

# ISPITIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA PRAHA ROGAČA U OTOPINAMA ORGANSKIH KISELINA

---

**Balaš, Lucija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac  
University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:612025>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2021-06-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied  
Sciences - Institutional Repository](#)



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
**STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA**  
**PRERADA MLIJEKA**

**LUCIJA BALAŠ**

**ISPITIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA PRAHA ROGAČA**  
**U OTOPINAMA ORGANSKIH KISELINA**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARLOVAC, 2020.**



**Veleučilište u Karlovcu**  
Stručni studij prehrambena tehnologija  
Prerada mlijeka

Lucija Balaš

**Ispitivanje reoloških svojstava praha rogača u otopinama  
organskih kiselina**

Završni rad

Mentor: dr. sc. Jasna Halambek, pred.

Broj indeksa studenta: 0314615016

Karlovac, 25. svibanj 2020.

Veliko hvala mojoj mentorici dr.sc. Jasni Halambek koja je svojim savjetima, stručnošću i znanjem doprinijela izradi završnog rada. Zahvaljujem joj na nesebičnoj pomoći koju mi je pružila ne samo prilikom izrade završnog rada već i kroz čitav moj boravak na Veleučilištu.

Isto tako, zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su kroz čitav period studiranja bili uz mene i pružali mi veliku potporu.

## IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, **Lucija Balaš**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Ispitivanje reoloških svojstava praha rogača u otopinama organskih kiselina** rezultat vlastitog rada i istraživa te se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovoga rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, 26.05. 2020.

Lucija Balaš

---

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

---

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel prehrambene tehnologije  
Stručni studij prehrambena tehnologija

Završni rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

## Ispitivanje reoloških svojstava praha rogača u otopinama organskih kiselina

*Lucija Balaš*

Rad je izrađen u kemijskom laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu  
Mentor: Dr.sc. Jasna Halambek, pred.

### Sažetak

Rogač kao tradicionalna mediteranska kultura od davnina se koristi u prehrani ljudi, a nove znanstvene spoznaje ukazuju na veliki potencijal rogača u proizvodnji različitih prehrambenih proizvoda. Brašno sjemenki rogača (E 410) upotrebljava se dugi niz godina u prehrambenoj industriji kao sredstvo za ugušćivanje i stabiliziranje različitih prehrambenih proizvoda. Iz svega navedenog u ovom radu pokušala su se odrediti neka osnovna fizikalno-kemijska svojstva (pH, gustoća, indeks loma) kao i reološka svojstva (viskoznost) komercijalno dostupnog praha komiškog rogača u otopinama kiselina koje se često koriste u prehrambenoj industriji (mliječna, octena i limunska kiselina). Ispitivanja su provedena u 3% otopinama kiselina uz dodatak praha rogača u rasponu od 5 g/L do 25 g/L te pri temperaturama od 25°C do 80°C. Prah rogača u otopinama mliječne i octene kiseline pri 60°C stvara umreženiju strukturu koja je odgovorna za povećanje viskoznosti navedenih otopina. Isto tako prah rogača stvara viskoznije otopine pri pH vrijednostima višim od 2.

**Broj stranica:** 30

**Broj slika:** 8

**Broj tablica:** 7

**Broj literaturnih navoda:** 23

**Broj priloga:** -

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** Limunska kiselina, mliječna kiselina, octena kiselina, prah rogača, reološka svojstva.

**Datum obrane:**

### Stručno povjerenstvo za obranu:

1. dr. sc. *Ines Cindrić*, v. pred.
2. dr. sc. *Sandra Zavadlav*, v. pred.
3. dr. sc. *Jasna Halambek*, pred.
4. dr. sc. *Bojan Matijević*, prof.v.škole  
(zamjena)

Rad je pohranjen u knjižnici Veleučilišta u Karlovcu, I. Meštrovića 10, 4700 Karlovac, Hrvatska.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

---

**Karlovac University of Applied Sciences**  
**Department of Food Technology**  
**Professional Study of Food Technology**

**Final paper**

**Scientific Area: Biotechnical Sciences**  
**Scientific Field: Food Technology**

### **Testing the rheological properties of carob powder in organic acid solutions**

*Lucija Balaš*

**Final paper performed at Chemical laboratory of Karlovac University of Applied Sciences**  
**Supervisor: Ph.D. Jasna Halambek, lecturer**

#### **Abstract**

The carob as a traditional Mediterranean culture has long been used in human nutrition, and new scientific knowledge points to the great potential of carob in the production of various food products. Carob meal (E 410) has been used for many years in the food industry as a means of thickening and stabilizing various food products.

From all of the above, some basic physicochemical properties (pH, density, refractive index) and the rheological properties (viscosity) of commercially available carob powder in acidic solutions commonly used in the food industry (lactic, acetic and citric) were conducted. The tests were carried out in 3% acid solutions with the addition of carob powder in the range of 5 g / L to 25 g / L and at temperature range from 25° C to 80 °C. The carob powder in lactic and acetic acid solutions at 60 ° C creates a more cross-linked structure responsible for increasing the viscosity of these solutions. Also, carob powder creates more viscous solutions at pH values higher than 2.

**Number of pages:** 30

**Number of figures:** 8

**Number of tables:** 7

**Number of references:** 23

**Original in:** Croatian

**Key words:** Citric acid, lactic acid, acetic acid, carob powder, rheological properties

**Date of the final paper defense:**

#### **Reviewers:**

1. Ph.D. *Ines Cindrić*, sen. lecturer
2. Ph.D. *Sandra Zavadlav*, sen. lecturer
3. Ph.D. *Jasna Halambek*, lecturer
4. Ph.D. *Bojan Matijević*, prof. (substitute)

**Final paper deposited in: Library of Karlovac University of Applied Sciences, I. Meštrovića 10, Karlovac, Croatia.**



## Sadržaj

<b>1.UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1. Prehrambeni aditivi .....	2
2.1.1. Tvari za želiranje .....	3
2.1.2. Tvari za zgušnjivanje.....	4
2.2. Hidrokoloidi .....	4
2.2.1. Hidrokoloidi kao tvari za želiranje i njihova primjena.....	6
2.2.1.1. Proces stvaranja gela .....	8
2.2.2. Hidrokoloidi kao tvari za zgušnjavanje i njihova primjena.....	9
2.2.2.1. Proces ugušćivanja .....	10
2.3. Rogač.....	11
2.3.1. Kemijski sastav ploda rogača .....	12
2.3.2. Prehrambena vlakna u plodu rogača.....	14
2.4. Reološka svojstva tekućina.....	15
<b>3.EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	17
3.1. Materijali .....	17
3.1.1. Prah rogača .....	17
3.1.2. Otopine organskih kiselina .....	18
3.1.3. Otopine kiselina sa rogačem.....	18
3.2. Metode rada .....	19
3.2.1. Mjerenje gustoće areometrom .....	19
3.2.2 Mjerenje pH vrijednosti.....	19
3.2.3. Mjerenje indeksa loma .....	20
3.2.4. Mjerenje viskoznosti .....	20
<b>4.REZULTATI</b> .....	21
<b>5. RASPRAVA</b> .....	25
5.1. Gustoća otopina.....	24
5.2. pH vrijednost otopina.....	25
5.3. Indeks loma otopina.....	26
5.4. Viskoznost otopina.....	26
<b>6. ZAKLJUČCI</b> .....	29
<b>7.LITERATURA</b> .....	30

## 1.UVOD

U današnje vrijeme hidrokoloide su sve više zastupljeni u prerađenim namirnicama jer nijedna druga skupina sastojaka ne doprinosi toliko dobro poboljšanju viskoznosti i utječe na teksturu namirnice. Svojstva hidrokoloida kao što su ugušćivanje, stabiliziranje, emulgiranje i dr. te interakcije sa drugim sastojcima hrane su glavni čimbenici koji određuju primjenu određenog hidrokoloida u prehrambenoj industriji. Svi hidrokoloide koji se upotrebljavaju u prehrambenoj industriji danas se ubrajaju u prehrambene aditive koji mogu biti biljnog, mineralnog ili životinjskog porijekla. U aditive biljnog porijekla ubrajaju se: guar guma, sjemenke rogača, metil celuloza, pektin, tragakanat guma, agar, karagenan i sl.

Karuba guma (E 410) poznata i kao brašno sjemenki rogača je prirodni biljni zgušnjivač, sredstvo za želiranje, emulgator i stabilizator koji se najčešće koristi u sladoledima, mliječnim desertima, mesu i morskim plodovima. Posjeduje visok sadržaj bjelančevina te je zbog toga pogodna kao hrana za dijabetičare. Može se pronaći i u marmeladama, želeima, kremama, praškovima za pudinge, grickalicama od žitarica i krumpira itd. Plod rogača se zbog svog jedinstvenog sastava bogatog uglavnom ugljikohidratima, prehrambenim vlaknima, ali i bioaktivnim spojevima može primijeniti i kao funkcionalni sastojak u proizvodnji prehrambenih proizvoda. Upravo iz svih ovih navedenih razloga potrebno je popularizirati uporabu brašna rogača, iako je karakterističnog mirisa i okusa koji se ne sviđa svima.

Važno je napomenuti da u prehrambenim proizvodima dolazi i do interakcije hidrokoloida sa različitim sastojcima hrane kao što su škrob, masti, emulgatori i dr., ali i sa drugim eventualno prisutnim hidrokolidima, pri čemu dolazi do promjene njihovih svojstava. Interakcije hidrokoloida sa ostalim sastojcima hrane se danas sve više istražuju, jer se na taj način mogu poboljšati ne samo funkcionalna svojstva namirnice već utjecati i na njihova reološka svojstva. Upravo određivanjem i stalnim praćenjem reoloških svojstava sirovine, poluproizvoda i gotovih proizvoda, vrlo se jednostavno može utjecati na važne tehnološke parametre, posebice u smislu dobivanja proizvoda optimalne kvalitete.

Cilj ovog rada je ispitati reološka i fizikalno-kemijska svojstva praha rogača u otopinama organskih kiselina koje se često koriste u prehrambenoj industriji ( 3% limunske, mliječne i octene kiseline). Pripremljenim otopinama određivane su vrijednosti pH i indeksa

loma na 25°C, dok su gustoće otopina i viskoznosti određivane u rasponu temperatura od 25°C do 80°C.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Prehrambeni aditivi

Prehrambeni aditiv je svaka tvar poznatog kemijskog sastava koja se sama po sebi ne konzumira kao hrana, niti je prepoznatljiv sastojak određene hrane bez obzira ima li hranjivu vrijednost, a čije je dodavanje hrani namjerno zbog tehnoloških razloga u proizvodnji, preradi, pripremi, obradi, pakiranju, prijevozu ili skladištenju i ima za posljedicu, ili se može očekivati da će imati za posljedicu da aditivi ili njegovi derivati, izravno ili neizravno, postaju sastojak takve hrane (NN 62/2010).

Velik broj aditiva proizvodi se kemijskom sintezom, iako među njima ima i tvari koje su prirodnog podrijetla kao npr. askorbinska kiselina (vitamin C), limunska kiselina,  $\beta$ -karoten, pektin, neki ezimi, karagenan, neke arome i dr. Većina aditiva nije štetna, a oni koji mogu biti opasni za zdravlje moraju se po važećim propisima koristiti u ograničenim količinama (Jašić, 2009).

Aditivi se u Hrvatskoj smiju dodavati hrani uz slijedeće uvjete:

- da su toksikološki ispitani,
- da su uključeni u pozitivne liste Pravilnika o prehrambenim aditivima,
- da je njihova uporaba tehnološki opravdana,
- da se dodaju hrani dopuštenjem posebnih propisa s ili bez ograničenja količina,
- da se njihovim dodavanjem ne smanjuje prehrambena vrijednost hrane,
- da se njihovim dodavanjem ne stvaraju toksični produkti u hrani tijekom prerade, čuvanja i uporabe,
- da se mogu identificirati i utvrditi količinom u hrani, osim ako nisu u tehnološkom postupku uklonjeni ili razgrađeni (Katalenić, 2008).

Većina prehrambenih aditiva označena je tzv. E – brojem. Ovaj broj služi za identifikaciju toksikološki ispitanih i u Europskoj uniji dopuštenih aditiva. Popis započinje s brojem E 100 (curcumin / bojilo). Većina ostalih aditiva označena je troznamenkastim brojevima, iako postoje iznimke s brojevima i preko 1000, npr. E 1520 (propilenglikol / tvar

za zadržavanje vlage). Svaki od broj predstavlja pojedini aditiv, a prema specifičnoj skupini znamenaka unutar toga broja prepoznaju se aditivi prema svojem funkcionalnom djelovanju.

Svaki broj identificira određeni aditiv, a prefiks „E“ označava da se radi o aditivima koji su primjenjivi u Europi te da proizvođač garantira neškodljivost svojega proizvoda, odnosno aditiva (Katalenić, 2008).

Dozvoljeni aditivi u prehrani mogu se podijeliti prema različitim kriterijima kao što su porijeklo, funkcionalna svojstva, nivo štetnosti za zdravlje, energetska vrijednost i biološka aktivnost.

*Podjela aditiva prema porijeklu* - aditivi mogu biti sintetski ili prirodni. Aditivi prirodnog porijekla mogu biti: biljni, životinjski, aditivi iz mikroorganizama i mineralni aditivi. Aditivi animalnog porijekla su na primjer: želatina, solna kiselina, žučni ekstrakt, mono-i digliceridi, amino kiseline (asparginska, cistein, cistin). U aditive mineralnog porijekla ubrajamo: kalcij karbonat, kalcij fosfat, kalcij sulfat, željezo fosfat, jod, magnezij klorid, magnezij oksid, magnezij fosfati itd. S druge strane u aditive biljnog porijekla ubrajaju se: guar guma, sjemenke rogača, metil celuloza, pektin, tragakanat guma, agar, alginska kiselina, karagenan i sl. Kad su u pitanju sintetski aditivi oni mogu biti proizvedeni klasičnom kemijskom sintezom od jednostavnih organskih i neorganskih spojeva: natrijev hidrogenkarbonat (soda bikarbona), mravlja kiselina, octena kiselina.

*Podjela prema funkcionalnim svojstvima*- u osnovi izražava razloge korištenja aditiva u proizvodnji hrane. Prema funkcionalnim svojstvima, a u skladu sa preporukama aditivi mogu biti: konzervansi, antioksidansi i sinergisti antioksidanasa, pojačivači arome, emulgatori, zgušnjivači, sredstava za vezivanje i sredstava za želiranje, bojila, sladila, regulatori kiseline, enzimski preparati i ostali aditivi. Prema tehnološkim kriterijima – načinu i svrsi korištenja tokom proizvodnje, aditive možemo svrstati u nekoliko grupa: aditivi koji se dodaju tokom prerade, aditivi za konzerviranje, direktni aditivi, indirektni aditivi, mineralni aditivi, nutritivni aditivi, prehrambena bojila i ostali aditivi (Katalenić, 2008).

### **2.1.1. Tvari za želiranje**

Tvari za želiranje omogućuju da se iz tekućina dobiju proizvodi želatinozne konzistencije. Neke tvari za želiranje ujedno su i zgušnjivači. U Hrvatskoj prehrambenoj industriji se upotrebljava alginat, pektin, karagenan, želatina, gelan i agar.

Najpoznatije sredstvo za želiranje jest pektin. Pektin je prirodni zgušnjivač, stabilizator, sredstvo za želiranje i povećanje volumena. Pektin je polisaharid građen od jedinica galaktouronske kiseline. Proizvodi se izolacijom iz voća. Izvor su pektina jabuke, ribizli, dunje, naranče, cvjetača, kupus, suhi grašak, krumpir, jagode, maline, kupine. U proizvodima od kakaa i čokolade smije se rabiti samo kao sastojak preljeva i glazura. Najčešće se dodaje pekarskim proizvodima, aromatiziranim mliječnim proizvodima (npr. sladoledu, voćnom jogurtu, pudingu), ekstra džemu i ekstra želeu, džemovima, prašku za pudinge itd.

### **2.1.2. Tvari za zgušnjivanje**

Zgušnjivači se upotrebljavaju kako bi se postigla određena gustoća namirnice (npr. u juhama, umacima, sladoledima, kremama). Zgušnjivači mogu biti i sredstva za želiranje ili modificirani škrobovi. U našoj industriji kao sredstva za zgušnjivanje upotrebljavaju se škrob, ksantan, guma guar, tara guma, guma karaja i guma arabika. U sljedećem dijelu ćemo spomenuti samo agar dok ćemo o drugim sredstvima za zgušnjivanje saznati nešto više u poglavlju 2.2.2. Hidrokoloide kao zgušnjivači te poglavlju 2.2.2.2. Primjena hidrokoloide kao zgušnjivača.

Agar je prirodni biljni zgušnjivač, sredstvo za želiranje i mijenjanje konzistencije. Dobiva se ekstrakcijom i sušenjem sluzaste tvari iz crvenih morskih algi. Po svojoj kemijskoj strukturi agar je polisaharid, polimer galaktoze. Upotrebljava se u pekarskim proizvodima, kolačima, aromatiziranim mliječnim proizvodima, majonezi, umacima, džemovima, želeima, marmeladama i mnogim drugim namirnicama (NN 62/2010).

## **2.2. Hidrokoloide**

Hidrokoloide su heterogena dugolančana skupina polimera, uglavnom su to polisaharidi i proteini biljnog i životinjskog porijekla. Izraz „hidrokoloide" potječe od grčke riječi hidro (voda) i kole (ljepila). Njihova glavna karakteristika je sposobnost stvaranja viskozniha disperzija ili gelova kada se dispergiraju u vodi. Prisutnost velikog broja hidroksilnih skupina povećava njihov afinitet za vezivanje molekula vode što ih čini hidofilnim spojevima. Koriste se za ugušćivanje i želiranje, kao sredstva za stabiliziranje pjena, emulzija i disperzija, za sprječavanje rasta kristala šećera i leda, vezanje arome i dr. (Saha i Bhattacharya, 2010).

U današnje vrijeme hidrokoloidi su sve više zastupljeni u prerađenim namirnicama jer nijedna druga skupina sastojaka ne doprinosi toliko dobro viskoznosti i teksturi. Prema porijeklu i načinu proizvodnje hidrokoloidi su podijeljeni u četiri velike skupine, a to su hidrokoloidi izolirani iz biljaka, hidrokoloidi dobiveni fermentacijom, hidrokoloidi dobiveni iz biljaka koji su kemijski modificirani i hidrokoloidi iz životinja (Wüstenberg, 2015). U Tablici 1. prikazani su komercijalno najvažniji hidrokoloidi i njihovo porijeklo, dok su u Tablici 2. prikazana značajna svojstva nekih najviše korištenih hidrokoloida u prehrambenoj industriji.

**Tablica 1.** Izvori komercijalno najvažnijih hidrokoloida (Philips i Williams, 2000).

<b>Izvor</b>	<b>Hidrokoloidi</b>
Biljke	Pektin, guar guma, brašno sjemenki rogača, gumiarabika, celuloza, škrob
Mikroorganizmi	Ksantan guma, gelan guma, dekstran
Morske alge	Karagen, alginati, agar
Animalni	Želatina, kazeinat, proteini sirutke, kitozan

**Tablica 2.** Značajna svojstva nekih hidrokoloida (Philips i Williams, 2000).

<b>Hidrokoloid</b>	<b>Ugušćivanje</b>	<b>Želiranje</b>	<b>Stabiliziranje</b>
Pektin	-	+	+
Karagenan	-	+	+
Guar guma	+	-	+
Brašno sjemenki rogača	+	-	+
Želatina	-	+	+
Ksantan guma	+	-	+

Svojstva hidrokoloida kao što su ugušćivanje, stabiliziranje, emulgiranje i dr. te interakcije sa drugim sastojcima hrane su glavni čimbenici koji određuju primjenu određenog hidrokoloida u prehrambenoj industriji. Široka primjena ovih hidrokoloida u prehrambenoj industriji moguća je upravo zbog njihovih funkcionalnih svojstava i uglavnom se dodaju u prehrambene proizvode u relativno malim količinama i to od 0,05 do 5%. Važno je napomenuti da u prehrambenim proizvodima dolazi i do interakcije hidrokoloida sa različitim

sastojcima hrane kao što su škrobovi, masti, emulgatori i dr., ali i sa drugim eventualno prisutnim hidrokolidima, pri čemu dolazi do promjene njihovih svojstava. Upravo te interakcije hidrokoloida sa ostalim sastojcima, kao i njihove međusobne se danas sve više istražuju, jer se na taj način mogu poboljšati i njihova funkcionalna svojstva a samim time i njihov spektar djelovanja odnosno upotrebe u različitim namirnicama (Philips i Williams, 2000).

### **2.2.1. Hidrokolidi kao tvari za želiranje i njihova primjena**

Hidrokolidi želirajućeg tipa su alginat, pektin, karagenan, želatina, gelan i agar. Primjena hidrokoloida za želiranje ima važnu ulogu u prehrambenoj industriji. Koji hidrokolid će se koristiti i u kojoj mjeri ovisi o njihovim svojstvima odnosno karakteristika želirajućeg agensa i o tomu kakav izgled želimo postići kod konačnog proizvoda.

*Alginat* (E401-405) je prirodni biljni zgušnjivač i koristi se kao sredstvo za želiranje i mijenjanje konzistencije proizvoda. Alginat ima sposobnost stvaranja gelova i bez prethodnog zagrijavanja, a njegovi hladno oblikovani gelovi su toplinski vrlo stabilni. Upotrebljava se u hladno pripremljenim pekarskim kremama, voćnim pripravcima i pekmezima te pudinzima i desertima.

*Karagenan* (E407) je također prirodno biljno sredstvo za zgušnjavanje i želiranje. Karagenan je neprobavljiva tvar koja pospješuje probavu, a iz organizma se izlučuje u nepromijenjenu obliku. Svoju ulogu kao sredstvo za želiranje ima u mliječnim proizvodima odnosno desertima kao što su mliječni šejkovi i pudinzi. Predstavlja važnu ulogu u tofuu odnosno sojinim proizvodima jer smanjuje njihovu tvrdoću. Gotovo je jedini hidrokolid za želiranje koji se upotrebljava i u prerađenom mesu u kojem se može dispergirati u slanoj otopini bez previsoke viskoznosti i istodobnog stvaranja gela nakon kuhanja. Također se upotrebljava u mljekarskoj industriji u proizvodnji različitih sireva (Anonymus, 2020).

*Pektin* se smatra prirodnim zgušnjivačem, stabilizatorom, sredstvom za želiranje i povećanje volumena, a proizvodi se ekstrakcijom iz voća (jabuke, citrusi i dr.). Smatra se najpoželjnijim sredstvom za želiranje za kisele voćne gelove. Najpoželjniji je hidrokolid u pripremi đemova i želea, te je pogodan i u izradi raznih glazura u pekarskoj industriji, izradi deserata na vodi i na mlijeku i raznim mliječnim proizvodima poput jogurta. Želatina kao hidrokolid za želiranje pokazuje svoju široku primjenu u slastičarstvu. Njezini gelovi se tope već i na niskim temperaturama i pokazuju svoju gel strukturu (Saha i Bhattacharya, 2010).





*Agar* je još jedan od hidrokoloida koji ima važnu ulogu kao sredstvo za želiranje koje na tržište dolazi u obliku praška bijele do svijetlo žute boje. Široku primjenu ima u pekarskim proizvodima, desertima, mliječnim proizvodima, sladoledima, mesu, ribi, proizvodima od peradi, kikiriki maslacu i pićima. Upotrebljava se u količinama od 0,5 – 2% .

*Gelan guma* se smatra prirodnim sredstvom za želiranje, a često se upotrebljava u kombinaciji s ksantan gumom (E415), brašnom sjemenki rogača (E410) ili modificiranim škrobom (E1404) jer pojačava njihova gelirajuća svojstva. Njegove prednosti su u tome što brzo djeluje, ima nisku razinu upotrebe, dobro oslobađa okuse i daje bistar izgled gela. Najčešće se upotrebljava u pekarskim proizvodima, desertnim gelovima na vodenoj bazi zbog dobre jasnoće i toplinske stabilnosti. Upotrebljava se za bolje zadržavanje vlage, otpuštanje okusa i bolje stabilnosti tijekom skladištenja što je pogodno kod jogurta. Koristi se i u pićima odnosno sokovima jer se pokazao kao vrlo dobar stabilizator (Saha i Bhattacharya, 2010).

#### **2.2.1.1. Proces stvaranja gela**

Osnovna definicija gela odnosi se na trodimenzionalnu polimernu strukturu koja može nastati kovalentnim vezanjem ili fizikalnim interakcijama. Kovalentno vezani gelovi baziraju se na polimernim lancima koji su međusobno povezani kovalentnim vezama i to poprečnim vezama, pri čemu nastaju umreženi gelovi. S druge strane, fizikalni gelovi nastaju fizikalnim ispreplitanjem polimernih lanaca u otopini, bez kovalentnih veza. Važno je da i umreženi i fizikalni gelovi imaju mogućnost bubrenja u pogodnom otapalu. Hidrokoloidni gelovi spadaju u ovu drugu skupinu, odnosno u tzv. fizikalne gelove (Milani i Maleki, 2012).

Za nastale gelove je najvažnije da nastala trodimenzionalna mreža ima sposobnost zadržavanja vode i stvaranja donekle krute strukture otporne na tečenje, pri čemu gel postaje visoko elastičan te pokazuje karakteristike između tekućine i krute tvari. Udružena odnosno umrežena područja nazivaju se još i „zone spajanja“, a moraju sadržavati najmanje dva ili više polimernih lanaca. Na fizički raspored ovih zona spajanja veliki utjecaj predstavlja temperatura i broj umreženih molekula, pa tako što je više molekula uključeno u zoni spajanja dobiva se krući gel. Geliranje hidrokoloida može se provoditi na više načina kao što je ionsko geliranje (ionsko povezivanje), hladno geliranje i toplinski potaknuto geliranje.

Ionsko geliranje nastaje spajanjem hidrokoloidnih lanaca s ionima. Tvari koje se geliraju ovim načinom su karagenan, pektin i alginat. Kod hladnog geliranja hidrokoloidi se rastvaraju u toploj odnosno vrućoj vodi kako bi nastala disperzija koja nakon hlađenja formira segmente pojedinačnih lanaca koji dovede do stvaranja mreže odnosno „spojne zone“. Tvari

koje na ovaj način stvaraju gel su agar i želatina. Kod toplinski potaknutog geliranja najvažniji utjecaj kao što sam naziv kaže ima toplina. Hidrokoloide koji zahtijevaju toplinu za stvaranje gela su konjak guma, metil celuloza, škrob i globularni proteini. Mehanizam podešavanja topline naknadnim širenjem ili odvajanjem npr. škroba ili proteina te njihovim naknadnim preuređivanjem u mrežu (Saha i Bhattacharya, 2010).

### **2.2.2. Hidrokoloide kao tvari za zgušnjavanje i njihova primjena**

Hidrokoloide se često koriste i kao sredstva za zgušnjavanje namirnica, a najčešće korišteni su škrob, guar guma, karuba guma, karaja guma, guma arabika i konjak guma.

Jedan od najčešće korištenih hidrokoloida za zgušnjavanje je **škrob**. Relativno je jeftin, ne utječe na okus ako se koristi u niskim koncentracijama od 2-5 %. Smatra se najvažnijim hidrokolidom za teksturu juha i umaka. Upotrebljava se u izvornom i u modificiranom obliku. Često se dodaje i drugim zgušnjivačima kako bi se poboljšala struktura proizvoda. Daje teksturu i viskoznost mliječnim proizvodima kao na primjer jogurtu i raznim pudinzima, utječe na stabilnost tijesta za pekarske proizvode, u slastičarstvu doprinosi konzistenciji te može zamijeniti želatinu (Wüstenberg, 2015).

*Guar guma* je prirodni biljni zgušnjivač, nije probavljiva, ali pospješuje probavu. Otapa se u hladnoj vodi te pri vrlo malim koncentracijama daje vrlo viskoznu otopinu zbog čega ima značajnu primjenu kao zgušnjivač. Najčešće se koristi u sladoledima, mliječnim desertima, raznim umacima i juhama, pekarskim proizvodima i mesu. Uspješno kontrolira teksturu i utječe na kristalizaciju i sprječava odvajanje faza.

*Karuba guma* poznata i kao brašno sjemenki rogača je prirodni biljni zgušnjivač koji se najčešće koristi u sladoledima, mliječnim desertima, mesu i morskim plodovima. Posjeduje visok sadržaj bjelančevina te je zbog toga pogodna kao hrana za dijabetičare. Može se pronaći i u marmeladama, želeima, kremama, praškovima za pudinge, grickalicama od žitarica i krumpira itd.

*Karaja guma* je također prirodni biljni zgušnjivač koji se pak smatra dobrim zgušnjivačem zbog dobre kiselinske stabilnosti i snažne sposobnosti vezivanja za vodu. Prisutna je u pivu gdje stabilizira pjenu, u namazima od sira sprječava odvajanje sirutke, te se može pronaći kao vezivno sredstvo u mesnim proizvodima. Najčešće se nalazi u nadjevima i preljevima za pekarske proizvode, grickalicama na osnovi žitarica i krumpira, desertima, preljevima za orašaste plodove i raznim aromama (Wüstenberg, 2015).

*Konjak guma* je hidrokolid koji je osim za zgušnjavanje pogodan i kao sredstvo za želiranje. Često se miješa sa ksantanom, karagenanom i škrobom. U većim količinama može izazvat bolove u trbuhu nadutost i proljev, stoga njegova primjena u proizvodima nije toliko proširena. Može se pronaći u mesnim proizvodima, tjesteninama i desertima.

*Ksantan guma* se smatra umjetnim sredstvom za zgušnjavanje. Dobiva se fermentacijom kukuruznog šećera uz pomoć bakterija *Xanthomonas campestris*. Može se dobiti i iz genetički modificiranih sirovina, a u većim dozama djeluje laksativno. Ima sposobnost povećavanja volumena te produžuje svježinu proizvoda. Upotrebljava se u preljevima i umacima, u kolačima gdje sprječava taloženje voća ili čokolade tokom pečenja, želeima, marmeladama i ostalim voćnim namazima. Koristi se i u proizvodima smanjene energetske vrijednosti (Wüstenberg, 2015).

#### **2.2.2.1. Proces ugušćivanja**

Proces ugušćivanja uključuje upletanje konformacijski neuređenih polimernih lanaca, a ovisi o vrsti hidrokoloida, njegovoj koncentraciji, sastavu, pH vrijednosti i temperaturi.

Viskoznost disperzija polisaharida potječe od fizikalnog upletanja konformacijski neuređenih slučajnih zavojnica. U razrijeđenim disperzijama molekule hidrokoloida se kreću slobodno i ne pokazuju mogućnost zgušnjavanja, dok u koncentriranom sustavu molekule dolaze međusobno u kontakt te zbog toga kretanje molekula postaje ograničeno. Prijelaz molekula koje se kreću slobodno u zapletenu mrežu naziva se ugušćivanje. Viskoznost je povezana sa molekulskom masom hidrokoloida te predstavlja vrlo važan parametar koji se koristi za usporedbu viskoznosti disperzija hidrokoloida. Koncentracija polisaharida kod koje dolazi do nagle promjene viskoznosti naziva se tzv. kritičnom koncentracijom i što je veća molekulska masa primijenjenog hidrokoloida, kritična koncentracija postići će se pri nižim vrijednostima (Saha i Bhattacharya, 2010).

### 2.3. Rogač

Rogač je zimzelen grm ili stablo iz porodice mahunarki. Znanstveni naziv rogača *Ceratonia siliqua*, L. dolazi od grčke riječi keras, što znači rog, aludirajući na oblik rogačevog ploda, i latinske riječi siliqua, što znači silicij, aludirajući na njegovu tvrdoću. Raste jedino u područjima tople klime, osjetljiv je na niske temperature i ne podnosi hladne vjetrove (Priroda i biljke, Rogač). Smatra se da je rogač prirodno rasprostranjen od Turske, Cipra, Sirije, Libanona, Izraela, Jordana, Arapskog poluotoka, južnog Egipta do Tunisa i Libije otkud je proširen na zapad. Grci su ga prenijeli u Grčku i Italiju, a potom se proširio obalom sjeverne Afrike, Španjolske, Portugala i Francuske. Kod nas raste ili se uzgaja jedino u srednjoj i južnoj Dalmaciji u uskom obalnom pojasu na nižim nadmorskim visinama i najčešće na udaljenosti od nekoliko stotina metara od mora što obuhvaća područje od granice sa Crnom Gorom preko Dubrovačkog primorja te na poluotoku Pelješcu, gdje ga najviše ima kao i na otocima: Šipan, Lopud i Mljet. U Hrvatskoj raste 5 sorti rogača (Komiški, Korčulanski, Medunac, Puljiški i Šipanski). One do danas nisu ni farmakobotanički ni nutritivno okarakterizirane, a njihov uzgoj i prerada su, osim na otoku Visu, potpuno zapostavljeni (Dragojević, 2017).



**Slika 1.** Proizvodi dobiveni od mahune rogača (Australian Carobs)

(<http://www.foodanddrinkbusiness.com.au>)

U davnim vremenima biljka rogača imala je mnogo veću primjenu u domaćinstvima nego danas, plodovi i sjemenke su se koristile za jelo, samo drvo rogača koristilo je kao ogrjev ili u stolarske svrhe, dok se lišće upotrebljavalo kao stočna hrana. Sama povijest rogača potječe toliko daleko da je svojevremeno rogač bio poznat i kao kruh Sv. Ivana jer je prema legendi služio kao hrana Ivanu Krstitelju u pustinji, također bio je vrlo važan i u

zlatarstvu jer su se u antičko doba sjemenke rogača koristile kao jedinica za mjeru vaganja zlata pa je tako naziv karat potekao od naziva rogača, 1 sjemenka = 1 karat.

Komercijalno najznačajniji dio ploda, odnosno mahune rogača je pulpa koja čini 90 % mase ploda i sjeme koje čini ostalih 10 % mase ploda. Plodovi i sjemenke se koriste u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, a mljevene sjemenke u proizvodnji papira i za štavljenje kože. Svoju posebnu važnost rogač je pokazao u prehrambenoj industriji gdje se koristi pri proizvodnji specijalnih vrsta kruha, slastica, kao zamjena za čokoladu, dodaje se juhama, umacima za salate, sladoledima i mesnim konzervama, u pripremi brojnih napitaka, te u proizvodnji krmiva za prehranu stoke.

Mljevenjem pulpe iz sjemenke i sušenjem dobiva se rogačevo brašno karakterističnog mirisa i okusa koji se ne sviđa svima, a sadrži 57% šećera (većinom saharoza) i 10% bjelančevina. Brašno rogača zbog svoje boje i okusa često se koristi kao zamjena za kakao u čokoladi. Prednost rogača u odnosu na kakao može se pripisati činjenici da brašno rogača ne sadrži kofein, teobromin i oksalnu kiselinu (Dragojević, 2017).

Pripravci od rogača korisni su za liječenje proljeva i probavnih smetnji a posebno su pogodni za dojenčad i djecu. Također utvrđeno je da rogač ima povoljan učinak kod gastritisa i gastroenteritisa te ima povoljan učinak na rješavanje problema zatvora (Piršić, 2015).

### **2.3.1. Kemijski sastav ploda rogača**

Proveden je niz istraživanja vezanih za kemijski sastav ploda rogača, a osobito u zemljama u kojima se rogač uzgaja na plantažama u komercijalne svrhe kao što je Grčka, Turska i Jordan.

Komercijalno najznačajniji dio ploda, odnosno mahune rogača je pulpa koja čini 90 % mase ploda i sjeme koje čini ostalih 10 % mase ploda. Kemijski sastav ploda varira ovisno o uzgoju i ekološkim uvjetima, sorti, genetskom utjecaju, podrijetlu i vremenu berbe. Glavne sastavnice ploda rogača su ugljikohidrati (monosaharidi, polisaharidi), prehrambena vlakna (topiva i netopiva), proteini i lipidi, koji zajedno čine više od 50 % sastava rogača, zatim aminokiseline i masne kiseline, minerali, vitamini, polifenoli, vlaga (voda) i pepeo (Dragojević, 2017).

**Tablica 3.** Sastav ploda rogača (Dragojević, 2017)

Sastavnice	Udio (g/100g)
Voda	3,6 – 18,0
Proteini	1,0 – 7,6
Masti	0,2 – 2,3
Ugljikohidrati	48,0 – 88,9
Ukupni šećeri	32,0 – 60,0
Prehrambena vlakna	2,6 – 39,8
Polifenoli	0,5 – 20,0
Pepeo	1,0 – 6,0

Gubbuk i suradnici (2010) su svojom studijom određivali udio masti i masnih kiselina u plodu rogača te došli do zaključka da su najzastupljenije masne kiseline metil esteri oleinske kiseline i linolenske kiseline te da lipidna komponenta rogača sadrži približno jednaku količinu zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Utvrdili su i udio masti u pulpi koji se kreće od 0.2 do 2.3 g/100 g uzorka. Prema Battle i Tous (1997) u plodu rogača je nađeno sedam aminokiselina: alanin, glicin, leucin, prolin, valin, tirozin i fenilalanin. Također je i utvrđeno da mahuna rogača sadrži i vitamine A, B6, C, E, folati, tiamin, riboflavin, niacin i pantotensku kiselinu.

Udio proteina kreće se između 1,0 – 7,6 g/100 uzorka ploda, ovisno o sorti, podrijetlu i poljoprivrednoj praksi.

Na sastav rogača veliku važnost imaju i ekološki čimbenici i uvjeti tla, pa su tako primjećene značajne razlike u udjelu šećera, proteina, masnih kiselina i polifenola između lokaliteta. Ayaz i suradnici su 2007. i 2009. proveli analizu mineralnog sastava ploda rogača iz Turske. Analizu su proveli plamenom fotometrijom gdje su odredili kalij i natrij, fosfor su odredili kolorimetrijom po molibden-vandat metodi. Atomskom-apsorpcijskom spektrofometrijom odredili su udio kalcija, magnezija te pojedinih elemenata u tragovima kao što su željezo, mangan, cink, i bakar. Sveukupni rezultati tih istraživanja pokazali su da plod rogača najviše sadrži kalija ( $9070 \pm 82$  -  $9700 \pm 0$   $\mu\text{g/g}$ ), kalcija ( $3000 \pm 0$  -  $3040 \pm 121$   $\mu\text{g/g}$ ), fosfora ( $703 \pm 16$  -  $710 \pm 1$ ) i magnezija ( $554 \pm 6$  -  $600 \pm 0$   $\mu\text{g/g}$ ) dok su ostali elementi utvrđeni u znatno manjih količinama (Ayaz i sur., 2007; Ayaz i sur., 2009).

Kad je riječ o kemijskom sastavu rogača važno je spomenuti i polifenolne spojeve koji su uvelike prisutni u ovoj biljci. Polifenoli su grupa kemijskih spojeva koja sadrže dvije ili više fenolnih skupina prisutnih u biljnim organizmima koji ih sintetiziraju kao sekundarne metabolite tijekom normalnog razvoja kao odgovor na stresne uvjete. U plodu rogača

najzastupljeniji polifenolni spojevi su: flavonoidi, fenolne kiseline i trjeslovine. Turski znanstvenici proveli su i analizu polifenolnog sastava ploda rogača. Analizom su utvrđena dva derivata hidroksibenzojeve kiseline (galna i siringična kiselina) i jedan derivat hidroksicimetne kiseline (sinapična kiselina). Hidroksibenzoati sačinjavali su 99% ukupnih fenolnih kiselina, naspram 0,1% hidroksicinamata. Ukupni fenoli uključivali su produkte razgradnje trjeslovina: epigalokatehin, epigalokatehingalat i epikatehingalat, zajedno s jednostavnijim fenolima. Galna kiselina je korištena kao kalibracijski standard za kvantificiranje ukupnih fenola i galotanina, a ( $\pm$ )-katehin kao kalibracijski standard za kvantificiranje ukupnih flavonoida i proantocijanidina (Ayaz i sur. 2007).

### **2.3.2. Prehrambena vlakna u plodu rogača**

Prehrambena vlakna su jestivi dijelovi biljaka ili analozi ugljikohidrata rezistentni na probavu i apsorpciju u tankom crijevu, uz djelomičnu ili potpunu fermentaciju crijevnom mikroflorom u debelom crijevu. Uključuju: polisaharide, oligosaharide, lignin i s njima povezane biljne strukture. Prehrambena vlakna imaju blagotvorne fiziološke učinke na ljudski organizam, uključujući: laksativni učinak, smanjenje kolesterola u krvi i smanjenje glukoze u krvi.

Pozitivni zdravstveni učinci prehrambenih vlakana velikim su dijelom posljedica njihove fermentacije koja se odvija u debelom crijevu. Fermentacija ima pozitivan učinak na laksaciju i pH crijeva, te je ključan korak u stvaranju produkata kojima se pripisuju fiziološki učinci. Unos prehrambenih vlakana pokazao se kao vrlo bitan osobito kod djece te dovodi do pozitivnih fizioloških učinaka kao što su prevencija visoke tjelesne težine kod djece, poticanja normalne funkcije gastrointestinalnog sustava, održavanje normalnih vrijednosti glukoze i lipida u krvi, kao i krvnog tlaka, smanjenje rizika od kasnijeg razvoja kroničnih bolesti, kao što su kardiovaskularne bolesti, dijabetesa tipa II i određenih karcinoma (Pirišić, 2015).

Najveća i najvažnija podjela prehrambenih vlakana je na vlakna topiva u vodi i vlakna koja nisu topiva u vodi. Kao što im samo ime kaže, topljiva vlakna su topljiva u vodi u kojoj formiraju gelu sličnu masu koja poboljšava peristaltiku crijeva i daje volumen stolici. Ova pojava dovodi do odgađanja apsorpcije glukoze, što dovodi do snižavanja koncentracije glukoze u krvi te uzrokuje smanjenje LDL kolesterola i ukupnog plazmatskog kolesterola.

Topiva prehrambena vlakna obuhvaćaju: pektine, beta-glukane, sluzi, inulin i ostale oligofruktane te dio hemiceluloza. Voće, zob, ječam i mahunarke su prirodni izvor bogat topivim prehrambenim vlaknima.

Netopljiva prehrambena vlakna su u potpunosti otporna na djelovanje enzima probavnog sustava i ona iz organizma izlaze gotovo nepromijenjena. Netopiva vlakna na sebe vežu vodu bubre i daju volumen sadržaju u crijevima. Netopiva prehrambena vlakna se najvećim dijelom sastoje od celuloze, lignina, nekih vrsta pektina (protopektina) te nekih hemiceluloza (Pirišić, 2015).

Rogač je prepoznat kao biljka veoma bogata prehranbenim vlaknima koja imaju dokazano blagotvoran fiziološki učinak i smanjuju rizik od nastanka mnogih patoloških i patofizioloških stanja. Manji broj znanstvenih istraživanja posvećen je baš kako bi se odredila količina prehranbenih vlakana u plodu rogača, te ćemo izdvojiti neke od njih koje su provedene na rogaču prema lokalitetu.

Grčki znanstvenici određivali su udio prehranbenih vlakana u plodu grčkog rogača te odredili da taj udio može činiti čak do 40% suhe tvari uzorka (Makris i Kefalas, 2004). Enzimsko-gravimetrijskom metodom za utvrđivanje udjela prehranbenih vlakana Saura-Calixto koristio je uzorke španjolskog rogača i dobio sljedeće rezultate: preračunato na suhu tvar uzorka, udio netopivih prehranbenih vlakana iznosio je 32.6%, dok je udio topivih prehranbenih vlakana iznosio 6.8%. Udio ukupnih prehranbenih vlakana iznosio je 39.4% suhe tvari uzorka (Saura-Calixto, 1988). Također je određivan i udio prehranbenih vlakana u jordanskom rogaču koristeći enzimsko-gravimetrijsku metodu te dobili rezultate u rasponu od 4.2 - 39.8% (ovaj rezultat uključuje topiva, netopiva i ukupna prehranbena vlakna) (Shawakfeh i Ereifej, 2005).

## **2.4. Reološka svojstva tekućina**

Pod pojmom reologija podrazumijevamo granu fizike koja se bavi proučavanjem deformacija krutih i tečenja tekućih materijala podvrgnutih djelovanju sile. Djelovanjem primijenjene sile nastaju promjene oblika (deformacije), a u slučaju tekućina svojstva tečenja određuju reološka svojstva ispitivanog materijala. Osnovna reološka svojstva krutih materijala su elastičnost i plastičnost, a tekućih viskoznost. Važno je naglasiti da većina namirnica predstavlja složeni sustav, pa namirnice u tom slučaju rijetko pokazuju samo jedno od ovih svojstava zbog svog složenog sastava. U prehrambenoj industriji reološka svojstva predstavljaju vrlo važna svojstva koja su neophodna za pravilno vođenje tehnoloških procesa i određivanje nekih od osnovnih značajki proizvoda. Određivanjem i stalnim praćenjem reoloških svojstava sirovine, poluproizvoda i gotovih proizvoda, vrlo se jednostavno može



utjecati na važne tehnološke parametre, posebice u smislu dobivanja proizvoda optimalne kvalitete (Lelas, 2006).

Osim u procesnom prehrambenom inženjerstvu, reologija se danas koristi i kod razvoja novih proizvoda, korelaciji sa senzorskom ocjenom hrane, definiranju parametara kakvoće itd.

Na reološka svojstva namirnica osim sastava namirnice utječe i niz ostalih parametara kao što su: temperatura, udio suhe tvari, mikrobiološke i kemijske reakcije, koncentracija otopine, pH, brzina smicanja, vrijeme smicanja (kod sustava ovisnih o vremenu) i uvjeti pripreme. Od ovih parametara najznačajniji utjecaj ima temperatura zbog čega je važno, posebice pri mjerenju

viskoznosti dobro odrediti i definirati temperaturne uvjete pri kojima se provodi mjerenje.

Viskoznost tekućih namirnica određuje se viskozimetrima od koji se danas najviše koriste rotacijski viskozimetri (reometri). Rotacijski viskozimetri se sastoje od dva tijela, od kojih jedno rotira i međusobno su u vezi preko sloja tekućine kojoj se određuje viskoznost (Lelas, 2006).

### 3.EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Prah rogača

Prah rogača koji je korišten u eksperimentalnom djelu rada je komercijalno dostupan Komiški rogač (bio&bio) prikazan na slici 2., a prosječna hranjiva vrijednost prikazana je u Tablici 4.



**Slika 2.** Korišteni komercijalno dostupan prah rogača ([www.biobio.hr](http://www.biobio.hr))

**Tablica 4.** Prosječna hranjiva vrijednost na 100 g proizvoda korištenog rogača

Energija	1475 kJ / 352 kcal
Masti	0,5 g
Zasićene masne kiseline	0,12 g
Ugljikohidrati	81,4 g
Šećeri	44,3 g
Bjelančevine	5,3 g
Sol	0,3 g
Kalcij	222 mg

### **3.1.2. Otopine organskih kiselina**

U svim provedenim mjerenjima korištene su 3% otopine mliječne, octene i limunske kiseline. Sve otopine kiselina pripremljene su tako da se određena količina koncentrirane kiseline doda u destiliranu vodu da bi se dobila željena koncentracija.

3% otopina mliječne kiseline ( $C_3H_6O_3$ ).

3% otopina octene kiseline ( $CH_3COOH$ ).

3% otopina limunske kiseline ( $C_6H_8O_7$ ).

### **3.1.3. Otopine kiselina sa rogačem**

Svim navedenim otopinama organskih kiselina dodavan je prah rogača da bi se pripremile otopine različitih koncentracija rogača i to: 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L i 25 g/L.

Potrebno je naglasiti da su sve otopine pripremane tako da su se najprije zagrijavale na  $60^\circ C$  uz miješanje od 15 minuta na magnetskim miješalicama da bi se provela ekstrakcija sastojaka iz praha rogača. Tek nakon toga su otopine hlađene ( $25^\circ C$  i  $40^\circ C$ ) ili zagrijavane na višu temperaturu ( $80^\circ C$ ) na kojoj su se provodila mjerenja.

## 3.2. Metode rada

### 3.2.1. Mjerenje gustoće areometrom

Promjena temperature znatno utječe na gustoću tekućina i čvrstih tvari, tako da se uvijek mora naznačiti temperatura pri kojoj je gustoća određena. U ovom radu mjerenje gustoće provodilo se pomoću seta areometara na sljedećim temperaturama: 20°C, 45°C, 60°C i 80°C.

Za svaku od navedenih temperatura mjerila se gustoća otopina areometrom na isti način rada tj. zagrijana otopina se prenese u menzuru te se u nju lagano spusti areometar. Kada se areometar umirio očita se gustoća na onom mjestu gdje površina tekućine presijeca skalu areometra. Svi dobiveni rezultati iskazani su u g/mL. Osim mjerenja otopina kiseline i rogača provedeno je i mjerenje gustoće čistih kiselina bez dodatka rogača.

### 3.2.2 Mjerenje pH vrijednosti

Određivanje pH vrijednosti provedeno je nakon zagrijavanja (15 minuta na 60°C) i hlađenja otopina kiseline i rogača na sobnu temperaturu. Mjerenje se provodilo na pH metru Metler Toledo (Seven Compact S220) prikazanom na slici 3.



**Slika 3.** pH metar

Sonda za mjerenje pH se uroni u otopinu kiseline i rogača te se na pH metru nakon 1-2 minute prikaže izmjerena pH vrijednost. Način rada pH metra funkcionira na principu aktivnosti vodikovih iona koji se nalaze na okruglastom vrhu sonde te mjere pH otopine. Kao

i kod gustoće, osim određivanja pH vrijednosti otopina kiseline i rogača određivala se i pH vrijednost čistih kiselina bez dodatka rogača.

### 3.2.3. Mjerenje indeksa loma

Određivanje indeksa loma provodilo se na Abbeovom refraktometru sa cirkulacijskim termostatom AR4 (Krüss) nakon zagrijavanja i hlađenja otopina. Nekoliko kapi otopine se stavi na vidno polje refraktometra te se očitava vrijednost indeksa loma za svaku od kiselina pomiješanih sa rogačem. Mjerenje se vršilo na sobnoj temperaturi te osim mjerenja otopine kiseline i rogača izvršilo se i mjerenje čistih kiselina bez dodatka rogača.

### 3.2.4. Mjerenje viskoznosti

Prividna viskoznost otopina organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija praha rogača izmjerena je na rotacijskom viskozimetru First plus LR, Lamy Rheology instruments (Slika 4). U mjernu čašu ulije se 300 mL uzorka, a zatim se pažljivo uroni odgovarajući mjerni cilindar spojen na rotor instrumenta. Brzina vrtnje mjernog cilindra, tj. brzina smicanja podešena je na 250 rpm. Mjerenje je provedeno u 15 mjernih točaka s vremenom trajanja svake mjerne točke od 20 sekundi kako bi se izbjegla pojava tranzicijske viskoznosti (Mezger, 2002.). Utvrđena vrijednost prividne viskoznosti otopina predstavlja srednju vrijednost svih 15 mjernih točaka. Mjerenja viskoznosti provela su se na 45 °C i 60°C.



**Slika 4.** Rotacijski viskozimetar Lamy Rheology.

## 4.REZULTATI

**Tablica 5.** Izmjerene gustoće 3 % (v/v) otopina limunske kiseline s dodatkom praha rogača pri različitim temperaturama.

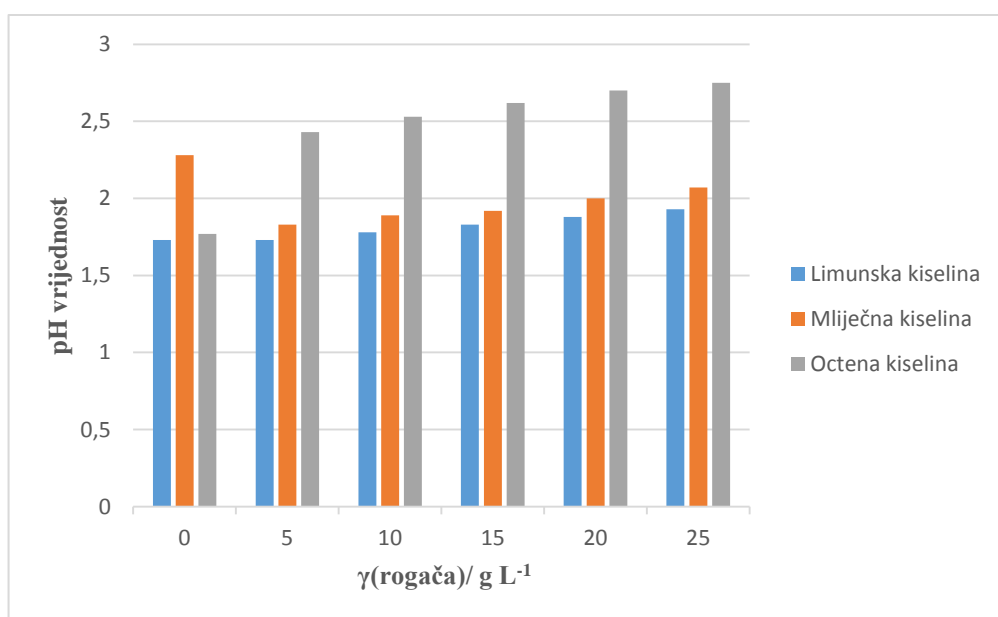
$\gamma$ (rogača)/ $\text{g L}^{-1}$	$\rho$ (g/mL)			
	25 °C	45 °C	60 °C	80 °C
<b>0</b>	1,012	1,010	0,992	0,980
<b>5</b>	1,011	1,010	1,001	0,987
<b>10</b>	1,013	1,011	1,006	1,001
<b>15</b>	1,016	1,014	1,009	1,002
<b>20</b>	1,018	1,016	1,010	1,005
<b>25</b>	1,019	1,018	1,012	1,008

**Tablica 6.** Izmjerene gustoće 3 % (v/v) otopina mliječne kiseline s dodatkom praha rogača pri različitim temperaturama.

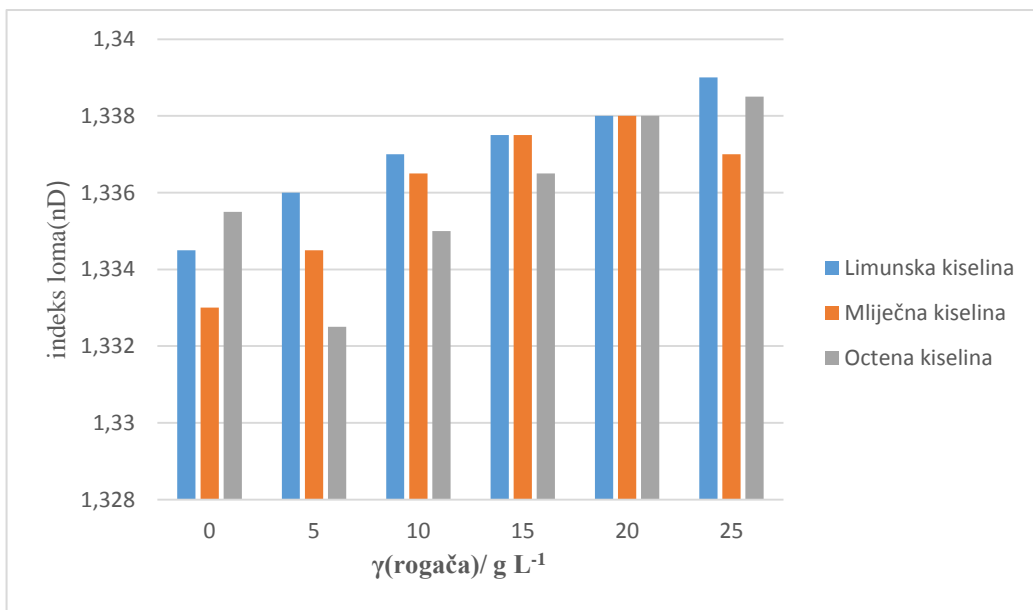
$\gamma$ (rogača)/ $\text{g L}^{-1}$	$\rho$ (g/mL)			
	25 °C	45 °C	60 °C	80 °C
<b>0</b>	1,010	1,008	1,005	1,002
<b>5</b>	1,001	1,000	0,998	0,991
<b>10</b>	1,004	1,002	1,000	0,995
<b>15</b>	1,005	1,003	1,002	0,998
<b>20</b>	1,008	1,005	1,004	1,001
<b>25</b>	1,012	1,008	1,006	1,003

**Tablica 7.** Izmjerene gustoće 3 % (v/v) otopina octene kiseline s dodatkom praha rogača pri različitim temperaturama.

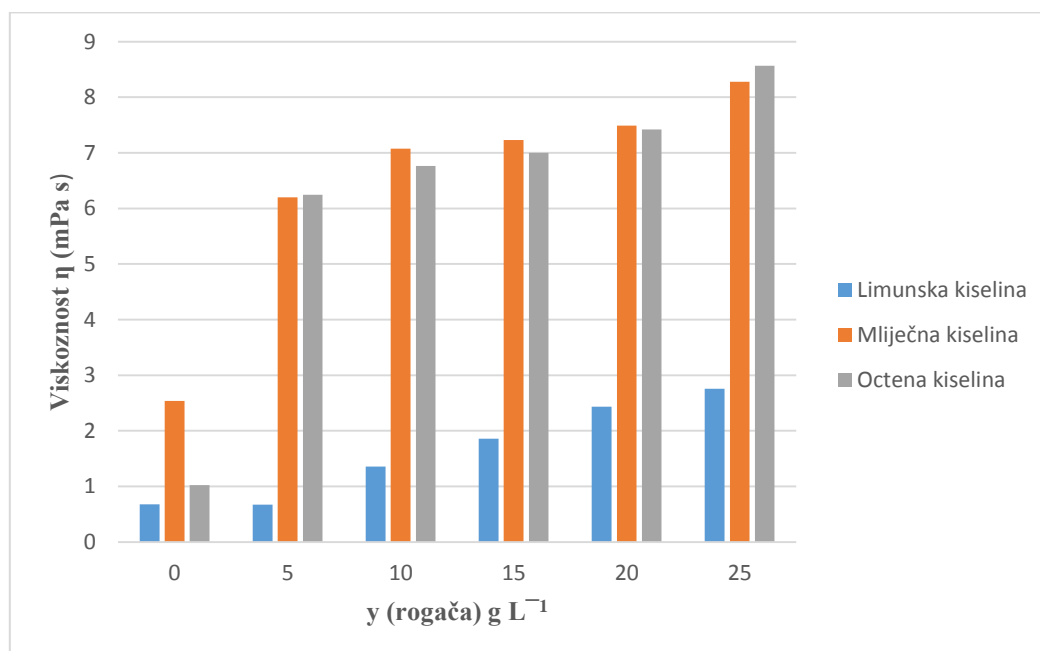
$\gamma$ (rogača)/ $\text{g L}^{-1}$	$\rho$ (g/mL)			
	25 °C	45 °C	60 °C	80 °C
0	1,005	1,002	0,993	0,990
5	0,993	0,990	0,988	0,984
10	0,997	0,993	0,990	0,987
15	0,999	0,996	0,994	0,991
20	1,004	0,998	0,996	0,993
25	1,008	1,003	1,001	0,995



**Slika 5.** Izmjerene pH vrijednosti u 3 % (v/v) otopinama kiselina bez i s dodatkom različitih koncentracija praha rogača pri 25°C.

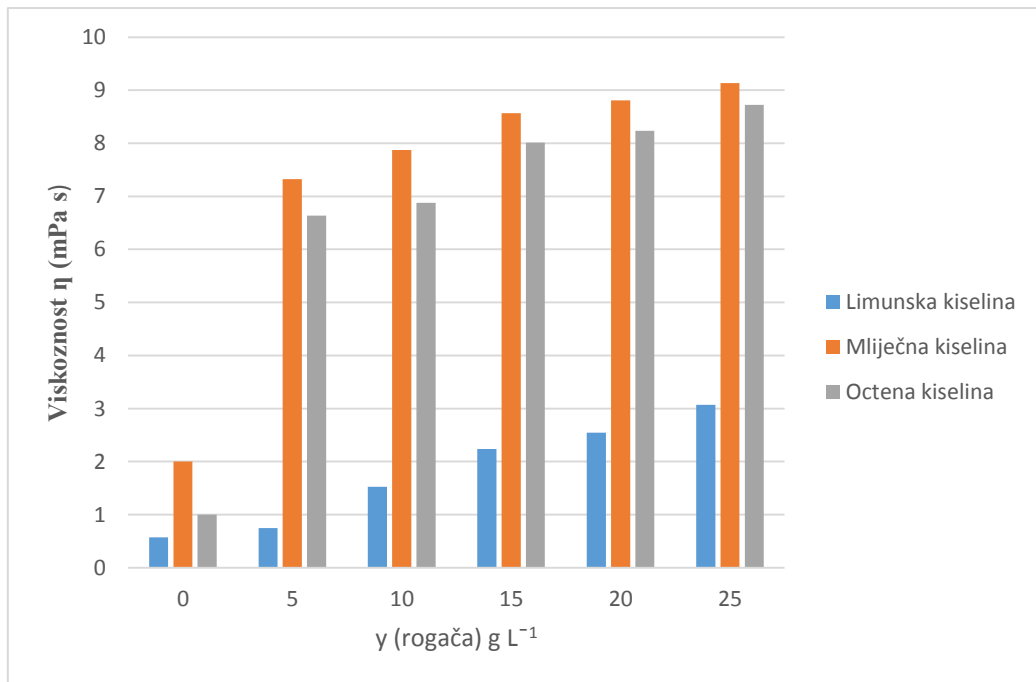


**Slika 6.** Izmjerene vrijednosti indeksa loma ( $n_D$ ) u 3 % (v/v) otopinama kiselina bez i s dodatkom različitih koncentracija praha rogača pri 25°C.



**Slika 7.** Izmjerene vrijednosti prividne viskoznosti,  $\eta$  (mPa s) u 3 % (v/v) otopinama kiselina bez i s dodatkom različitih koncentracija praha rogača pri 45°C.





**Slika 8.** Izmjerene vrijednosti prividne viskoznosti,  $\eta$  (mPa s) u 3 % (v/v) otopinama kiselina bez i s dodatkom različitih koncentracija praha rogača pri 60°C.

## 5. RASPRAVA

Rogač kao tradicionalna mediteranska kultura od davnina se koristi u prehrani ljudi, a nove znanstvene spoznaje ukazuju na veliki potencijal rogača u proizvodnji različitih prehrambenih proizvoda. Brašno sjemenki rogača (E 410) upotrebljava se dugi niz godina u prehrambenoj industriji kao sredstvo za ugušćivanje i stabiliziranje različitih prehrambenih proizvoda. Iako se dodaje u relativno malim količinama od svega nekoliko grama po kilogramu namirnice, brašno sjemenki rogača zbog svojih poželjnih nutritivnih svojstava poput velikog sadržaja prehrambenih vlakana (oko 40%), ugljikohidrata (čak do 60%), niskog udjela masti i bogatog bioaktivnog sastava predstavlja odličnu sirovinu u proizvodnji funkcionalne hrane. Iz svega navedenog u ovom radu pokušala su se odrediti neka osnovna fizikalno-kemijska svojstva (pH, gustoća, indeks loma) kao i reološka svojstva (viskoznost) komercijalno dostupnog praha komiškog rogača u otopinama kiselina koje se često koriste u prehrambenoj industriji (mliječna, octena i limunska kiselina). Ispitivanja su provedena u 3% otopinama kiselina uz dodatak većih količina praha rogača (do 25g/L).

### 5.1. Gustoća otopina

U Tablicama 5. do 7. prikazane su izmjerene vrijednosti gustoća pripremljenih otopina kiselina s dodatkom praha rogača u rasponu koncentracija od 5 g/L do 25 g/L. S obzirom da je jedan od bitnih čimbenika koji utječu na reološka svojstva temperatura, gustoće ispitivanih otopina s dodatkom praha rogača određivane su pri povišenim temperaturama do 80°C. Potrebno je naglasiti da su sve otopine pripremane tako da su se najprije zagrijavale na 60°C uz miješanje od 15 minuta na magnetskim miješalicama da bi se provela ekstrakcija sastojaka iz praha rogača. Tek nakon toga su otopine hlađene ili zagrijavane na višu temperaturu na kojoj su se provodila mjerenja. Ista procedura radila se i kod svih ostalih mjerenja (pH, indeksa loma i viskoznosti).

U Tablici 5. dane su vrijednosti gustoća pripremljenih otopina limunske kiseline bez i sa dodatkom praha rogača izmjerene pri temperaturama od 25°C do 80°C. Iz tablice je vidljivo da se gustoća 3% (v/v) otopine limunske kiseline smanjuje s porastom temperature (od 1,012 g/mL do 0,980 g/mL, dok dodatak praha rogača u pravilu utječe na povećanje gustoća otopina. Iz tablice se također može primijetiti da s povećanjem koncentracije praha rogača, gustoća otopina raste i najviša vrijednost od 1,019 g/mL zabilježena je kod dodatka 25 g/L rogača i to pri 25°C. Relativno više vrijednosti gustoća otopina postižu se u otopinama samo pri temperaturama od 25°C i 45°C, dok porast temperature na 60°C i 80°C utječe na

značajan pad vrijednosti gustoća ako se promatraju u otopinama s dodatkom istih koncentracija rogača. Najveće vrijednosti gustoće izmjerene su u otopini koja je sadržavala 25 g/L praha rogača, i s povećanjem temperature do 60°C ne dolazi do značajnog sniženja vrijednosti gustoće (1,012 g/mL) dok je ta vrijednost najniža na 80°C i iznosi 1,008 g/mL.

Utjecaj dodatka praha rogača na gustoću 3% otopine mliječne kiseline prikazan je u Tablici 6. I kod 3% otopine mliječne kiseline dolazi do smanjenja gustoće s povišenjem temperature, no kod ove kiseline primijećeno je da se s povećanjem dodane količine praha rogača gustoća otopina ne povećava, odnosno povećanje gustoće vidljivo je samo kod dodatka najveće količine rogača i to od 25 g/mL. Najveća vrijednost gustoće izmjerena je na 25°C dodatkom 25 g/L praha rogača u 3% otopinu mliječne kiseline (1,012 g/mL), no potrebno je naglasiti da to povećanje i nije tako značajno ako se uspoređi s gustoćom čiste 3% otopine mliječne kiseline (1,010 g/mL). Dodatak praha rogača u rasponu od 5 g/L do 20 g/L ne dovodi do povećanja gustoće otopine mliječne kiseline, štoviše, gustoće otopina se s dodatkom navedenih koncentracija rogača smanjuju u odnosu na otopinu čiste mliječne kiseline, te je isti pad vrijednosti gustoća otopina za navedeni raspon koncentracija rogača izmjeren i pri povišenim temperaturama.

U tablici 7. prikazane su izmjerene vrijednosti gustoća 3% otopine octene kiseline s dodatkom različitih koncentracija rogača, te se također može vidjeti da do povećanja gustoće otopine octene kiseline dolazi tek s dodatkom 25 g/L praha rogača. Smanjenje gustoća otopina s povišenjem temperature isto je kao i kod otopina limunske i mliječne kiseline. Najveća vrijednost gustoće izmjerena je pri 25°C od 1,008 g/mL, te se ta vrijednost smanjuje povišenjem temperature te na 80°C iznosi 0,995 g/mL.

Najviše vrijednosti gustoća otopina izmjerene su pri 25°C dodatkom 25 g/L praha rogača i opadaju u smjeru: limunska kiselina (1,019 g/mL) > mliječna kiselina (1,012 g/mL) > octena kiselina (1,008 g/mL).

## **5.2. pH vrijednost otopina**

Utjecaj dodatka praha rogača na pH vrijednosti otopina kiselina pri 25°C prikazan je na Slici 5. Iz slike 5. vidljivo je da najvišu pH vrijednost ima 3% otopina mliječne kiseline (oko 2,3), dok je u otopinama limunske i octene kiseline izmjerena nešto niža pH vrijednost od oko 1,7.

Dodatak praha rogača u 3% otopinu limunske kiseline ne utječe na značajne promjene pH vrijednosti polazne otopine, te se pH vrijednost s povećanjem koncentracije rogača tek neznatno povećava ( s 1,73 na 1,93). U otopinama 3% octene kiseline dolazi do značajnijeg povećanja pH vrijednosti dodatkom praha rogača i to s 1,77 na 2,75 s dodatkom 25 g/L rogača. U 3% otopini mliječne kiseline uočen je suprotni trend, odnosno povećanje koncentracije praha rogača uzrokuje smanjenje pH vrijednosti otopine kiseline.

### **5.3. Indeks loma otopina**

Indeks loma kao fizikalno svojstvo tvari važan je u optičkoj identifikaciji pojedinih tvari, kod provjere čistoće materijala, kao i kod mjerenja koncentracije otopljene tvari u otopini. Indeks loma predstavlja fizikalnu veličinu koja opisuje međudjelovanje svjetlosti i optički prozirne tvari, a definira se kao omjer brzine svjetlosti u vakumu i brzine svjetlosti u mjerenom uzorku (apsolutni indeks loma) ili kao omjer brzina svjetlosti u dva optička sredstva (relativni indeks loma). Što je indeks loma neke tvari veći, to se svjetlost u toj tvari jače lomi. Budući da je indeks loma otopina proporcionalan njihovoj koncentraciji, refraktometrija služi kao analitička metoda za određivanje koncentracije šećera u vinu i prehrambenoj industriji, alkohola u alkoholnim pićima, te soli (NaCl) u morskoj vodi i prehrambenim proizvodima.

Iz slike 6. može se uočiti da se indeks loma u svim ispitivanim otopinama kreće u rasponu od 1,3325 do 1,3390. U svim otopinama kiselina (limunska, mliječna i octena) u pravilu dodatak praha rogača uzrokuje povećanje vrijednosti indeksa loma, što je bilo i za očekivati, s obzirom da se indeks loma povećava kako raste koncentracija tvari u otopini. Najveću promjenu indeksa loma pokazuje otopina limunske kiseline u kojoj se dodatkom praha rogača ta vrijednost povećava s 1,3345 na čak 1,3390. Sličan trend dešava se i kod mliječne i octene kiseline, u kojima se vrijednost indeksa loma povećava s 1,3330 na 1,3370, te s 1,3355 na 1,3385. Ovakvo ponašanje moguće je s obzirom na činjenicu da prah rogača sadržava velike količine ugljikohidrata, posebice šećera koji također dovode do povećanja vrijednosti indeksa loma.

### **5.4. Viskoznost otopina**

Prividna viskoznost otopina organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija praha rogača izmjerena je na rotacijskom viskozimetru pri brzini vrtnje mjernog cilindra od 250 rpm. Mjerenja su provedena u 15 mjernih točaka, a utvrđena vrijednost

prividne viskoznosti otopina predstavlja srednju vrijednost svih 15 mjernih točaka. Sva mjerenja provedena su na 45 °C i 60°C.

Na slikama 7. i 8. prikazane su izmjerene vrijednosti prividne viskoznosti,  $\eta$  (mPa s) u 3 % (v/v) otopinama kiselina bez i s dodatkom različitih koncentracija praha rogača pri 45°C i 60°C. Na slici 7. izmjerene prividne viskoznosti pri 45°C pokazuju da se vrijednosti viskoznosti otopina (mPas) kiselina smanjuju u nizu: mliječna kiselina (2,537 mPas) > octena kiselina (1,025 mPas) > limunska kiselina (0,675 mPas). Ono što se može odmah uočiti jest da dodatak i najmanje količine praha rogača (5 g/L) uzrokuje povećanje viskoznosti u svim otopinama kiselina, odnosno da sa svakom većom koncentracijom rogača vrijednosti prividne viskoznosti rastu. U otopini limunske kiseline koja je bez dodatka praha rogača imala najmanju vrijednost prividne viskoznosti od svega 0,675 mPas ta vrijednost dostiže 2, 850 mPas s dodatkom 25 g/L praha rogača. S druge strane, iako su mliječna i octena kiselina imale određenu razliku u prividnoj viskoznosti izmjerenoj na 45°C (1,025 mPas i 2,537 mPas) dodatak praha rogača uzrokuje podjednako povećanje u vrijednostima izmjerene viskoznosti. U obje kiseline dolazi do značajnijeg povećanja viskoznosti i to u rasponu vrijednosti od 6,201 mPas za dodatak 5 g/L praha rogača, do 8,564 mPas za dodatak 25 g/L rogača.

Iz navedenih vrijednosti, očito je da prah rogača u otopinama mliječne i octene kiseline stvara umreženiju strukturu koja je odgovorna za povećanje viskoznosti navedenih otopina. Ako se navedeni rezultati usporede s izmjerenim pH vrijednostima otopina, tada se može zaključiti da prah rogača stvara viskoznije otopine pri višim pH vrijednostima (oko 2,0 za mliječnu i oko 2,5 za octenu kiselinu) u odnosu na nižu pH vrijednost koja je zabilježena u otopini limunske kiseline od 1,7.

Povećanjem temperature na 60°C dolazi do povećanja viskoznosti u otopinama kiselina koje sadrže prah rogača, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 8. Iako je uočen sličan trend kao i kod 45°C, u otopini mliječne kiseline dolazi do značajnijeg porasta viskoznosti (sa 2,004 mPas u čistoj kiselini na 7,322 mPas s dodatkom 5 g/L rogača i 9,133 sa dodatkom 25 g/L rogača. Važno je naglasiti da se s porastom temperature vrijednosti viskoznosti u otopinama čistih kiselina smanjuju, što je i za očekivati. Isto tako, najmanje povećanje viskoznosti uočeno kod otopine limunske kiseline i to od 0,570 mPas na 3,072 mPas uz dodatak 25 g/l praha rogača. Iz izmjerenih vrijednosti prividne viskoznosti ispitivanih otopina može se zaključiti da najviskoznije otopine nastaju pri temperaturi od 60°C i to u otopinama mliječne i octene kiseline. Iako je za tekućine karakteristično da njihova viskoznost pada s porastom temperature, u otopinama koje sadrže prah rogača dolazi

do povećanja viskoznosti s porastom temperature. Porast viskoznosti u otopinama kiselina koje sadrže prah rogača kreće se u nizu: limunska kiselina < octena kiselina < mliječna kiselina.

## 6. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih istraživanja u otopinama organskih kiselina bez i sa dodatkom praha rogača i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Gustoća svih ispitivanih 3% otopina kiselina (limunska, mliječna i octena) bez i sa dodatkom praha rogača smanjuje se s porastom temperature, dok dodatak praha rogača u pravilu utječe na povećanje gustoća otopina.
2. Najviše vrijednosti gustoća otopina izmjerene su pri 25°C dodatkom 25 g/L praha rogača i opadaju u smjeru: limunska kiselina (1,019 g/mL) > mliječna kiselina (1,012 g/mL) > octena kiselina (1,008 g/mL).
3. Dodatak praha rogača u 3% otopine limunske i octene kiseline dovodi do povećanja pH vrijednosti otopina, dok u otopini mliječne kiseline povećanje koncentracije praha rogača uzrokuje smanjenje pH vrijednosti.
4. U svim otopinama kiselina (limunska, mliječna i octena) povećanjem koncentracije praha rogača rastu vrijednosti indeksa loma. Ovakav trend moguć je zbog činjenice da prah rogača sadržava velike količine ugljikohidrata, posebice šećera koji dovode do povećanja vrijednosti indeksa loma otopina.
5. Povećanjem koncentracije praha rogača u svim otopinama kiselina dolazi do značajnog povećanja viskoznosti i na 45°C i 60°C. Viskoznosti otopina s dodatkom 25 g/L praha rogača rastu u nizu: limunska kiselina < octena kiselina < mliječna kiselina.
6. Povećanje temperature ispitivanih otopina s dodatkom praha rogača uzrokuje povećanje viskoznosti, a najviskoznije otopine nastaju pri temperaturi od 60°C i to u otopinama mliječne (9,133 mPas) i octene kiseline (8,722 mPas) s dodatkom 25 g/L praha rogača.
7. Prah rogača u otopinama mliječne i octene kiseline pri 60°C stvara umreženiju strukturu koja je odgovorna za povećanje viskoznosti navedenih otopina. Ako se navedeni rezultati usporede s izmjerenim pH vrijednostima otopina, tada se može zaključiti da prah rogača stvara viskoznije otopine pri pH vrijednostima višim od 2.

## 7.LITERATURA

1. Anonymus (2013): Australien Carobs, <https://www.australiancarobs.com/> pristupljeno (03.04.2020.)
2. Anonymus (2020): Kazalo naziva aditiva, [https://e-brojevi.udd.hr/e\\_abeceda.htm](https://e-brojevi.udd.hr/e_abeceda.htm) pristupljeno (17.02.2020.)
3. Ayaz, F.A., Torun, H., Glew, R.H., Bak, Z.D., Chuang, L.T., Presley, J.M., Andrews, R. (2009): Nutrient content of carob pod (*Ceratonia siliqua* L.) flour prepared commercially and domestically, *Plant Foods Human Nutrition* 64, 286–292.
4. Ayaz, F.A., Torun, H., Ayaz, S., Correia, P.J., Alaiz, M., Sanz, C., Gruz, J., Strnad, M. (2007): Determination of chemical composition of Anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua* L.): sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds, *Journal of Food Quality* 30, 1040–1055.
5. Dragojević Müller I. (2017): Morfološke, genetske i fitokemijske značajke populacije rogača u Hrvatskoj, Doktorski rad, PMF, Sveučilište u Zagrebu.
6. Gubbuk, H., Kafkas, E., Guven, D., Gunes, E. (2010): Physical and phytochemical profile of wild and domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) genotypes, *Spanish Journal of Agricultural Resin* 8 (4), 1129 – 1136.
7. Jašić, M. (2009): Aditivi-podjela i vrste, *Tehnologija hrane* <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/aditivi-podjela-vrste> pristupljeno (16.02.2020.)
8. Katalenić, M. (2008): Aditivi i hrana, *Medicus (Nutricionizam)* 17, 57-64.
9. Lelas, V. (2006): Prehrambeno tehnološko inženjerstvo 1. Golden marketing- Tehnicka knjiga, Zagreb.
10. Makris, D.P., Kefalas, P. (2004): Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a source of polyphenolic antioxidants, *Food Technology and Biotechnology* 42, 105–108.

11. Mezger, T.G. (2002): Rotational Tests, The Rheology Handbook, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover.
12. Milani, J., Maleki, G. (2012): Hydrocolloids in Food Industry. U: Food Industrial Processes-Methods and Equipment, (Valdez B., ured.), InTech, 17-38.
13. Narodne novine (2010): Pravilnik o prehrambenim aditivima, opće odredbe, NN 62/2010, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2010\\_05\\_62\\_1981.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2010_05_62_1981.html) pristupljeno (16.02.2020.)
14. Philips, G.O., Williams, P.A. (2000): Handbook of hydrocolloids, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Engleska.
15. Piršić, V. (2015): Prehrambena vlakna u dalmatinskom rogaču, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
16. Saha D., Bhattacharya S.(2010): Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review , Journal of food Science and Technology, India.
17. Saura-Calixto F. (1988): Effect of condensed tannins in the analysis of dietary fibre in carob pods, Journal of Food Science 53, 1769–1771.
18. Shawakfeh, K., Ereifej, K.I. (2005): Pod characteristics of two Ceratonia siliqua L. varieties from Jordan, Italian Journal of Food Science 17, 187–194.
19. Wüstenberg, T. (2015): General Overview of Food Hydrocolloids, [https://application.wiley-vch.de/books/sample/352733758X\\_c01.pdf](https://application.wiley-vch.de/books/sample/352733758X_c01.pdf) pristupljeno (17.02.2020.)