 55, 349-357, 2002.
57. M. Lostie, R. Peczalski, J. Andrieu. Lumped model for sponge cake baking during the "crust and crumb" period. *Journal of Food Engineering* 65, 281-286, 2004.
58. K. Thorvaldsson, C. Skjöldebrand. Water Diffusion in Bread During Baking. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 31, 658-663, 1998.
59. K. Thorvaldsson, H. Janestad. Model for simultaneous heat, water and vapour diffusion. *Journal of Food Engineering* 40, 167-172, 1999.
60. Ž.Ugarčić-Hardi. Pekarstvo. Interna skripta. 1999. Osijek, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku.
61. U. Wählby, C. Skjöldebrand. NIR-measurements of moisture changes in foods. *Journal of Food Engineering* 47, 303-312, 2001.
62. Y. Choi, M. R. Okos. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. *Food Engineering and Process Applications* 1, 93-101, 1986.

63. V. P. Isachenko, A. S. Sukomel, V. A. Osipova. *Heat Transfer*. Mir publishers, Moscow. 1977.
64. R. P. Singh, D. R. Heldman. *Introduction to Food Engineering*. Academic Press, London. 2001.
65. B. Šeruga, S. Tomas. *Predavanja za poslijediplomski studij iz kolegija "Fenomeni prijenosa topline i tvari"*. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, Osijek. 1998.
66. S. Tomas, M. Planinić. *Prijenos topline i tvari: Interna skripta za poslijediplomski studij*. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, Osijeku. 2001.
67. B. Šeruga. Determination of thermal properties of dough. *Proceedings of First Croatian Congress of Cereal Technologist with international participation "Brašno-kruh'97"*. Ž. Ugarčić-Hardi (ur.). Robinson d.o.o., Zagreb, Hrvatska, 117-212, 1997.
68. G. R. More, S. Prasad. Thermal conductivity of concentrated whole milk. *Journal of Food Process Engineering* 10, 105-112, 1988.
69. N. Tulshian, F. Wheaton. Oyster (*Crassostrea Virginica*) Shell Thermal Conductivity: Technique and Determination. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 29, 626-632, 1986.
70. T. R. Gupta. Thermal conductivity of Indian unleavened flat bread (Chapati) at various stages of baking. *Journal of Food Process Engineering* 16, 227-235, 1993.
71. F. A. Kulacki, S. C. Kennedy. Measurements of the thermo-physical properties of common cookie dough. *Journal of Food Science* 43, 380-384, 1978.
72. J. Willix, S. J. Lovatt, N. D. Amos. Additional thermal conductivity values of foods measured by a guarded hot plate. *Journal of Food Engineering* 37, 159-174, 1998.
73. V. E. Sweat, C. G. Haugh. A Thermal Conductivity Probe for Small Food Samples. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 56-58, 1974.
74. E. G. Murakami, V. E. Sweat, S. K. Sastry, E. Kolbe, K. Hayakawa, A. Datta. Recommended Design Parameters for Thermal Conductivity Probes for Nonfrozen Food Materials. *Journal of Food Engineering* 27, 109-123, 1996.
75. E. G. Murakami, V. E. Sweat, S. K. Sastry, E. Kolbe. Analysis of various design and operating parameters of the thermal conductivity probe. *Journal of Food Engineering* 30, 209-225, 1996.
76. J. P. Gratzek, R. T. Toledo. Solid food thermal conductivity determination at high temperatures. *J. Food Sci.* 58, 908-913, 1993.
77. J. J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel, F. Sanchez-Sinacio, M. Yanez-Lmon, H. Varagas, J. D. C. Figueroa, F. Martinez-Bustos, J. L. Martinez, J. Gonzalez-Hernandez. Photoacoustic monitoring of processing conditions in cooked tortillas: Measurement of thermal diffusivity. *J. Food Sci.* 60, 438-442, 1995.

78. K. Ražnjević. Toplinska svojstva kapljevina. U *Termodinamičke tablice*. Zagreb. 71-72, 1975.
79. P.-O. Maisuthisakul. Design and improvement of specific heat instrument for foods. *6th Asean Food Conference* 735-740, 1997.
80. S. E. El Bushra. Construction of an isoperibol calorimeter to measure the specific heat capacity of foods between 20 and 90-C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 64, 261-272, 2001.
81. S. M. A. Razavi, M. Taghizadeh. The specific heat of pistachio nuts as affected by moisture content, temperature, and variety. *Journal of Food Engineering* 79, 158-167, 2007.
82. H. K. D. H. Bhadeshia. Differential Scanning Calorimetry.
<http://www.msm.com.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal2.pdf> (22.09.2008).
83. M. Izadifar, O. D. Baik. Determination of thermal properties of the rhizome of *Podophyllum peltatum* for drying and ethanol extraction. *Biosystems Engineering* 97, 357-370, 2007.
84. D. Fessas, A. Schiraldi. Starch gelatinization kinetics in bread dough. DSC investigations on 'simulated' baking processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 61, 411-423, 2000.
85. Y. AbuDagga, E. Kolbe. Thermophysical Properties of Surimi Paste at Cooking Temperature. *Journal of Food Engineering* 32, 325-337, 1997.
86. D.Q.Wang and E.Kolbe. Thermal properties of surimi analyzed using DSC. AbuDagga, Y. and Kolbe, E. Thermophysical Properties of Surimi Paste at Cooking Temperature. *Journal of Food Science* 56[2], 302-308. 1991. *Journal of Food Engineering* 32 (1997), 325-337.
87. J. Cao. Mathematical studies of modulated differential scanning calorimetry: I. Heat capacity measurements. *Thermochimica Acta* 325, 101-109, 1999.
88. J. Farkas, C. Mohacsi-Farkas. Application of differential scanning calorimetry in food research and food quality assurance. *Journal of Thermal Analysis* 47, 1787-1803, 1996.
89. A. B. Buhri, R. P. Singh. Measurement of food thermal conductivity using differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 58, 1145-1147, 1993.
90. S. Tavman, I. H. Tavman, S. Evcin. Measurement of thermal diffusivity of granular food materials. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 24, 945-953, 1997.
91. M. S. Rahman. Mass-Volume-Srea-Related Properties of Foods. U *Engineering Properties of Foods*. M.A.R.S.S.H.D.A.K.Rao.(ur.), Boca Raton, Florida. 1-40, 2005.

92. R.C.Progelhof, J.L.Throne, R.R.Ruetsch. Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite System: A Review. *Polymer Engineering and Science* 16, 615-625, 1976.
93. M. Shrivastava, A. K. Datta. Determination of specific heat and thermal conductivity of mushrooms (*Pleurotus florida*). *Journal of Food Engineering* 39, 255-260, 1999.
94. M. S. Rahman, X. D. Chen, C. O. Perera. An improved thermal conductivity prediction model for fruits and vegetables as a function of temperature, water content and porosity. *Journal of Food Engineering* 31, 163-170, 1997.
95. Z. B. Maroulis, M. K. Krokida, M. S. Rahman. A structural generic model to predict the effective thermal conductivity of fruits and vegetables during drying. *Journal of Food Engineering* 52, 47-52, 2002.
96. D. N. Njie, T. R. Rumsey, R. P. Singh. Thermal Properties of Cassava, Yam and Plantain. *Journal of Food Engineering* 37, 63-76, 1998.
97. G. Sumnu, A. K. Datta, S. Sahin, S. O. Keskin, V. Rakesh. Transport and related properties of breads baked using various heating modes. *Journal of Food Engineering* 78, 1382-1387, 2007.
98. N. Wang, J. G. Brennan. Mathematical model of simultaneous heat and moisture transfer during drying of potato. *Journal of Food Engineering* 24, 47-60, 1995.
99. V. Jury, J. Y. Monteau, J. Comiti, A. Le Bail. Determination and prediction of thermal conductivity of frozen part baked bread during thawing and baking. *Food Research International* 40, 874-882, 2007.
100. M. E. Schmalko, R. O. Morawicki, L. A. Ramallo. Simultaneous determination of specific heat capacity and thermal conductivity using the finite-difference method. *Journal of Food Engineering* 31, 531-540, 1997.
101. S. Tavman, I. H. Tavman. Measurement of effective thermal conductivity of wheat as a function of moisture content. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 25, 733-741, 1998.
102. A.Iguaz, M.B.San Martín, C.Arroqui, T.Fernández, J.I.Maté, P.VÍrseda. Thermophysical properties of medium grain rough rice (LIDO cultivar) at medium and low temperatures. *European Food Research and Technology* 2003.
103. A. B. Buhri, R. P. Singh. Thermal property measurements of fried foods using differentia scanning calorimeter. *Developments in Food Engineering* 283-285, 1993.
104. J. K. Carson. Review of effective thermal conductivity models for foods. *International Journal of Refrigeration* 29, 958-967, 2006.
105. J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner, A. C. Cleland. Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous foods. *Journal of Food Engineering* 75, 297-307, 2006.

106. AOAC Official Method 31.4.02. Official Methods of Analysis. 17 th ed. AOAC, 10. 2002. Arlington, VA.
107. B.Šeruga, S.Budžaki, and Ž.Petric. Influence of Composition and Temperature on Specific Heat Capacity of Dough. *Proceedings of 3rd International Congress "Flour-Bread'05" and 5th Croatian Congress of Cereal Technologist "Brašno-kruh'05"*. Ž. Ugarčić-Hardi (ur.). Tim public d.o.o., Osijek, 292-295, 2006.
108. Standard test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry (E 1269-99). U *Annual Book of ASTM Standards, General Methods and Instrumentation*. 474-478, 2000.
109. S. Budžaki, B. Šeruga. Determination of convective heat transfer coefficient during frying of potato dough. *Journal of Food Engineering* 66, 307-314, 2005.
110. D. Vasilj. *Biometrika I Eksperimentiranje U Bilinogojstvu*. Hrvatsko agronomsko društvo, Zagreb, Hrvatska. 2000.
111. G. D. Saravacos, Karathanos V.T., S. N. Marousis, A. E. Drouzas, Z. B. Maroulis. Effect of gelatinization on the heat and mass transport properties of starch materials. U *Physical Properties and Process Control*. W.E.L.Spiess and H.Schubert.(ur.), New York. 390-398, 1990.
112. S. Sahlstrøm, A. B. Bævre, E. Bråthen. Impact of starch properties on hearth bread characteristics. I. Starch in wheat flour. *Journal of Cereal Science* 37, 275-284, 2003.
113. M. Fukuoka, K. I. Ohta, H. Watanabe. Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited water system by DSC. *Journal of Food Engineering* 53, 39-42, 2002.
114. M. Marcotte, S. S. Sablani, S. Kasapis, O. D. Baik, P. Fustier. The thermal kinetics of starch gelatinization in the presence of other cake ingredients. *International Journal of Food Science and Technology* 39, 807-810, 2004.

ŽIVOTOPIS

ŽIVOTOPIS

Rođena je 27. siječnja 1974. godine u Virovitici. Osnovnu i srednju školu smjer društvena gimnazija završila je u Slatini. Maturirala je s odličnim uspjehom 1992. godine kada se je upisala na Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku, gdje je diplomirala 1997. godine. Diplomski rad pod naslovom "Primjena računalne analize slike na području analize emulzija" izradila je pod vodstvom prof.dr.sc. Želimira Kurtanjeka.

Tijekom treće i četvrte godine studija primala je stipendiju od "Saponije", te je nakon završetka studija 01. prosinca 1997. godine zasnovala radni odnos i odradila pripravnički staž u Institutu na Odjelu za istraživanje i razvoj praškastih deterdženata u trajanju od godine dana.

Akadske godine 1998/99. upisala je poslijediplomski znanstveni studij iz Prehrambenog inženjerstva, a u studenom 1999. godine je primljena u radni odnos na Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku kao mlađi asistent na kolegij Inženjerska termodinamika. Magistrirala je 16. travnja 2003. godine na temu "Toplinska svojstva tijesta i prijenos topline i tvari u procesu prženja" iz znanstvenog područja biotehničkih znanosti, znanstvenog polja prehrambena tehnologija, znanstvene grane inženjerstvo u okviru navedenog poslijediplomskog studija pod mentorstvom prof.dr.sc. Bernarda Šeruge.

Od 1999. godine je zaposlena je na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku kao mlađi asistent. Tijekom svog rada na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu pristupnica je aktivno sudjelovala u izvođenju nastave na kolegijima Katedre za termodinamiku i reakcijsko inženjerstvo, u realizaciji nekoliko projekata, te u radu više međunarodnih skupova.

Od zaposlenja do 2006. godine aktivno je, kao istraživač sudjelovala u radu na dva završena znanstveno-istraživačka projekta financirana od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske: "Unapređenje proizvodnje nutritivno visokovrijedne hrane" (113002 i 0113002, voditelj projekta: dr.sc. Žaneta Ugarčić-Hardi, red.prof.). Trenutno je istraživač na projektu "Prijenos topline i toplinska svojstva pri procesiranju hrane" (113-1130471-0451, voditelj projekta: dr.sc. Bernarda Šeruga, red.prof.) koji je financiran od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

Tijekom dosadašnjeg rada u suradničkom zvanju asistenta i višeg asistenta aktivno je sudjelovala/sudjeluje u izvođenju nastave iz kolegija: Inženjerska termodinamika, Termotehnika, Bilanca tvari i energije, Energetika, Energija i okoliš, i Racionalizacija energetske utroška na dodiplomskom/preddiplomskom studiju. Sudjelovala/sudjeluje u

izvođenju nastave iz kolegija: Inženjerska termodinamika na Sveučilištu u Mostaru na Agronomskom i prehrambeno-tehnološkom fakultetu na preddiplomskom studiju. Nadalje, sudjelovala je u izradi četrnaest (14) diplomskih radova izrađenih i obranjenih na Katedri za termodinamiku i reakcijsko inženjerstvo Prehrambeno-tehnološkog fakulteta u Osijeku.

Kao član Tajništva skupa sudjelovala je u organizaciji međunarodnog znanstvenog kongresa "Brašno-Kruh" u periodu od 2001.do 2007. godine.

Kao autor i koautor objavila je 4 znanstvena rada iz skupine a1, 1 znanstveni rad iz skupine a2, te 8 znanstvenih radova iz skupine a3. Sudjelovala je na 3 domaća znanstvena skupa i na 10 međunarodnih znanstvenih skupova.

Dobitnica je nagrade mladom znanstveniku "Vera Johanides" Akademije tehničkih znanosti Hrvatske (HATZ) za 2005. godinu.

Majka je petogodišnje Ive i troipogodišnjeg Jana.

PRILOZI

Prilog 1. Fotografija uređaja za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti metodom paralelnih ploča (TC1)

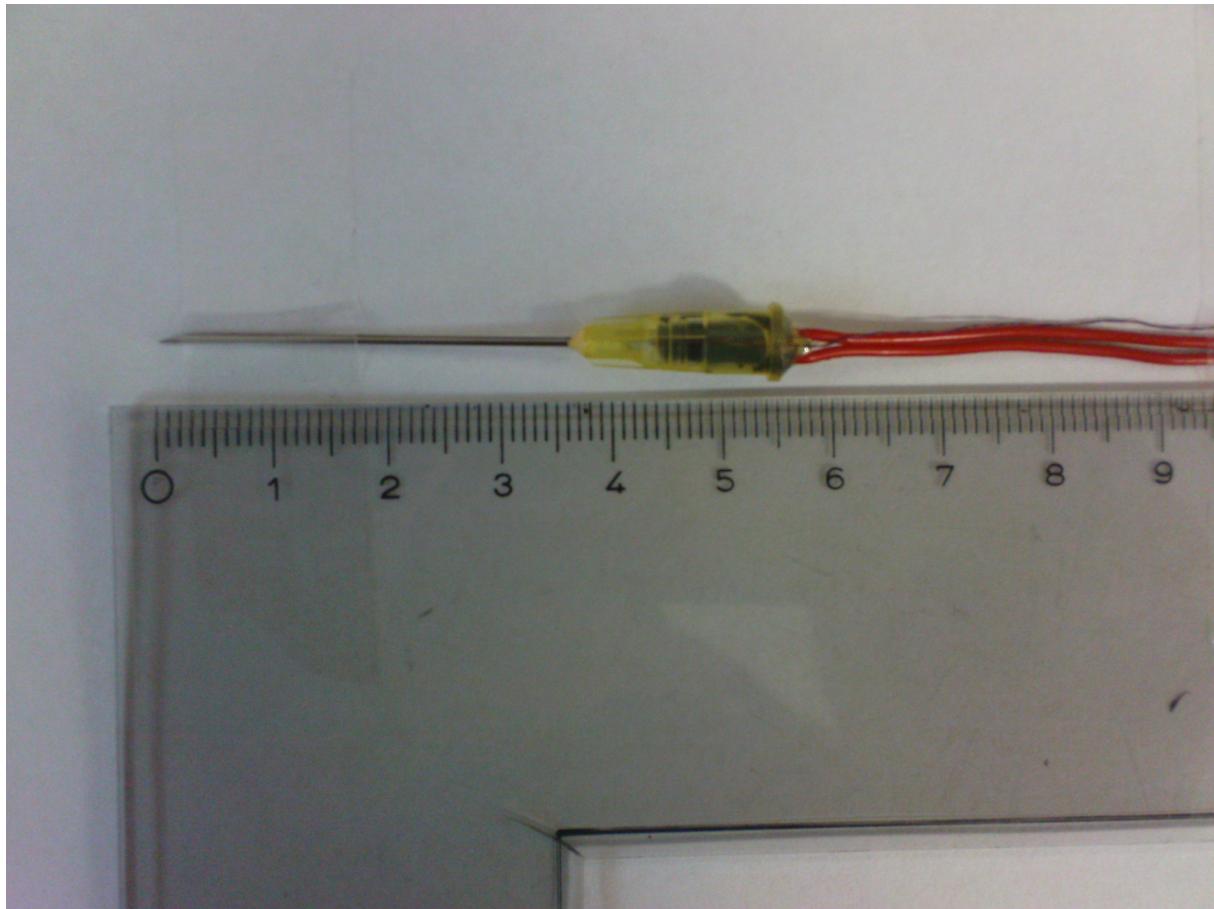


Prilog 2. Fotografija uređaja za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti metodom s pravocrnim izvorom topline (PIT).





Prilog 3. Fotografija mjernog osjetila kod uređaja s pravocrtnim izvorom topline



Prilog 4.

Vrijednostima funkcionalne ovisnosti termoelektričnog napona o temperaturi u temperaturnom intervalu od $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

T^oC

TABLE 17 Type T Thermocouple — thermoelectric voltage as a function of temperature ($^{\circ}\text{C}$); reference junctions at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{\circ}\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$^{\circ}\text{C}$
Thermoelectric Voltage in Millivolts												
-270	-6.258											-270
-260	-6.232	-6.236	-6.239	-6.242	-6.245	-6.248	-6.251	-6.253	-6.255	-6.256	-6.258	-260
-250	-6.180	-6.187	-6.193	-6.198	-6.204	-6.209	-6.214	-6.219	-6.223	-6.228	-6.232	-250
-240	-6.105	-6.114	-6.122	-6.130	-6.138	-6.146	-6.153	-6.160	-6.167	-6.174	-6.180	-240
-230	-6.007	-6.017	-6.028	-6.038	-6.049	-6.059	-6.068	-6.078	-6.087	-6.096	-6.105	-230
-220	-5.888	-5.901	-5.914	-5.926	-5.938	-5.950	-5.962	-5.973	-5.985	-5.996	-6.007	-220
-210	-5.753	-5.767	-5.782	-5.795	-5.809	-5.823	-5.836	-5.850	-5.863	-5.876	-5.888	-210
-200	-5.603	-5.619	-5.634	-5.650	-5.665	-5.680	-5.695	-5.710	-5.724	-5.739	-5.753	-200
-190	-5.439	-5.456	-5.473	-5.489	-5.506	-5.523	-5.539	-5.555	-5.571	-5.587	-5.603	-190
-180	-5.261	-5.279	-5.297	-5.316	-5.334	-5.351	-5.369	-5.387	-5.404	-5.421	-5.439	-180
-170	-5.070	-5.089	-5.109	-5.128	-5.148	-5.167	-5.186	-5.205	-5.224	-5.242	-5.261	-170
-160	-4.865	-4.885	-4.907	-4.928	-4.949	-4.969	-4.989	-5.010	-5.030	-5.050	-5.070	-160
-150	-4.648	-4.671	-4.693	-4.715	-4.737	-4.759	-4.780	-4.802	-4.823	-4.844	-4.865	-150
-140	-4.419	-4.443	-4.466	-4.489	-4.512	-4.535	-4.558	-4.581	-4.604	-4.626	-4.648	-140
-130	-4.177	-4.202	-4.226	-4.251	-4.275	-4.300	-4.324	-4.348	-4.372	-4.395	-4.419	-130
-120	-3.923	-3.949	-3.975	-4.000	-4.026	-4.052	-4.077	-4.102	-4.127	-4.152	-4.177	-120
-110	-3.657	-3.684	-3.711	-3.738	-3.765	-3.791	-3.818	-3.844	-3.871	-3.897	-3.923	-110
-100	-3.379	-3.407	-3.435	-3.463	-3.491	-3.519	-3.547	-3.574	-3.602	-3.629	-3.657	-100
-90	-3.089	-3.118	-3.146	-3.177	-3.206	-3.235	-3.264	-3.293	-3.322	-3.350	-3.379	-90
-80	-2.788	-2.818	-2.849	-2.879	-2.910	-2.940	-2.970	-3.000	-3.030	-3.059	-3.089	-80
-70	-2.476	-2.507	-2.539	-2.571	-2.602	-2.633	-2.664	-2.695	-2.726	-2.757	-2.788	-70
-60	-2.153	-2.186	-2.218	-2.251	-2.283	-2.316	-2.348	-2.380	-2.412	-2.444	-2.476	-60
-50	-1.819	-1.853	-1.887	-1.920	-1.954	-1.987	-2.021	-2.054	-2.087	-2.120	-2.153	-50
-40	-1.475	-1.510	-1.545	-1.579	-1.614	-1.648	-1.683	-1.717	-1.751	-1.785	-1.819	-40
-30	-1.121	-1.157	-1.192	-1.228	-1.264	-1.299	-1.335	-1.370	-1.405	-1.440	-1.475	-30
-20	-0.757	-0.794	-0.830	-0.867	-0.904	-0.940	-0.976	-1.013	-1.049	-1.085	-1.121	-20
-10	-0.383	-0.421	-0.459	-0.496	-0.534	-0.571	-0.608	-0.646	-0.683	-0.720	-0.757	-10
0	0.000	-0.039	-0.077	-0.116	-0.154	-0.193	-0.231	-0.269	-0.307	-0.345	-0.383	0
0	0.000	0.039	0.078	0.117	0.156	0.195	0.234	0.273	0.312	0.352	0.391	0
10	0.391	0.431	0.470	0.510	0.549	0.589	0.629	0.669	0.709	0.749	0.790	10
20	0.790	0.830	0.870	0.911	0.951	0.992	1.033	1.074	1.114	1.155	1.196	20
30	1.196	1.238	1.279	1.320	1.362	1.403	1.445	1.486	1.528	1.570	1.612	30
40	1.612	1.654	1.696	1.738	1.780	1.823	1.865	1.908	1.950	1.993	2.036	40
50	2.036	2.079	2.122	2.165	2.208	2.251	2.294	2.338	2.381	2.425	2.468	50
60	2.468	2.512	2.556	2.600	2.643	2.687	2.732	2.776	2.820	2.864	2.909	60
70	2.909	2.953	2.998	3.043	3.087	3.132	3.177	3.222	3.267	3.312	3.358	70
80	3.358	3.403	3.448	3.494	3.539	3.585	3.631	3.677	3.722	3.768	3.814	80
90	3.814	3.860	3.907	3.953	3.999	4.046	4.092	4.138	4.185	4.232	4.279	90
100	4.279	4.325	4.372	4.419	4.466	4.513	4.561	4.608	4.655	4.702	4.750	100
110	4.750	4.798	4.845	4.893	4.941	4.988	5.036	5.084	5.132	5.180	5.228	110
120	5.228	5.277	5.325	5.373	5.422	5.470	5.519	5.567	5.616	5.665	5.714	120
130	5.714	5.763	5.812	5.861	5.910	5.959	6.008	6.057	6.107	6.156	6.206	130
140	6.206	6.255	6.305	6.355	6.404	6.454	6.504	6.554	6.604	6.654	6.704	140
150	6.704	6.754	6.805	6.855	6.905	6.956	7.006	7.057	7.107	7.158	7.209	150
160	7.209	7.260	7.310	7.361	7.412	7.463	7.515	7.566	7.617	7.668	7.720	160
170	7.720	7.771	7.823	7.874	7.926	7.977	8.029	8.081	8.133	8.185	8.237	170
180	8.237	8.289	8.341	8.393	8.445	8.497	8.550	8.602	8.654	8.707	8.759	180
190	8.759	8.812	8.865	8.917	8.970	9.023	9.076	9.129	9.182	9.235	9.288	190

TABLE 17 Type T Thermocouple — thermoelectric voltage as a function of temperature (°C); reference junctions at 0 °C

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
Thermoelectric Voltage in Millivolts												
200	9.288	9.341	9.395	9.448	9.501	9.555	9.608	9.662	9.715	9.769	9.822	200
210	9.822	9.876	9.930	9.984	10.038	10.092	10.146	10.200	10.254	10.308	10.362	210
220	10.362	10.417	10.471	10.525	10.580	10.634	10.689	10.743	10.798	10.853	10.907	220
230	10.907	10.962	11.017	11.072	11.127	11.182	11.237	11.292	11.347	11.403	11.458	230
240	11.458	11.513	11.569	11.624	11.680	11.735	11.791	11.846	11.902	11.958	12.013	240
250	12.013	12.069	12.125	12.181	12.237	12.293	12.349	12.405	12.461	12.518	12.574	250
260	12.574	12.630	12.687	12.743	12.799	12.856	12.912	12.969	13.026	13.082	13.139	260
270	13.139	13.196	13.253	13.310	13.366	13.423	13.480	13.537	13.595	13.652	13.709	270
280	13.709	13.766	13.823	13.881	13.938	13.995	14.053	14.110	14.168	14.226	14.283	280
290	14.283	14.341	14.399	14.456	14.514	14.572	14.630	14.688	14.746	14.804	14.862	290
300	14.862	14.920	14.978	15.036	15.095	15.153	15.211	15.270	15.328	15.386	15.445	300
310	15.445	15.503	15.562	15.621	15.679	15.738	15.797	15.856	15.914	15.973	16.032	310
320	16.032	16.091	16.150	16.209	16.268	16.327	16.387	16.446	16.505	16.564	16.624	320
330	16.624	16.683	16.742	16.802	16.861	16.921	16.980	17.040	17.100	17.159	17.219	330
340	17.219	17.279	17.339	17.399	17.458	17.518	17.578	17.638	17.698	17.759	17.819	340
350	17.819	17.879	17.939	17.999	18.060	18.120	18.180	18.241	18.301	18.362	18.422	350
360	18.422	18.483	18.543	18.604	18.665	18.725	18.786	18.847	18.908	18.969	19.030	360
370	19.030	19.091	19.152	19.213	19.274	19.335	19.396	19.457	19.518	19.579	19.641	370
380	19.641	19.702	19.763	19.825	19.886	19.947	20.009	20.070	20.132	20.193	20.255	380
390	20.255	20.317	20.378	20.440	20.502	20.563	20.625	20.687	20.748	20.810	20.872	390
400	20.872											400

Prilog 5. Fotografija uređaja za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta modificiranom metodom miješanja.



Prilog 6. Tablica s p-vrijednostima (LSD test, P=99 %) za usporedbu srednjih vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti dobivenih određivanjem na uređaju s pravocrtnim izvorom topline i na uređaju TC1.

LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet4) Marked differences are significant at p < ,01000				
	{1}	{2}	{3}	
	M=,36300	M=,34000	M=,40605	
AACC (TC1) {1}		0,437861	0,078612	ab
AACC (K&K) {2}	0,437861		0,004602	a
AACC (PIT) {3}	0,078612	0,004602		b

LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet8) Marked differences are significant at p < ,01000				
	{1}	{2}	{3}	
	M=,30620	M=,37000	M=,44314	
HS (K&K) {1}		0,053345	0,000001	a
HS (TC1) {2}	0,053345		0,006839	a
HS (PIT) {3}	0,000001	0,006839		b

LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet1) Marked differences are significant at p < ,1000				
	{1}	{2}		
	M=,53878	M=,43724		
KROŠTULE (TC1) {1}		0,000000		a
KROŠTULE (PIT) {2}	0,000000			b

LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet9) Marked differences are significant at p < ,01000				
	{1}	{2}		
	M=,42762	M=,40755		
MLINCI (TC1) {1}		0,048206		a
MLINCI (PIT) {2}	0,048206			a

LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet12) Marked differences are significant at p < ,01000				
	{1}	{2}		
	M=,49133	M=,49415		
KRUMPIR (TC1) {1}		0,803097		a
KRUMPR (PIT) {2}	0,803097			a

		LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet15) Marked differences are significant at $p < ,0100$		
		{1} M=,42007	{2} M=,44571	
PŠ. TIJESTO (TC1) {1}			0,066193	a
PŠ. TIJESTO (PIT) {2}	0,066193			a

Prilog 7. Tablica s p-vrijednostima (LSD test, P=99 %) za usporedbu srednjih vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti dobivenih određivanjem na uređaju s pravocrtnim izvorom topline za svih 6 formulacija beskrvasnih tijesta.

LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet18) Marked differences are significant at p < ,01000							
	{1} M=,37347	{2} M=,34476	{3} M=,35495	{4} M=,36194	{5} M=,35424	{6} M=,41925	
T-550 {1}		0,009915	0,074980	0,229436	0,055619	0,000007	b
AACC {2}	0,009915		0,365230	0,102456	0,385161	0,000000	a
HS {3}	0,074980	0,365230		0,473349	0,944913	0,000000	ab
KROŠTULE {4}	0,229436	0,102456	0,473349		0,411407	0,000000	ab
MLINCI {5}	0,055619	0,385161	0,944913	0,411407		0,000000	ab
KRUMPIR {6}	0,000007	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		c

Prilog 8. Tablica s p-vrijednostima (LSD test, P=99 %) za usporedbu srednjih vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta dobivenih određivanjem na uređaju na temelju modificirane metode miješanja za svih 6 formulacija beskrvasnih tijesta.

LSD Test; Variable: Var2 (Spreadsheet22) Marked differences are significant at p < ,01000							
	{1} M=3,1035	{2} M=3,2165	{3} M=2,5295	{4} M=2,7769	{5} M=3,3211	{6} M=2,8575	
AACC {1}		0,536089	0,001281	0,071982	0,247823	0,164519	bc
HS {2}	0,536089		0,000191	0,018580	0,586149	0,048712	c
KROŠTULE {3}	0,001281	0,000191		0,163003	0,000034	0,059048	a
MLINCI {4}	0,071982	0,018580	0,163003		0,004800	0,651460	ab
KRUMPIR {5}	0,247823	0,586149	0,000034	0,004800		0,013823	c
T-550 {6}	0,164519	0,048712	0,059048	0,651460	0,013823		abc