

Heljda kao sirovina za pripremu sladovine

Hersa, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:128:954845>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-09**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

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



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
PIVARSTVO

Mateja Hersa

HELJDA KAO SIROVINA ZA PRIPREMU SLADOVINE

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, srpanj 2015.

Veleučilište u Karlovcu
Stručni studij prehrambene tehnologije
Pivarstvo

Mateja Hersa

HELJDA KAO SIROVINA ZA PRIPREMU SLADOVINE

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr. sc. Bojan Matijević, prof. v.š.

Broj indeksa autorice: 0314611001

Karlovac, srpanj 2015.

Rad je izrađen u Fizikalno-kemijskom laboratoriju Biotehničkog Fakulteta u Ljubljani
pod vodstvom doc.dr. Nataše Šegatin i dr.sc. Bojana Matijevića, prof. v.š.

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Bojanu Matijeviću, prof. v.š. na pomoći koju mi je pružio tijekom izrade završnog rada, kao i pomoći i prenesenom znanju tijekom studija.

Također, ovim putem se zahvaljujem doc.dr. Nataši Šegatin koja mi je pružila pomoć i podršku tijekom boravka u Ljubljani na Biotehničkom fakultetu. Neizmjerne hvala na strpljenju, pomoći, susretljivosti i lijepim sjećanjima doc.dr. Tomažu Požrlu.

Zahvaljujem se svim profesorima Veleučilišta u Karlovcu koji su nesebično prenijeli svoje znanje i pomogli mi uspješan završetak školovanja.

Neizmjerne hvala mojim roditeljima i sestri na podršci, povjerenju i motivaciji tijekom školovanja i izrade završnog rada. Hvala mom Dini i Tei što su vjerovali u mene, a prijateljima na razumijevanju, podršci i pomoći tijekom studija.

Veliko hvala i mojim „klamerima“ bez kojih studentski dani ne bi bili toliko zabavni i puni smijeha. Mi znamo zašto. Hvala Vam.

Heljda kao sirovina za pripremu sladovine

Sažetak

Slad je osnovna sirovina za proizvodnju piva. On se dobiva kontroliranim klijanjem zrna žitarica, koja su prethodno natopljena vodom. U većini slučajeva osnovna žitarica za dobivanje slada je ječam, ali se također mogu koristiti pšenica, raž ili zob. U novije vrijeme sve više se istražuju postupci dobivanja slada iz heljde. Zrno heljde ne sadrži gluten te je ono dobra sirovina za dobivanje bezglutenskog piva. Stoga je cilj ovoga rada bio istražiti postupak klijanja i sušenja heljde i fizikalno-kemijska svojstva dobivene sladovine. Kao sirovina odabrana je heljda sorta Pyra. Nakon 8 sati močenja provedeno je klijanje na 20°C koje je trajalo 24, 48 i 72 sata. Proklijalo zrno heljde sušeno je na 60°C/22 sata i 80°C/18 sati. Iz dobivenog slada pripremljena je sladovina po kongresnoj metodi.

Ključne riječi: heljda, slad, sladovina

Buckwheat like raw material in preparation of wort

Abstract

Malt is basic raw material in production of beer. It is prepared under controlled germination of grain cereals which are previously soaked under the water. In most of the cases basic cereal for getting malt is barley. But wheat, rye and oats are also used in production. Recently, methods of production malt from buckwheat are more and more researched. Grain of a buckwheat do not contain gluten. It is good raw material for production of gluten-free beer. The aim of this study was to research the procedure of germination and kilning of a buckwheat and also physical and chemical performance of getting the wort. As raw material is chosen buckwheat of sort Pyra. Germination is conducted after 8 hours of soaking under the water on 20 °C, which lasts 24, 48 and 72 hours. Germinated grain of buckwheat are kilned on 60°C/22 hours and 80°C/18 hours. Prepared wort from obtained malt is produced under congress method.

Key words: buckwheat, malt, wort

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Sirovine pivarske industrije | 2 |
| 2.1.1. Pivski ječam..... | 2 |
| 2.1.2. Slad | 2 |
| 2.1.3. Voda..... | 3 |
| 2.1.4. Hmelj | 3 |
| 2.1.5. Pivski kvasac | 4 |
| 2.2. Proizvodnja slada..... | 4 |
| 2.2.1. Postupci dobivanja slada | 5 |
| 2.3. Heljda (<i>Polygonum fagopyrum</i>) | 9 |
| 2.3.1. Morfološka i biološka svojstva heljde | 9 |
| 2.3.2. Vrste heljde..... | 11 |
| 2.3.3. Kemijski sastav i svojstva zrna heljde | 11 |
| 2.3.4. Blagotvorno djelovanje heljde na zdravlje | 13 |
| 2.4. Heljda kao potencijalna sirovina za proizvodnju piva..... | 14 |
| 2.4.1. Usporedba sladovine dobivene iz heljde sa sladovinom dobivenom iz pšenice i ječma..... | 14 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 3.1. Materijali | 16 |
| 3.2. Metode rada | 16 |
| 3.2.1. Klijanje heljde sorta Pyra | 16 |
| 3.2.2. Priprema sladovine kongresnoj metodi | 16 |
| 3.2.3. Filtracija sladovine | 17 |
| 3.2.4. Određivanje suhe tvari sladovine | 17 |
| 3.2.5. Priprema uzoraka Pyre za određivanje viskoznosti..... | 17 |
| 3.2.6. Određivanje viskoznosti | 18 |
| 3.2.7. Priprema uzoraka Pyre za određivanje gustoće | 20 |
| 3.2.8. Mjerenje gustoće..... | 20 |
| 3.2.9. Određivanje reducirajućih šećera u sladovini..... | 20 |
| 3.3. Priprema uzorka Pyre za analizu reducirajućih šećera | 23 |
| 3.3.1. Priprema uzoraka Pyre klijane 48h i 72h sušene na 60°C i 80°C..... | 23 |
| 3.3.2. Priprema uzoraka Pyre klijane 24h sušene na 60°C i 80°C..... | 23 |
| 3.4. Obrada podataka | 23 |
| 4. REZULTATI | 24 |
| 4.1. Svojstva sladovine od heljde (Pyra) dobivene kongresnom metodom..... | 24 |
| 5. RASPRAVA | 36 |
| 6. ZAKLJUČCI | 37 |
| 7. LITERATURA | 38 |

1. UVOD

Pivo se proizvodi više od 5000 godina. O njegovom pronalasku postoje brojne legende koje uključuju egipatskog boga Ozirisa, aztečko božanstvo Tlaloca, nordijskog boga Odina i kralja Alreka te Jana Primusa. Piva proizvedena u davna vremena su se bitno razlikovala od današnjih (Marić, 2010).

Pivo je pjenušavo i osvježavajuće piće, koje sadrži mali, srednji ili visoki udjel alkohola, ima karakterističan pun ili "prazniji" okus po sladu i manje ili jače izraženu gorčinu i specifičnu aromu po hmelju. Dobiva se fermentacijom pivske hmeljene sladovine pomoću pivskog kvasca. Proizvodnja piva je složen proces koji se sastoji od nekoliko tehnoloških faza, a osnovu čini proizvodnja sladovine (Marić, 2010).

Sladovina je vodeni ekstrakt pivskog slada, neslađenih sirovina i hmelja, a dobiva se preradom pivskog slada, tj. osušenog zrna isklijanog pivskog ječma (ponekad pšenice i drugih žitarica) obogaćenog hidrolitičkim enzimima.

Heljda je zeljasta biljka koja ima dugu povijest uzgoja, ali njezin potencijal nije dovoljno iskorišten. Zrno heljde, koje se koristi u prehrani ljudi, ima karakterističan okus i povoljan utjecaj na zdravlje te se sve više primjenjuje kao dio zdrave prehrane. Heljda ne sadrži gluten i može biti sirovina za proizvodnju bezglutenskog piva. Dobivanje slada iz heljde nije u potpunosti poznato, stoga je cilj ovoga rada bio istražiti postupak klijanja i sušenja heljde sorta Pyra i fizikalno-kemijska svojstva dobivene sladovine.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Sirovine pivarske industrije

Sirovine potrebne za proizvodnju piva su voda, ječmeni slad, hmelj, kvasac te se po želji i potrebi mogu dodati i neslađene sirovine (Marić, 2009).

2.1.1. Pivski ječam

Žitarica poznata u nas kao arpa, bijelo žito, ječmen, ječmičak, je najuniverzalnija zrnata kultura. Uzgajana je još oko 6000 god. pr.Kr. i smatra se da je porijeklom sa Srednjeg istoka. Ječam je jedna od prvih biljaka koje je čovjek koristio za hranu. U najdavnija vremena prženo zrnje ječma podvragavalo se postupku kuhanja i vrenja, te upotrebljavalo za proizvodnju pjenušavog pića sličnog današnjem pivu.

U pivovarskoj industriji koristi se pljevičasti dvoredni ječam, pretežno jarjih sorti, koji je bogat škrobom i relativno siromašan bjelančevinama (do 12%). Sitniji, šestoredni ječam je bogatiji proteinima i koristi se kao stočna hrana. Zrno pivskog ječma sastoji se od embria (začetka klice i korijenčića), pljevice, endosperma, aleuronskog sloja, omotača sjemena, amilopektina i amiloze. Udjel vode u zrnu ne smije biti veći od 15% da bi se ječam mogao čuvati prije prerade u slad. Ječam se čuva u silosima, pri temperaturi do 20°C. Povišena vlažnost zrna i temperature, smanjuju sposobnost klijanja ječmenog zrna. Ječam za proizvodnju slada mora imati vrlo veliku klijavost (preko 95%) (Marić i Nadvornik, 1995).

2.1.2. Slad

Ječmeni je slad osnovna sirovina za proizvodnju piva, jer preradom daje slatku tekućinu, sladovinu, bogatu fermentabilnim šećerima. Za jednu litru standardnog piva (12% ekstrakta u sladovini) treba između 180 i 190 g slada, ovisno o njegovoj kakvoći i ekstraktivnosti. U osnovi postoje tri glavna tipa slada: svijetli - "plzenski" (2,5 - 2,8 EBC jedinica), jače sušeni - "bečki" (4 - 5 EBC jedinica) i "bavarski" slad (9 - 12 EBC jedinica) koji je jače sušen. Poznat je također "dortmundski" slad (18 - 25 EBC jedinica), te posebno na otvorenoj vatri sušeni slad koji npr. Gratzеровu pivu daje poseban okus po dimu.

Iako osnovni okus i boja piva potječu od slada, u proizvodnji nekih vrsta piva koriste se specijalni dadaci, npr: orah, karamel, čokolada, kava ili sladić (za ugodan, slatkast okus). Tamna piva proizvode se uz dodatak jako prženog, tamnog slada ili karamela. Nekim specijalnim vrstama piva dodaje se neznatna količina slada od zobi, a nekima se kao osnova

dodaje kukuruzni ili rižin slad, sok od šećerne trske i slično. Postupak prerade ječma u slad složen je proces i dijeli se na: močenje, klijanje i sušenje (Marić i Nadvornik 1995).

2.1.3. Voda

Voda je vrlo važna sirovina za proizvodnju piva, jer pivo sadržava 85 – 95% vode. Mora odgovarati zakonskim uvjetima za pitku vodu, tj. mora biti besprijekorno čista i mikrobiološki ispravna. Mnoge pivovare imaju svoje vlastite izvore – bunare, kako bi bile neovisne o gradskom vodovodu. Prirodne vode imaju veću ili manju količinu otopljenih mineralnih soli pa se dijele na meke, srednje tvrde i tvrde vode. Tvrdoća vode utječe na okus piva. Općenito pravilo kaže da se mekša voda upotrebljava za svijetla piva, dok se tvrda voda koristi za tamna piva. Za proizvodnju plzenskog tipa piva, koristi se vrlo meka voda (1,3 dH), za munchenski tvrda (14,8 dH), a za dortmundski, vrlo tvrda (41,3 dH). To znači da prirodnu vodu treba često omekšavati odgovarajućim postupcima pripreme (dekarbonizacija vapnom ili s pomoću ionskih izmjenjivača) do optimalnih vrijednosti za određeni tip ili vrstu piva. (Marić i Nadvornik 1995).

2.1.4. Hmelj

Hmelj je višegodišnja dvodomna biljka penjačica, koja izraste i do osam metara. Prašnički cvjetovi razvijaju se u visećim metlicama na muškim biljkama, a ženski u jajastim resama – češerima na ženskim biljkama. U proizvodnji piva koriste se samo neoplođeni, dakle djevičanski, ženski cvjetovi. Češeri hmelja sadržavaju lupulinska zrnca, bogata eteričnim uljima (*mircen*, *farnezen*, *humulen*, *kariofilen*, α i β *pinen* itd.), tanin i hmeljne smole. Najvažnije su meke hmeljne smole, koje sadržavaju α i β hmeljne kiseline. α - kiselina naziva se humulon, a β - kiselina - lupulon.

Nakon žetve u rujnu, hmelj se suši i tada je kao “prirodni hmelj” spreman za uporabu. Može se upotrijebiti mljeven ili prešan (peletizirani hmelj) ili u obliku ekstrakta.

Za gorkasti okus piva odgovoran je humulon. Lupulon je devet puta manje gorak od humulona, ali ima jača antiseptička svojstva. Gorke kiseline nisu topljive u vodi u svom prirodnom obliku. Zato se hmelj kuha sa sladovinom, a hmeljne kiseline prelaze u izo-oblike, topljive u vodi. Gorčina piva ovisi o količini dodane gorke sorte hmelja, a njegova aroma o udjelu aromatične sorte.

U pivovarama se najčešće upotrebljavaju jedna do dvije sorte hmelja (obično jedna sorta goraka, a druga aromatična), iako se nerijetko koriste i dvije do sedam sorti.

Danas postoje mnoge nove sorte hmelja. Najpoznatije aromatične klasične pivarske sorte su Saazer (Češka), Nittelfruk, Spalt i Tettlager (Njemačka), Fugles, Brewers Gold i Bullion (Velika Britanija) te Savinjski golding (Slovenija) (Marić i Nadvornik 1995).

2.1.5. Pivski kvasac

Voda, slad i hmelj određuju osnovna svojstva piva. Kvasac ima sposobnost, da osim alkohola i ugljikova dioksida proizvede optimalan omjer nusproizvoda vrenja (viši alkoholi, kiseline i esteri), najviše ovisi o bouquet piva. Pivski je kvasac jednostaničan organizam i pripada mikroskopskim gljivicama koje uzrokuju vrenje (fermentaciju), tj. razlaganje fermentabilnih šećera u alkohol i ugljikov dioksid. Suha tvar kvasca sadržava više od 40% bjelančevina, 30% ugljikohidrata, mineralne soli, masti i vitamine (posebno skupine B). Postoje razlike u sastavu stanica kvasca za gornje (ale) i donje vrenje (lager piva). Oni se razlikuju i po temperaturi vrenja i ponašanju nakon završenog vrenja. Prvi se diže na površinu piva, a drugi se taloži na dnu posude. U većini se pivovara uzgaja, tj. umnožava čista kultura kvasca za vlastite potrebe. Jedna se litra sladovine obično naciepljuje s 0,5 – 1,0 g suhe tvari kvasca.

Kvasac donjeg vrenja može biti praškast (dugo lebdi u tekućini) ili pahuljast (pahuljice se brže spuštaju na dno). Piva proizvedena s kvascem donjeg vrenja (lager piva) obično su čista i imaju zaokruženu aromu, jer nemaju neko posebno obilježje. S kvascem donjeg vrenja obično se proizvode odležana piva.

Kvasac gornjeg vrenja upotrebljava se za engleski tip piva (ale), ali i za pšenična piva. Kvasci gornjeg vrenja ne tvore pahulje i nemaju svojstvo flokulacije te se dižu na površinu tijekom vrenja. Kvasci gornjeg vrenja proizvode mutnije pivo sa višim stupnjem prevrenj (Marić i Nadvornik 1995).

2.2. Proizvodnja slada

Slad je osnovna sirovina za proizvodnju industrijske hranjive podloge koja se naziva sladovina i koristi za proizvodnju piva. Slad se proizvodi iz pivskog ječma, a proizvodnja se temelji na biokemijskim procesima što se zbivaju u ječmenom zrnu tijekom prirodnog klijanja u zemlji. Postupak se vodi u velikim industrijskim postrojenjima, tvornicama slada, tzv. sladarama u umjetno stvorenim i strogo kontroliranim uvjetima. Prva faza tehnološkog postupka slađenja je močenje da bi ječmeno zrno upilo vodu, te iz stanja anabioze prešlo u stanje bioze tj. počelo klijeti. Tijekom klijanja u zrnu se nakupljaju hidrolitički enzimi (α -

amilaza, β -glukanaze i proteaze), da bi se razgradio endosperm i tako dobili hranjivi sastojci potrebni za rast embrija, odnosno rast korjenčića i lisne klice buduće biljke. Naime, djelovanjem α -amilaze nastaju topljivi dekstrini koje, u ječmenom zrnju prisutna, β -amilaza hidrolizira do šećera. Istovremeno, proteaze hidroliziraju proteine do aminokiselina i malih peptida. Klijanjem se dobiva tzv. zeleni slad koji je zbog velikog udjela vode nestabilan. Zato se zelenom sladu uklanja voda sušenjem. Kako je zeleni slad zapravo enzimski preparat, sušenje treba obaviti tako da se spriječi inaktivacija enzima toplinom. Osušenom se sladu uklanjaju korjenčići (sladne klice), jer su higroskopni, a imaju i gorki okus. (Marić, 2000).

2.2.1. Postupci dobivanja slada

Iako se u suvremenom tehnološkom postupku proizvodnje slada neke faze procesa djelomično preklapaju, jer klijanje započinje prije nego se namočeni ječam prebacuje iz močionika u klijaliste, a procesi klijanja i razgradnje endosperma nastavljaju početkom sušenja, ipak je najbolje tehnološki proces slađenja ječma razmatrati kao pet odvojenih tehnoloških faza:

1. Čišćenje i sortiranje ječma
2. Močenje sortiranog ječmenog zrna
3. Klijanje namočenog zrna
4. Sušenje zelenog slada
5. Dorada osušenog slada.

Čišćenje i sortiranje ječma

Čišćenje i sortiranje ječma se temelji na različitim fizičkim osobinama zrna i primjesa. To su veličina (dužina, širina i debljina), aerodinamičnost, specifična masa, feromagnetičnost.

Ječam se prvo provodi kroz aspirator gdje se odsisava zrak s prašinom i ostacima pljevice, a preko vibracijskog sita se uklanjaju veće primjese (špaga, komadići drveta, zrnca pijeska, ostaci dijelova zrna). Feromagnetičnost metalnih predmeta omogućava njihovo uklanjanje s pomoću magnetnih aparata, dok se kamenčići veličine zrna uklanjaju na suhim odvajaačima kamena. Ako zrno tijekom žetve nije dobro očišćeno od osja propušta se kroz odvajaače osja (entgraneri). Sjeme korova, kukolja i drugih žitarica te slomljena zrna ječma odvajaju se na trijerima. Razdvajanje zrna prema debljini, na tri već spomenute klase, obavlja se na uređajima za sortiranje - sortirkama s cilindričnim ili ravnim sitima.

Za transport ječma i slada rabe se mehanički (pužni, lančasti, trakasti, s vjedricama) i pneumatski (s potisnom ili usisnom strujom zraka) transporteri i elevatori. Prilikom transporta, čišćenja i sortiranja ječma pojavljuju se velike količine prašine. Prašina se uklanja s pomoću ciklona i filtera, jer ona:

- može izazvati eksploziju,
- pogoršava radne uvjete,
- onečišćuje radne površine i strojeve, pa je potencijalni izvor onečišćenja mikroorganizmima.

Nakon čišćenja i sortiranja, ječam se čuva u silosima najmanje 6 do 8 tjedana prije početka prerade u slad. Naime, neposredno nakon žetve ječmeno je zrno u stanju “pospanosti”, nema odgovarajuću energiju klijanja i nije pogodno za proces slađenja.

Tijekom skladištenja zrno diše, pa mu je potreban kisik i zato ga treba provjetravati. Provjetranjem se zrno opskrbljuje kisikom uz istovremeno odvođenje CO₂, vode i topline što se oslobađaju kao nuzproizvodi disanja. U nedostatku kisika dolazi do anaerobnog disanja, što je praćeno nastajanjem toksina (npr. alkanali i alkanoli) koji mogu izazvati odumiranje embrija. Intenzitet disanja se povećava s udjelom vode u zrnu. Ako je udjel vode preko 15 %, disanje je toliko snažno da bi ječam trebalo čuvati pri nižim temperaturama (8 do 10 °C), pa ga zato prije skladištenja treba osušiti. Za sušenje ječma se rabe atmosferske ili vakuumske sušnice s toplim zrakom. U suvremenim silosima se ječmeno zrno čuva na temperaturi do 15 °C, što se postiže provjetranjem zrna s hladnim zrakom. Naime, što je zrno toplije, to intenzivnije diše i brže mu se povećavaju udjel vode i temperatura. Što je zrno vlažnije i toplije, to se na njemu brže razmnožavaju mikroorganizmi (plijesni i bakterije) i insekti (žitni žižak i žitni moljac). Insekti se inaktiviraju fumigacijom s odgovarajućim sredstvima koja nakon uporabe isčezavaju bez ostatka (fosforovodik, fostoksin, Actelic 50 i dr.) (Marić, 2000).

Močenje sortiranog ječmenog zrna

Močenje je početna faza slađenja. Tijekom močenja (potapanja zrna u vodi), zrno upija vodu, bubri i konačno poveća volumen za jednu trećinu. S povećanjem udjela vode u zrnu pojačava se i disanje, prvo sporo, a zatim brzo. Posljedica je nakupljanje CO₂ i zagrijavanje zrna zbog topline oslobođene disanjem. Ovoj pojavi pridonosi i razvoj mikroorganizama što se nalaze na površini zrna. U cilju uklanjanja mikroorganizama, topline

i CO₂ voda za močenje se nekoliko puta mijenja, a ječmeno zrno snažno provjetrava i tako miješa. Provjetravanje i miješanje pridonose čišćenju zrna i dizanju lakših tvari na površinu, odakle se uklanjaju obiranjem ili prelijevanjem (splavnica). Voda za močenje izlužuje topljive sastojke pljevice. Neki od tih sastojaka mogu sprječavati klijanje dok drugi mogu utjecati na okus i miris piva. Izlužuju se šećeri, aminokiseline, fenoli i fenolne kiseline, tanini i minerali, uključujući silikate i fosfate. Velika potrošnja vode za močenje ječma uzrokuje i veliki volumen otpadne vode od močenja što predstavlja glavni ekološki problem svih tvornica slada. Zato se uštedi vode pridaje sve veća važnost. Tako se npr. klasični postupak močenja, koji karakterizira potapanje ječma u vodi uz brojne izmjene vode, sve češće zamjenjuje orošavanjem (suvremeni postupak močenja) ili se primjenjuje opetovani optok vode.

Zrno upija vodu vrlo brzo na početku močenja, jer je osmotski tlak vode mnogo veći izvan nego unutar zrna. S povećanjem udjela vode u zrnu, upijanje vode se sve više usporava, a potpuno prestaje kada sadržaj vode u zrnu dostigne graničnu vrijednost (50 do 55%). U sladarskoj praksi močenje završava pri vrijednostima koje su niže od graničnih (42 do 46 %).

Brzina i tijek močenja ovise o temperaturi i kemijskom sastavu vode za močenje te veličini i hidrosenzibilnosti zrna. Temperatura vode ima jaki utjecaj na brzinu upijanja vode. Iako se povećanjem temperature vode za 10 °C brzina močenja udvostručuje, ipak se za močenje najčešće rabi hladna voda (10 do 15 °C). Naime, pri višim temperaturama postoji opasnost od prekomjernog razmnožavanja mikroorganizama koji su prirodno prisutni na površini zrna. Najgora posljedica rasta plijesni je nakupljanje prekursora prekomjernog pjenjenja piva (eng. gushing; "divlje pivo") i mikotoksina. Njihovom razvoju pogoduju ranije spomenuti izluženi sastojci zrna. Toksinogene plijesni kao što su *Fusarium* (*F. graminearum*) i *Aspergillus* vrste proizvode toksine koji mogu prijeći u pivo. Mikotoksini prisutni u ječmu se razgrađuju tijekom procesa močenja, ali ih toksinogene plijesni ponovno sintetiziraju tijekom klijanja i sušenja. Osim toga, toksinogene plijesni što rastu tijekom sladovanja nastanjuju se na korjenčićima i klici, pa tako ovi sladarski nuzproizvodi mogu također sadržavati toksine. Kako su nakupljanje aktivatora prekomjernog pjenjenja piva i rast plijesni međusobno povezani, očito je da rast plijesni treba spriječiti. Zato, ako je ječam jako onečišćen plijesnima, zrno treba tijekom močenja dezinficirati. Poželjno je da voda za močenje ima povećanu lužnatost, jer to pogoduje izluživanju inhibitora klijanja i tvari neprijatnog gorkog i oporog okusa. (Marić, 2000.)

Klijanje namočenog zrna

Prilikom klijanja od zrna nastaje nova biljka. Da bi se dobila nova biljka, zrnju je potrebna velika količina energije i sastojaka za izgradnju novih tkiva, koji se dobivaju disanjem i drugim životnim aktivnostima. Prije nego mlada biljka postane sposobna za opstanak u svojoj okolini i za proizvodnju škroba asimilacijom, troši rezervne sastojke koji se nalaze u endospermu zrna. Prije početka klijanja, sastojci endosperma u zrnju se nalaze u stabilnom obliku makromolekula. Da bi se mogli transportirati s vodom, sastojci se moraju razgraditi. Ova razgradnja se odvija uz sudjelovanje enzima koji nastaju tokom klijanja. Nastajanje enzima osnovni je zadatak sladovanja. Enzimi su neophodni za transformacije sastojaka usipka tijekom klijanja. Da bi se izbjegli veliki gubici sastojaka zrna, enzimska razgradnja se tokom sladovanja suzbija. Osim nastajanja enzima, tijekom klijanja u zrnju se odvija i rast korjenčića i lisne klice. Od mnogih enzima i enzimskih kompleksa koji su zastupljeni u sladu, od posebnog su interesa enzimi za razgradnju škroba, α i β -amilaza, citolitički enzimi, β -gukanaza i citaza, enzimi za razgradnju bjelančevina, proteaze, i enzimi za razgradnju estera fosfne kiseline, fosfataze (Kunze, 1998).

Sušenje zelenog slada

Kada se u dovoljnoj mjeri završe transformacije u zelenom sladu, aktivnosti u zrnju se prekidaju sušenjem. Cilj sušenja slada je smanjenje udjela vode na 2-5%, zaustavljanje rasta klice i sinteze enzima te čuvanje slada bez opasnosti od neželjenih promjena. Biokemijske promjene tijekom sušenja podrazumijevaju rast klice, hidrolizu te inaktivaciju enzima. Kemijske promjene podrazumijevaju sastojke arome i boje, a fizičke smanjenje volumena, gubitak vode i otpadanje korjenčića. Dužina sušenja, način sušenja i utrošak energije ovise o tipu sušare. One mogu biti: horizontalne; slad se prostire na rešetkasti pod i propuhuje vertikalnom strujom zraka. Vertikalne sušare; slad se prostire u vertikalni ormar perforiranih zidova i propuhuje horizontalnom strujom zraka. Suvremene sušare imaju ugrađen uređaj za punjenje i pražnjenje (Kunze, 1998).

Dorada osušenog slada

Postupak dorade slada podrazumijeva hlađenje slada propuhivanjem svježim zrakom u sušari, hlađenje se odvija u posebnom bunkeru, zatim odvajanje korjenčića iz razloga što sadrže gorke sastojke koji utječu na okus piva i povećavaju boju sladovine, te poliranje slada

prije isporuke kako bi se uklonile preostale nečistoće kao što su prašina i ostaci pljevice, te se poboljšao izgled slada. (Kunze, 1998).

2.3. Heljda (*Polygonum fagopyrum*)

Heljda je godišnja medonosan biljka koja pripada skupini pseudožitarica. Široko se uzgaja u Aziji i istočnoj Europi, tradicionalno se koristi kao brašno za tjesteninu, kruh i druge vrste proizvoda od žitarica, a nedavno se ponovno pojavio interes za heljdu kao alternativni usjev za organski uzgoj i sastojak zdrave hrane. Zbog izostanka glutena, prisutnosti topljivih i netopljivih dijetalnih vlakana, otporna škroba, fagopiritola (spojeva koji se koriste u liječenju dijabetesa tipa II), antioksidansa (Rutin), nezasićenih masnih kiselina i minerala, heljda se smatra žitom te se može koristiti kao preventivna prehrana. Dok antioksidansi igraju važnu ulogu u antioksidaciji lipida i prevenciji tumora, topljiva i netopljiva vlakna imaju blagotvoran učinak na probavu i stanje pretilosti. Nedavna istraživanja su pokazala da je heljda sve popularnija kao sastojak za proizvodnju piva, posebice jer se pokazalo da ima potencijala da se koristi kao sirovina za proizvodnju bezglutenskog piva.

2.3.1. Morfološka i biološka svojstva heljde

Korijen. Heljda se prema morfološkim svojstvima razlikuje od žitarica, jer ona pripada drugoj porodici (porodica *Polygonaceae*). Heljda ima vretenast korijen, dobro je razvijen i dobre upojne snage. U tlo prodire do 120cm. Zanimljivo je da korijen čini samo oko 3 % ukupne težine biljke. To heljdi ne smeta da se dobro opskrbljuje vodom i hranom, što znači da je funkcija korijena heljde izvanredno dobra.

Stabljikaheljde je uspravna, šuplja i razgranata (može biti bez postranih grana). Često je obojena crvenkastom bojom, što potječe od antocijana. U visinu može narasti od pola metra do tri metra. Zrela stabljika poprima smeđu boju.

Listje različito građen, donji se sastoji pod peteljke i velike scrolike plojke, a pri vrhu listovi imaju samo plojku. Boja listova također je crvenkaste nijanse.

Cvjetoveheljda ima skupljene na cvjetnoj grančici, a cvjetne grančice rastu iz pupova u pazuhu listova. Cvijet se sastoji od pet lapova, pet latica, osam prašnika i jednog tučka. Latice su bijele, a mogu biti ružičaste ili s ružičastom nijansom. Cvijet tatarske heljde je zelenkastožut. Biljka heljde oblikuje veliki broj cvjetova, od tisuću do dvije tisuće. Cvjetanje traje dugo, oko trideset dana. Oploduje se samo oko 20% cvjetova, jer cvatnja i oplodnja traju dugo, pa u nepovoljnim uvjetima veći dio cvjetova ostaje neoplođen. Naime, heljda je stranooplodna, a oprašivanje obavljaju insekti, koji po hladnom, kišovitom i vjetrovitom vremenu ne lete. Duga cvatnja omogućuje pčelama dugo pašno razdoblje.



Slika 1. Izgled cvijeta heljde (Christa i Soral-Šmietana, 2008).

Plodheljde je zrno, specifičnog trokutastog oblika. Plod se sastoji od sjemene ljuske i jezgre. Na sjemenu ljusku otpada 20 do 40%. Jezgra je tamne boje, a endosperma je bijele boje, s većim sadržajem škroba od žitarica. Klica se nalazi u sredini endosperma, kotiledonima u obliku slova S. Težina tisuću zrna iznosi 20 do 30 grama. Tetraploidna heljda ima veću masu 1000 zrna. Hektolitarska je težina od 55 do 65 kilograma (Gagro, 1997). Duljina je vegetacije oko dva i pol do tri mjeseca.



Slika 2. Izgled zrna a) smeđe neoljuštene heljde, b) crne neoljuštene heljde, c) izgled zrna oljuštene heljde (Izydorczyk i sur., 2014).

2.3.2. Vrste heljde

Heljda se svrstava u red *Polygonales*, familija *Polygonaceae*, pofamilija *Poligonoides*, rod *Fagopyrum*. U rodu *Fagopyrum* ima 15 vrsta, a u proizvodnji su tri najvažnija:

1. *Fagopyrum cymosum*- višegodišnja divlja vrsta heljde koja se još nalazi u svom centru Mandžurije i Himalaja. U Indiji se koristi kao ljekovita i krmna kultura. Ovo je praroditelj kultivirane heljde.
2. *Fagopyrum esculentum*- obična heljda ili prava heljda.
3. *Fagopyrum tataricum*- tatarska heljda, a u Europu i Ameriku su je donijeli Tatari. Poznata je kao ražena heljda, ptičje žito, indijansko žito i slično. Sjeme je crnosive boje i nešto sitnije od naše heljde. Koristi se za silažu, jer joj je zrno loše kakvoće.

Najvažnija je vrsta obična heljda. Ona ima tri podvrste:

- *Fagopyrum esculentum* ssp. *vulgare* var. *alate* Bat.
- *Fagopyrum esculentum* ssp. *vulgare* var. *aptera* Bat.
- *Fagopyrum esculentum* ssp. *multiflorum* St. (Christa i Soral-Šmietana, 2008)

2.3.3. Kemijski sastav i svojstva zrna heljde

Zrno heljde je vrlo bogato hranljivim tvarima. Najviše ima ugljikohidrata (oko 73%), proteina (11,7%) i biljnih ulja (2,4%). Od mineralnih tvari najviše ima kalija (448 mg%) i fosfora (282 mg%), zatim kalcija (114 mg%) a nisu zanemarljive ni količine magnezija i natrija. Osim toga sadrži i proteine, masti, vitamine, mikroelemente: jod, cink, brom, organske kiseline i rutin, supstancu iz grupe vitamina P. Po vitaminskom sastavu sadrži gotovo sve vitamine grupe B i velike količine niacina. Energetska vrijednost 100 g jestivog dijela zrna iznosi 1407 kJ ili 335 kcal (Stanišić i Četković, 2008).

Primarni izvor ugljikohidrata u heljde je škrob, a njen sadržaj općenito varira od 65 do 75% suhe tvari. Istraživanja pokazuju da škrob u heljdi pokazuje neka jedinstvena fizikalna svojstva u usporedbi sa škrobom u žitaricama. Ovisno o njihovom položaju u endospermu, granule škroba u heljdi imaju oblik kruga i općenito su puno manje od granule pšenice, ječma i kukuruzna škroba. Škrob u heljdi pokazuje osobita svojstva ljepljenja na nižim temperaturama, niz prepreka u razgradnji škroba te na koncu veću vrijednost viskoznosti u usporedbi sa škrobom žitarica. Također škrob u heljdi ima tendenciju dobivanja vrlo jakih, krutih gelova s modulom elastičnosti dva do tri puta većim od onih dobivenih iz škroba u žitaricama.

Općenito, sastav je tartarske heljde sličan onom sastavu svih drugih vrsta heljde. Međutim, u istraživanjima je uočeno da tartarska heljda sadržava veću količinu škroba i manju količinu proteina,

dijetalnih vlakana te pepela od drugih vrsta heljde. Sadržaj lipida u heljdinoj krupici kreće se od 3,0 do 3,4%, a pepeo od 1,3 do 2,3%.

Također, heljda je dobar izvor cinka, mangana i magnezija, te flavonoida i polifenolnih spojeva s potencijalom inhibicije oksidacije lipoproteina i smanjuju opasnost od kardiovaskularnih bolesti. Fagopiritoli su još jedna skupina jedinstvenih biološki aktivnih spojeva identificiranih u heljdi. Fagopiritoli su galaktozni derivati D-kiro inozitola koncentriranog u tkivu embrija heljde i aleuronskim stanicama. Fagopiritoli su povezani s redukcijom simptoma dijabetesa i sugerirani su kao prirodni spojevi u poboljšanju glikemije i kontroli i liječenju/ ili sprječavanju dijabetesa. Udio ukupnih prehrambenih vlakana u krupici od kanadske heljde je u rasponu od 6,7 do 9,1%, dok u tartarskoj heljdi ima najmanji udio dijetalnih vlakana. Topljivost dijetalna vlakna iz navedenih heljdi kreće se od 28 do 36%, što pokazuje da je većina vlakana u heljdi netopljiva u vodi. U usporedbi sa zrnima drugih žitarica, udio dijetalnih vlakana u heljdi je niži nego kod pešenice (12%), ječma (17%), zobi (11%), i kukuruza (7,4%). Relativno se malo zna o sastavu i svojstvima dijetalnih vlakana u heljdi, no pretpostavlja se da uglavnom sastoje od manoze, galaktoze i glukuronske kiseline (Christa i Soral-Šmietana, 2008).

Usporedba sastava zrna heljde s žitaricama

Aminokiselinski sastav heljdinog zrna je jedinstven, s visokim udjelom lizina, arginina, histidina i drugih esencijalnih aminokiselina. Usporedba heljde i drugih žitarica prikazana je tablicom 1 i 2.

Tablica 1. Usporedba aminokiselinskog sastava heljde i žitarica (Stanišić i Četković, 2008).

| AMINOKISELINA | HELJDA | PŠENICA | JEČAM | RAŽ | KUKURUZ |
|---------------|--------|---------|-------|-------|---------|
| Arginin | 0,90g | 0,52g | 0,40g | 0,56g | 0,40g |
| Histidin | 0,33g | 0,32g | 0,24g | 0,26g | 0,25g |
| Leucin | 0,84g | 0,91g | 0,79g | 0,74g | 1,20g |
| Lizin | 0,77g | 0,39g | 0,42g | 0,45g | 0,26g |
| Metionin | 0,19g | 0,18g | 0,15g | 0,15g | 0,18g |
| Fenilalanin | 0,49g | 0,64g | 0,59g | 0,54g | 0,47g |
| Valin | 0,60g | 0,56g | 0,55g | 0,54g | 0,44g |

Tablica 2. Usporedba kemijskog sastava zrna heljde i žitarica (%) (Stanišić i Četković, 2008).

| Žitarica | Sirove bjelančevine | Celuloza | Masti | Mineralne tvari |
|----------|------------------------|-------------|-----------|--------------------|
| Pšenica | 16,0–25,2 % | 2,0-3,0 % | 1,6-1,9 % | 1,7-1,8 % |
| Raž | 10,5–13,1 % | 2,0–2,2 % | 1,8–2,0 % | 1,9–2,4 % |
| Ječam | 9,6–12,2 % | 4,2–5,2 % | 2,3–2,5 % | 2,4–3,1 % |
| Heljda | 10,8–13,1 % | 12,5–13,1 % | 1,5–1,6 % | 2,6–2,9 % |

2.3.4. Blagotvorno djelovanje heljde na zdravlje

Održavanje ravnotežu šećera u krvi

Nova istraživanja govore kako bi heljda mogla biti korisna u kontroli dijabetesa. Jedna doza ekstrakta njezine sjemenke snižava razinu glukoze za 12-19%, testiranje je provedeno na laboratorijskim životinjama s kemijski induciranim dijabetesom, dok u životinja koje su primile placebo nije došlo do smanjenja razine glukoze. Čini se da je sastojak u heljdi odgovoran za ove učinke, kiro-inozol, koji je u drugim studijama na ljudima i životinjama imao značajnu ulogu u metabolizmu glukoze i stanične signalizacije. (Klaus, 2002).

Poboljšanje rada srca

Prehrana koja sadržava heljdu povezana je sa sniženim rizikom od pojave visokog kolesterola i visokog krvnog tlaka. Otkriveno je da je njezin unos povezan s nižim ukupnim kolesterolom u krvi, nižom razinom LDL-a i većim omjerom HDL-a u ukupnom kolesterolu kod tih osoba. Koncentracija prehrambenih vlakana i magnezija u heljdi – ona je dobar izvor obje hranjive tvari – pomaže da se djelomično objasni njezina uloga u zaštiti zdravlja srca. Vlakna smanjuju razinu kolesterola, dok magnezij opušta krvne žile i cirkulaciju (Klaus, 2002).

Povoljan učinak na opće zdravlje

Heljda je jedinstvena žitarica po tome što je koncentrirani izvor fitonutrijenata zvanih flavonoidi, uključujući rutin, kvercetin i kempferol. To su snažni antioksidansi koji štite stanice od štetnog djelovanja slobodnih radikala. Također štite od bolesti produžujući aktivnost vitamina C. Sposobnost heljde da pogoduje kardiovaskularnom zdravlju mogla bi dijelom biti zbog njezinih flavonoidnih spojeva. Čini se da oni sprečavaju grušanje krvnih

pločica i štite LDL od oksidacije u štetne kolesterolne okside. Heljda je također vrlo dobar izvor mangana. Taj mineral u tragovima je kofaktor u superoksid dizmutazi (SOD), vrlo snažnom antioksidansu. SOD štiti mitohondrije naših stanica od djelovanja slobodnih radikala do kojeg može doći tijekom procesa proizvodnje energije (Klaus, 2002).

Heljda kao nadomjestak kod celijakije

Heljdu mogu jesti ljudi koji imaju celijakiju; crijevnu bolest povezanu s osjetljivošću na žitarice ili druge namirnice koje sadržavaju gluten. U beskvasnim proizvodima heljda može zamijeniti žitarice koje sadržavaju gluten, poput pšenice ili raži. (Klaus, 2002).

2.4. Heljda kao potencijalna sirovina za proizvodnju piva

Nedavna istraživanja su pokazala da je heljda sve popularnija kao sastojak za proizvodnju piva, posebice jer se pokazalo da ima potencijala da se koristi kao sirovina za proizvodnju bezglutenskog piva. (Blaise i sur., 2010)

Kako svojstva sirovine od koje se proizvodi slad utječu na konačan proizvod, odnosno pivo, prvi osnovni uvjet korištenja heljde u proizvodnji piva je poznavanje i ponašanje heljde u proizvodnji slada. Teoretski bi se za proizvodnju piva mogle koristiti sve vrste žita, no najprimjerenija sirovina za proizvodnju slada, a kasnije i piva, je ječam, najvećim dijelom zbog sastava zrna i količine enzima koji u klijanju igraju najveću ulogu.

Analitički rezultati ukazuju da je pivo proizvedeno od heljdinog slada usko tipično pivu proizvedenom od pšenice s obzirom na pH, sposobnost fermentiranja i ukupni postotak alkohola. (Blaise i sur., 2010).

2.4.1. Usporedba sladovine dobivene iz heljde sa sladovinom dobivenom iz pšenice i ječma

Analitički rezultati ukazuju da je pivo proizvedeno od heljdinog slada usko tipično pivu proizvedenom od pšenice s obzirom na pH, sposobnost fermentiranja i ukupni postotak alkohola. Međutim, ekstrakt heljdine sladovine je niži, što rezultira prinosom ekstrakta od 54,4%. Analizom su otkrivene neočekivane razine estera koji pivu daju voćni karakter. Sladovinu od heljde također karakterizira visoka razina etil-kaprinata (kokosov okus) i laurinska kiselina (miris masnoće). Otkrivena je i niska razina fusel alkohola, u usporedbi s tipičnim pšeničnim pivom. Općenito je utvrđeno da heljdina sladovina ima niske količine fermentabilnih šećera osim glukoze. U heljdinoj sladovini je nađeno 28,6 g L⁻¹ glukoze. (Blaise i sur., 2010).

Tablica 3. Prikaz koncentracije ugljikohidrata u ječmenom i heljdinom sladu te heljdinoj sladovini (Blaise i sur., 2010).

| Koncentracija šećera (g/L) | | | | | |
|----------------------------|---------|----------|----------|---------|-------------|
| UZORAK | Glukoza | FRUKTOZA | SAHAROZA | MALTOZA | MALTOTRIOZA |
| Ječmeni slad | 7,5 | 1,2 | 2,2 | 37,7 | 8,4 |
| Heljdiin slad | 10,8 | 0,3 | 0,6 | 1,5 | 2,7 |
| Heljdina sladovina | 28,6 | 0,9 | 1,3 | 5,7 | 0,4 |

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za istraživanje korišteni su sljedeći materijali:

- Heljda (*Fagopyrum esculentum*, sorta Pyra), Semenarna Ljubljana
- Glukoza (Merck, Njemačka)
- Dinitrosalicilni reagens (Fisher Scientific Company, USA)
- Kalij-natrijev tartrat (Kemika, Hrvatska)
- Fenol (Riedel-de Haen, Njemačka)
- Natrijeva lužina (Merck, Njemačka)
- Jod (Carlo Erba Reagents)
- Kalijev jodat (Sigma Aldrich, USA)
- Voda (pročišćena MilliQ sustavom)

3.2. Metode rada

3.2.1. Klijanje heljde sorta Pyra

1 kg uzorka Pyre stavljen je na močenje u vodu na 20°C te je svakih sat vremena procjeđivan i aeriran. Potupak je ponavljan 8 sati. Nakon 8 sati, uzorak je ocjeđen, stavljen na pladanj te u komoru za klijanje na 20°C 24h. Od početne mase nakon 24 h uzeto je 200 g uzorka, od kojih je 100 g sušeno u sušioniku na temperaturi 60°C 22h, a preostalih 100 g sušeno je na temperaturi 80°C 18 sati. Sljedećih 200 g podvrgnuto je sušenju nakon 48h te 72h na navedenim temperaturama te istom vremenu sušenja. Nakon sušenja, uzorci su usitnjeni mlinom čekičarom.

3.2.2. Priprema sladovine kongresnoj metodi

50,0 g usitnjenog uzorka Pyre sušenog 24 h na temperaturama 60°C i 80°C, odvagano je u dvije posude koje su dio aparature za kongresnu metodu (Glasblaserei des Instituts für Garungsgewerbe Berlin N 65). U posude je dodano 200 mL vode zagrijane na temperaturu 45-46°C. Posude su prenesene u kupelj unutar aparature na temperaturu 45°C, 30 minuta i pri tom je uzorak u posudama miješan mješalicama brzinom 30-100 okretaja u minuti. Zatim je uzorak zagrijavan na temperaturu 70°C/60 minuta. Uzorku je dodano 100 mL vode zagrijane

na temperaturi 70°C. Tijekom kuhanja, svakih 10 minuta, nadziran je tijek hidrolize škroba, jodnom probom. Kapljica uzorka uzetog iz posude za kongresnu metodu, nanescena je na keramičku pločicu i prelivena kapljicom otopine joda pripremljeno otapanjem 0,30 g joda i 1,0 g kalijeva jodida u 100 mL otopine. Škrob s vodom, ukoliko komina nije bila ošecćerena, dao je ljubačasto obojenje, dok je ošecćerena komina s jodom dala žuto-smeđe obojenje. Nakon isteka 60 minuta, komina je hlađena na temperaturu 20°C. U čaše s kominom dodana je MilliQ voda do mase 450 g. Komina u obje posude dobro je promiješana i filtrirana preko filter papira. Kongresna metoda ponovljena je za uzorke heljde sušene nakon 48 h i 72 h na temperaturama 60°C i 80°C.

3.2.3. Filtracija sladovine

Komina u obje posude dobro je promiješana te je filtrirana preko filter papira u Erlenmeyerovu tikvicu. Od svakog uzorka profiltrirano je 200 mL sladovine.

3.2.4. Određivanje suhe tvari sladovine

Suha tvar uzoraka sladovine određivana je digitalnim refraktometrom. Refraktometar je prije početka mjerenja kalibriran s MilliQ vodom. Kap sladovine nanescena je na ćeliju za uzorak i nakon pritiska tipke za početak mjerenja, očitani su podaci suhe tvari u °Bx. Za svaki uzorak mjerenje je ponovljeno tri puta iz kojih je uzeta srednja vrijednost.

3.2.5. Priprema uzoraka Pyre za određivanje viskoznosti

Viskoznost je izmjerena matičnim sladovinama. Nakon toga uzorci za određivanje viskoznosti pripremljeni su razrjeđivanjem matične sladovine. Pripremljeno je 6 razrjeđenja od svakog uzorka. Matična sladovina heljde razrjeđivana je MilliQ vodom (tablica 4). Udio suhe tvari u uzorcima računa se prema formuli:

$$w = \frac{m(\text{sladovine})}{m(\text{otopine})} \times 100$$

w = udio suhe tvari (%)

m(sladovine) = masa matične sladovine (g)

m(otopine) = masa sladovine + masa vode (g)

3.2.6. Određivanje viskoznosti

Za mjerenje viskoznosti upotrebljen je kapilarni viskozimetar po Ubbelodhu, proizvođača SCHOTT, tip 536 10, termostatna kupelj CT52, proizvođača SCHOTT, s točnošću održavanja temperature $\pm 0.02^\circ\text{C}$, priključenu na termostat CK300, proizvođača SCHOTT. Vrijeme protoka mjereno je sa štopericom s preciznošću $\pm 0,01$ s. Za podizanje tekućine u kapilari korištena je ručna zračna pumpa. U viskozimetar je punjeno približno 5 mL uzorka. Svakom uzorku mjereno je vrijeme istjecanja t , pri temperaturi 293,15 K, te je mjerenje za svako razrjeđenje ponovljeno 10 puta. Iz dobivenih vremena istjecanja, uzeta je srednja vrijednost.

Kalibracija viskozimetra

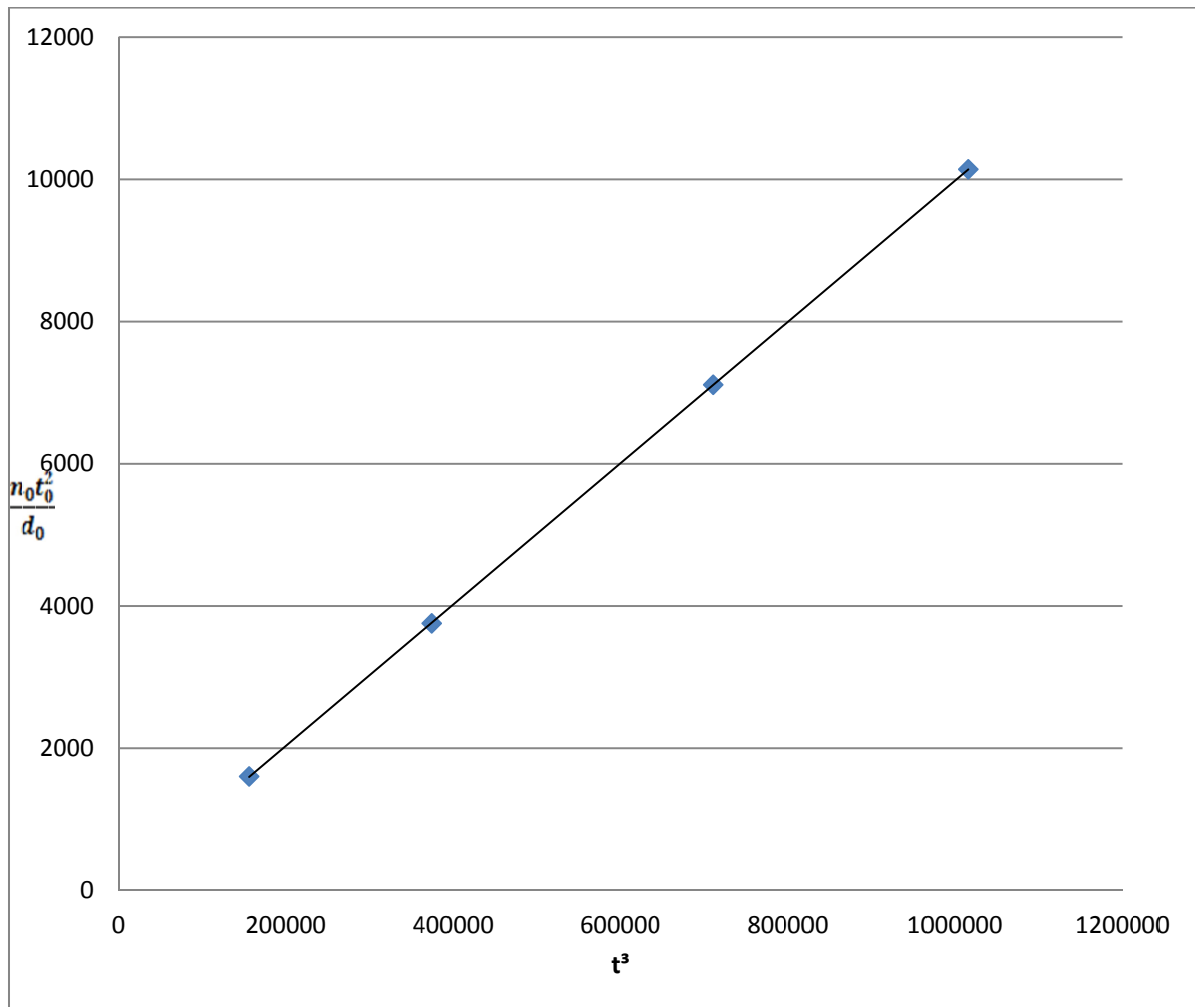
Viskozimetar je kalibriran MilliQ vodom kojoj je izmjereno vrijeme istjecanja t_0 , pri temperaturama 20°C , 25°C , 35°C i 50°C . Iz poznatih vrijednosti za viskoznost vode η_0 i gustoće vode d_0 pri tim temperaturama, izračunat je izraz $\frac{\eta_0 t_0^2}{d_0}$ (tablica 5). Iz linearne ovisnosti tog izraza od t^3 , metodom najmanjih kvadrata određena je konstanta $C = (0,009938 \pm 1,3 \times 10^{-5}) \text{ cP cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ i $E = (46,9 \pm 8,1) \text{ cP cm}^3 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1}$ (Slika 3) (Riddick i sur., 1986).

$$\frac{\eta_0 t_0^2}{d_0} = C t_0^3 - E$$

To učinimo tako da, $\frac{\eta_0 t_0^2}{d_0}$ pišemo kao funkciju t^3 .

Tablica 4. Podaci za kalibraciju kapilarnog viskozimetra: gustoća, viskoznost i vrijeme protoka vode.

| $t(^{\circ}\text{C})$ | $d_0(\text{g}/\text{cm}^3)$ | $\eta_0(\text{cP})$ | $t_0(\text{s})$ | $t_0^3 (\text{s}^3)$ | $\frac{\eta_0 t_0^2}{d_0} (\text{m}^2/\text{s})$ |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|----------------------|--|
| 20 | 1,00 | 1,00 | 100,52 | 1015621,00 | 10141,29 |
| 25 | 1,00 | 0,89 | 89,24 | 710735,30 | 7111,10 |
| 35 | 0,99 | 0,72 | 72,06 | 374197,50 | 3756,20 |
| 50 | 0,999 | 0,547 | 53,829 | 155972,800 | 1603,435 |



Slika3: Kalibracijska krivulja viskozimetra za dobivanje konstante C i E.

3.2.7. Priprema uzoraka Pyre za određivanje gustoće

Uzorci za određivanje gustoće sladovine iz Pyre pripremljeni su na isti način kao i uzorci za mjerenje viskoznosti; razrjeđivanjem matične sladovine s MiliQa vodom. Pripremljeno je šest razrjeđenja.

3.2.8. Mjerenje gustoće

Gustoća sladovine dobivene iz Pyre mjerena je digitalnim densimetrom DMA 5000, Anton Paar, pri temperaturama 20°C, 25°C, 35°C te 50°C. Toplinska stabilnost mjerne ćelije bila je $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Densimetar je kalibriran svakodnevno pomoću zraka i vode (MilliQ). Mjerenja za svako razrjeđenje i svaku temperaturu ponovljena su 10 puta te je iz njih uzeta srednja vrijednost. (Manual Anton PAAR.,2012.)

3.2.9. Određivanje reducirajućih šećera u sladovini

Uzorci za određivanje reducirajućih šećera pripremljeni su na isti način kao i uzorci za mjerenje viskoznosti i gustoće; razrjeđivanjem matične sladovine s MiliQa vodom (tablica 4).

Analiza reducirajućih šećera

Sadržaj reducirajućih šećera određuje se modifikacijom postupka koji su opisali Wood i Bhat (1988.). Otopinu dinitrosalicilne kiseline(DNS) smo pripremili tako, da smo 1,0 g 3,5-dinitrosalicilne kiseline, 0,20 g fenola, 0,050 g natrijevog sulfita i 1,0 g NaOH otopili MilliQ vodom u odmjernoj tikvici od 100,0 mL. 40% otopinu kalij-natrij tartrata pripremili smo otapanjem 8 g kalij-natrijevog tartrata u 12 g MiliQa vode. (Brodersen i sur., 1949; Bell i sur., 1952).Dekstrozni ekvivalent izračunat je prema formuli:

$$D.E.=\frac{m(\text{glukoze})}{m(\text{suhetvari})} \times 100$$

$$m(\text{glukoze})= V(\text{reakcijske smjese}) \times \gamma(\text{glukoze})$$

$$m(\text{suhe tvari})= \gamma(\text{suhe tvari}) \times V(\text{otopine})$$

$\gamma(\text{glukoze})$ = izračunata pomoću kalibracijske krivulje

$$V(\text{reakcijske smjese})= 3,5 \text{ mL}$$

$m(\text{glukoze})$ = masa reducirajućih šećera dana kao dekstrozni ekvivalent glukoze

$m(\text{suhe tvari})$ = masa suhe tvari u reakcijskoj smjesi

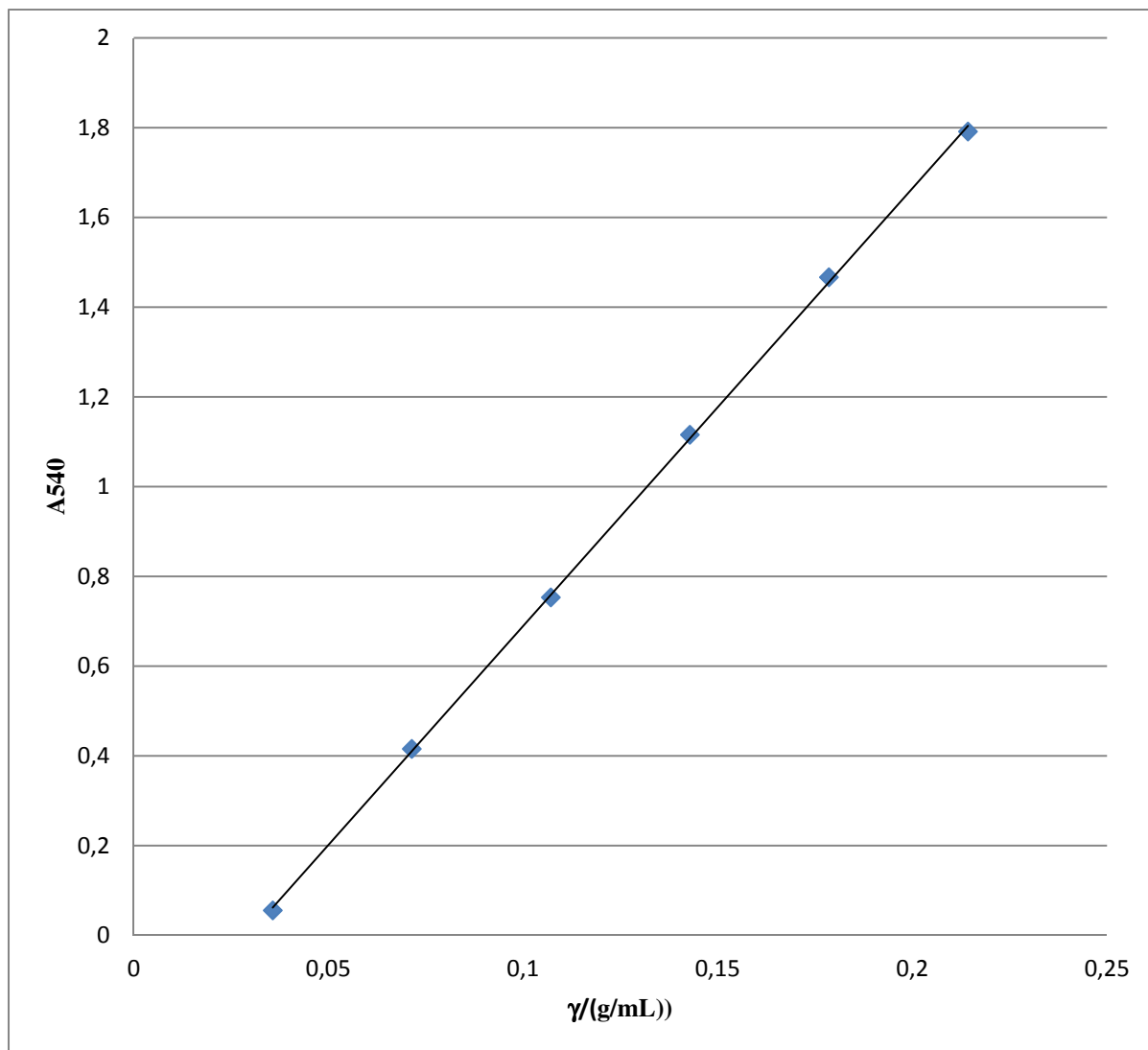
$V(\text{otopine})$ = volumen analizirane otopine za reakciju s DNS kiselinom

Priprema kalibracijske krivulje

Pripremljen je uzorak glukoze. Iz tog uzorka glukoze pripremljeno je 5 novih uzoraka razrjeđenjem glukoze s vodom. U uzorke je dodan DNS reagens. Slijepa proba je pripremljena od vode i DNS reagensa. Ukupan volumen svih uzoraka bio je 3,0 mL. Uzorci su zagrijavani 15 minuta na temperaturi od 90°C i u svaki je dodana predhodno pripravljena 40% otopina kalij-natrijevog tartrata (0,5 mL) radi stabilizacije boje. Uzorci su ohlađeni na 20°C te im je izmjerena absorbanca pri valnoj duljini 540 nm na spektrofotometru. Za svaki uzorak mjerenje je ponovljeno tri puta.

Tablica 5. Masena koncentracija glukoze u otopini (γ (g/mL) i srednja vrijednost izmjerenih absorbanca (A540).

| γ (g/mL) | A540 |
|-----------------------------------|-------------|
| 0,035714 | 0,05570 |
| 0,07143 | 0,41565 |
| 0,10714 | 0,75318 |
| 0,14286 | 1,11567 |
| 0,17857 | 1,46667 |
| 0,21429 | 1,79140 |



Slika 4: Grafiči prikaz kalibracijske krivulje za glukozu

3.3. Priprema uzorka Pyre za analizu reducirajućih šećera

3.3.1. Priprema uzoraka Pyre klijane 48h i 72h sušene na 60°C i 80°C

0,10 mL sladovine klijane 48h i 72h i sušene na temperaturama 60°C i 80°C, pomiješano je s 5,90 mL vode i preliveno u epruvetu. Od tih 6 mL odpipetirano je 1,5 mL Pyre 60°C i 80°C i u oba uzorka je dodano 1,5 mL DNS reagensa. Svaki uzorak pripremljen je u 3 epruvete. Slijepa proba pripremljena je od 1,5 mL vode i 1,5 mL DNS reagensa. Uzorci su zagrijani 15 minuta na temperaturi 90°C, dodano im je 0,5 mL kalij-natrijevog tartrata te su promješani i ohlađeni. Nakon toga izmjerena im je apsorbancija pri 540 nm na spektrofotometru.

3.3.2. Priprema uzoraka Pyre klijane 24h sušene na 60°C i 80°C

Za analizu reducirajućih šećera smo 0,025 mL razrijeđene sladovine dodali 1,475 mL vode i 1,5 mL DNS reagensa i pokus nastavili kako je opisano pri 3.3.1.

3.4. Obrada podataka

Svi su rezultati statistički obrađeni u programu Microsoft Office Excel 2007. i prikazani kao srednja vrijednost.

4. REZULTATI

4.1. Svojstva sladovine od heljde (Pyra) dobivene kongresnom metodom

Tablica 6. Prosječna pH-vrijednost sladovina dobivenih iz zrna heljde (Pyra), klijanog 24, 48, ili 72 sata te sušeno na 60 ili 80 °C.

| Vrijeme klijanja | temperatura sušenja | pH vrijednost |
|------------------|---------------------|---------------|
| 24 | 60 | 6,13 |
| | 80 | 5,20 |
| 48 | 60 | 6,31 |
| | 80 | 6,28 |
| 72 | 60 | 6,33 |
| | 80 | 6,15 |

Tablica 7. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz heljde (Pyra), klijanje 24, 48 ili 72 sati te sušene na 60 ili 80°C.

| Vrijeme klijanja (sati) | Temperatura sušenja (°C) | Nmin Nmax \bar{N} | Udio suhe tvari (%) | Vrijeme protoka (s) | Gustoća (g/cm ³) | Viskoznost (Cp) |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|-----------------|
| 24 | 60 | Nmin | 5,68 | 141,140 | 1,01795 | 1,430 |
| | | Nmax | 5,70 | 143,110 | 1,01795 | 1,450 |
| | | \bar{N} | 5,69 | 142,125 | 1,01795 | 1,440 |
| | 80 | Nmin | 5,24 | 149,310 | 1,01825 | 1,513 |
| | | Nmax | 5,25 | 150,950 | 1,01825 | 1,530 |
| | | \bar{N} | 5,24 | 150,130 | 1,01825 | 1,521 |
| 48 | 60 | Nmin | 6,30 | 287,500 | 1,02373 | 2,926 |
| | | Nmax | 6,31 | 292,410 | 1,02377 | 2,976 |
| | | \bar{N} | 6,30 | 289,955 | 1,02375 | 2,951 |
| | 80 | Nmin | 5,50 | 231,160 | 1,02111 | 2,347 |
| | | Nmax | 5,51 | 242,100 | 1,02119 | 2,458 |
| | | \bar{N} | 5,50 | 236,630 | 1,02115 | 2,402 |
| 72 | 60 | Nmin | 6,93 | 191,700 | 1,02497 | 1,954 |
| | | Nmax | 6,94 | 193,220 | 1,02497 | 1,969 |
| | | \bar{N} | 6,93 | 192,460 | 1,02497 | 1,962 |
| | 80 | Nmin | 5,86 | 207,270 | 1,02075 | 2,104 |
| | | Nmax | 5,87 | 210,270 | 1,02075 | 2,134 |
| | | \bar{N} | 5,86 | 208,770 | 1,02075 | 2,119 |

Tablica 8. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijano 24 sata i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 5g sladovine u 25g vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N_{\min} | 0,009547 | 0,238675 | 0,039569 | 0,138492 | 58,02 |
| | N_{\max} | 0,009547 | 0,238675 | 0,039628 | 0,138698 | 58,11 |
| | \bar{N} | 0,009547 | 0,238675 | 0,039599 | 0,138595 | 58,06 |
| 80 | N_{\min} | 0,008749 | 0,218725 | 0,04216 | 0,147560 | 67,46 |
| | N_{\max} | 0,008749 | 0,218725 | 0,042256 | 0,147898 | 67,61 |
| | \bar{N} | 0,008749 | 0,218725 | 0,042208 | 0,147729 | 67,54 |

Tablica 9. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 24 sata i sušenog na 60 ili 80°C (razrjeđenje 5g sladovine i 25g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|------------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | N_{\min} | 0,953 | 1,001788 | 108,94 | 1,028 |
| | N_{\max} | 0,953 | 1,001789 | 110,94 | 1,046 |
| | \bar{N} | 0,953 | 1,001789 | 109,94 | 1,037 |
| 80 | N_{\min} | 0,873 | 1,002208 | 107,67 | 1,016 |
| | N_{\max} | 0,873 | 1,002211 | 109,62 | 1,034 |
| | | 0,873 | 1,00221 | 108,645 | 1,025 |

Tablica 10. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u slakovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijano 24 sata i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 10 g slakovine i 20 g vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N_{\min} | 0,019062 | 0,47655 | 0,076517 | 0,267810 | 56,19 |
| | N_{\max} | 0,019062 | 0,47655 | 0,076524 | 0,267835 | 56,22 |
| | \bar{N} | 0,019062 | 0,47655 | 0,0765205 | 0,267823 | 56,20 |
| 80 | N_{\min} | 0,017576 | 0,43940 | 0,077325 | 0,270637 | 61,59 |
| | N_{\max} | 0,017576 | 0,43940 | 0,077364 | 0,270774 | 61,64 |
| | \bar{N} | 0,017576 | 0,43940 | 0,0773445 | 0,270705 | 61,61 |

Tablica 11. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost slakovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 24 sata i sušenog na 60 ili 80°C (razrjeđenje 10g slakovine i 20g vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|-----------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | Nmin | 1,897 | 1,005014 | 112,89 | 1,068 |
| | Nmax | 1,897 | 1,005015 | 113,82 | 1,077 |
| | \bar{N} | 1,897 | 1,005015 | 113,355 | 1,072 |
| 80 | Nmin | 1,747 | 1,006118 | 116,13 | 1,099 |
| | Nmax | 1,747 | 1,006120 | 118,88 | 1,125 |
| | \bar{N} | 1,747 | 1,006119 | 117,505 | 1,112 |

Tablica 12. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijano 24 sata i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 15 g sladovine i 15 g vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N_{\min} | 0,028703 | 0,717578 | 0,111278 | 0,389473 | 54,28 |
| | N_{\max} | 0,028703 | 0,717578 | 0,111284 | 0,389494 | 54,28 |
| | \bar{N} | 0,028703 | 0,717578 | 0,111281 | 0,389484 | 54,28 |
| 80 | N_{\min} | 0,026462 | 0,661550 | 0,136215 | 0,476750 | 72,07 |
| | N_{\max} | 0,026462 | 0,661550 | 0,136399 | 0,477396 | 72,16 |
| | \bar{N} | 0,026462 | 0,661550 | 0,136307 | 0,477073 | 72,11 |

Tablica 13. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 24 sata i sušenog na 60 ili 80°C (razrjeđenje 15 g sladovine i 15 g vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|-----------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | Nmin | 2,845 | 1,008896 | 120,78 | 1,146 |
| | Nmax | 2,845 | 1,008898 | 122,06 | 1,158 |
| | \bar{N} | 2,845 | 1,008897 | 121,42 | 1,152 |
| 80 | Nmin | 2,62 | 1,010014 | 126,24 | 1,199 |
| | Nmax | 2,62 | 1,010017 | 127,84 | 1,214 |
| | \bar{N} | 2,62 | 1,010016 | 127,04 | 1,207 |

Tablica 14. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijanog 24 sata i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 20 g sladovine i 10 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N _{min} | 0,038392 | 0,95980 | 0,18505 | 0,647675 | 67,48 |
| | N _{max} | 0,038392 | 0,95980 | 0,185132 | 0,647962 | 67,50 |
| | \bar{N} | 0,038392 | 0,95980 | 0,185091 | 0,647819 | 67,49 |
| 80 | N _{min} | 0,035333 | 0,883325 | 0,164077 | 0,574268 | 65,01 |
| | N _{max} | 0,035333 | 0,883325 | 0,164169 | 0,574591 | 65,05 |
| | \bar{N} | 0,035333 | 0,883325 | 0,164123 | 0,574430 | 65,03 |

Tablica 15. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 24 sata i sušenog na 60 ili 80°C (razrjeđenje 20 g sladovine i 10 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | N _{min} | 3,793 | 1,012204 | 125,11 | 1,191 |
| | N _{max} | 3,793 | 1,012207 | 127,00 | 1,209 |
| | \bar{N} | 3,793 | 1,012206 | 126,055 | 1,200 |
| 80 | N _{min} | 3,493 | 1,011448 | 128,99 | 1,227 |
| | N _{max} | 3,793 | 1,012204 | 125,11 | 1,191 |
| | \bar{N} | 3,793 | 1,012207 | 127,00 | 1,209 |

Tablica 16. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijano 24 sata i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 25 g sladovine i 5 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N _{min} | 0,048147 | 1,20367 | 0,194512 | 0,680791 | 56,56 |
| | N _{max} | 0,048147 | 1,20367 | 0,194952 | 0,682334 | 56,69 |
| | \bar{N} | 0,048147 | 1,20367 | 0,194732 | 0,681562 | 56,63 |
| 80 | N _{min} | 0,044355 | 1,108875 | 0,204906 | 0,717171 | 64,75 |
| | N _{max} | 0,044355 | 1,108875 | 0,205419 | 0,718965 | 64,84 |
| | \bar{N} | 0,044355 | 1,108875 | 0,205163 | 0,718068 | 64,79 |

Tablica 17. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 24 sata i sušenog na 60 ili 80°C (razrjeđenje 25 g sladovine i 5 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | N _{min} | 4,742 | 1,015348 | 130,52 | 1,246 |
| | N _{max} | 4,742 | 1,015351 | 136,59 | 1,303 |
| | \bar{N} | 4,742 | 1,015350 | 133,55 | 1,275 |
| 80 | N _{min} | 4,367 | 1,015708 | 143,00 | 1,365 |
| | N _{max} | 4,367 | 1,015711 | 144,90 | 1,383 |
| | \bar{N} | 4,367 | 1,015710 | 143,95 | 1,374 |

Tablica 18. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijana 48 sati i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 0,10 mL sladovine i 5,90 mL vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N _{min} | 0,064496 | 1,612400 | 0,186541 | 0,652159 | 40,49 |
| | N _{max} | 0,064496 | 1,612400 | 0,186971 | 0,654400 | 40,59 |
| | \bar{N} | 0,064496 | 1,612400 | 0,186756 | 0,653280 | 40,54 |
| 80 | N _{min} | 0,056266 | 1,612400 | 0,138409 | 0,484431 | 34,44 |
| | N _{max} | 0,056266 | 1,612400 | 0,138545 | 0,484909 | 34,47 |
| | \bar{N} | 0,056266 | 1,612400 | 0,138477 | 0,484670 | 34,46 |

Tablica 19. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 48 sati i sušenog na 60 °C (razrjeđenje 2 g sladovine i 12 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | N _{min} | 1,05 | 1,002266 | 112,13 | 1,058 |
| | N _{max} | 1,05 | 1,002270 | 116,94 | 1,103 |
| | \bar{N} | 1,05 | 1,002268 | 114,535 | 1,080 |

Tablica 20. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijana 48 sati i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 0,10 mL sladovine i 5,90 mL vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N _{min} | 0,064496 | 1,612400 | 0,186950 | 0,654179 | 40,57 |
| | N _{max} | 0,064496 | 1,612400 | 0,187003 | 0,654510 | 40,59 |
| | \bar{N} | 0,064496 | 1,612400 | 0,186977 | 0,654345 | 40,58 |
| 80 | N _{min} | 0,056266 | 1,406650 | 0,145723 | 0,510030 | 36,26 |
| | N _{max} | 0,056266 | 1,406650 | 0,146279 | 0,511976 | 36,40 |
| | \bar{N} | 0,056266 | 1,406650 | 0,146001 | 0,511003 | 36,33 |

Tablica 21. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 48 sati i sušenog na 60 °C (razrjeđenje 4 g sladovine i 12 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | N _{min} | 2,1 | 1,005742 | 131,66 | 1,245 |
| | N _{max} | 2,1 | 1,005745 | 134,59 | 1,272 |
| | \bar{N} | 2,1 | 1,005744 | 133,125 | 1,259 |

Tablica 22. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijana 48 sati i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 0,10 mL sladovine i 5,90 mL vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N_{\min} | 0,064496 | 1,612400 | 0,182973 | 0,640407 | 39,72 |
| | N_{\max} | 0,064496 | 1,612400 | 0,183236 | 0,641325 | 39,77 |
| | \bar{N} | 0,064496 | 1,612400 | 0,183105 | 0,640866 | 39,75 |
| 80 | N_{\min} | 0,056266 | 1,406650 | 0,135406 | 0,473920 | 33,69 |
| | N_{\max} | 0,056266 | 1,406650 | 0,139868 | 0,489536 | 34,80 |
| | \bar{N} | 0,056266 | 1,406650 | 0,137637 | 0,481728 | 34,25 |

Tablica 23. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 48 sati i sušenog na 60 °C (razrjeđenje 6 g sladovine i 12 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|------------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | N_{\min} | 3,15 | 1,009611 | 153,94 | 1,460 |
| | N_{\max} | 3,15 | 1,00962 | 163,06 | 1,546 |
| | \bar{N} | 3,15 | 1,009616 | 158,5 | 1,503 |

Tablica 24. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 48 sati i sušenog na 60 °C (razrjeđenje 8 g sladovine i 12 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|-----------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | Nmin | 4,2 | 1,013166 | 174,84 | 1,663 |
| | Nmax | 4,2 | 1,01317 | 190,32 | 1,810 |
| | \bar{N} | 4,2 | 1,013168 | 182,58 | 1,737 |

Tablica 25. Udio suhe tvari, gustoća, vrijeme protoka i viskoznost sladovine dobivene iz zrna heljde (Pyra), klijanog 48 sati i sušenog na 60 °C (razrjeđenje 10 g sladovine i 12 g vode)

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (%) | Gustoća (g/cm ³) | Vrijeme protoka (s) | Viskoznost (Cp) |
|--------------------|-----------|---------------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| 60 | Nmin | 5,25 | 1,017225 | 224,92 | 2,147 |
| | Nmax | 5,25 | 1,017230 | 232,14 | 2,216 |
| | \bar{N} | 5,25 | 1,017228 | 228,53 | 2,181 |

Tablica 26. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijano 72 sati i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 0,10 mL sladovine i 5,90 mL vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N_{\min} | 0,071133 | 1,778325 | 0,244768 | 0,856687 | 48,17 |
| | N_{\max} | 0,071133 | 1,778325 | 0,245345 | 0,858707 | 48,29 |
| | \bar{N} | 0,071133 | 1,778325 | 0,245057 | 0,857697 | 48,23 |
| 80 | N_{\min} | 0,059816 | 1,495400 | 0,200235 | 0,700821 | 46,87 |
| | N_{\max} | 0,059816 | 1,495400 | 0,201011 | 0,703539 | 47,05 |
| | \bar{N} | 0,059816 | 1,495400 | 0,200623 | 0,702180 | 46,96 |

Tablica 27. Sadržaj suhe tvari i reducirajućih šećera u sladovini dobivenoj iz zrna heljde (Pyra) koje je klijano 72 sati i sušeno na 60 ili 80°C (razrjeđenje 0,10 mL sladovine i 5,90 mL vode).

| Temp. sušenja (°C) | | Udio suhe tvari (mg/mL) | Masa suhe tvari (mg) | Konc. glukoze (mg/mL) | Masa glukoze (mg) | D.E (540) |
|--------------------|------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| | | | | | | (%) |
| 60 | N_{\min} | 0,071133 | 1,778325 | 0,244768 | 0,856687 | 48,17 |
| | N_{\max} | 0,071133 | 1,778325 | 0,245345 | 0,858707 | 48,29 |
| | \bar{N} | 0,071133 | 1,778325 | 0,245057 | 0,857697 | 48,23 |
| 80 | N_{\min} | 0,059816 | 1,495400 | 0,200235 | 0,700821 | 46,87 |
| | N_{\max} | 0,059816 | 1,495400 | 0,201011 | 0,703539 | 47,05 |
| | | 0,059816 | 1,495400 | 0,200623 | 0,702180 | 46,96 |

5. RASPRAVA

Heljda je biljka koja ne pripada žitaricama, ali njezine sjemenke sadržavaju škrob i nalikuju sjemenkama žitarica pa se može obrađivati i kao žitarice. Sjemenke heljde bogate su nutritivno vrijednim tvarima. Najviše sadrže ugljikohidrate oko (73%), proteine (11,7%) i i biljnih ulja (2,4%). Sjemenke heljde su i lako probavljive, ali bez obzira na njihova dobra svojstva, one nisu dovoljno iskorištene u prehrani ljudi. Pošto zrno heljde ne sadrži gluten, protein svojstven za žitarice, ono može biti alternativna sirovina za dobivanje bezglutenskog piva. Ukoliko se usporedi zrno heljde s ječmom, može se vidjeti da imaju približno sličan kemijski sastav. Zrno ječma je osnovna sirovina za dobivanje slada i postupak je dobro poznat i razvijen. Međutim, dobivanje slada iz zrna heljde nije u potpunosti poznato i potrebno ga je razviti i istražiti svojstva dobivene sladovine.

Ovim radom istraženo je vrijeme klijanja i sušenja heljde sorta Pyra i fizikalno-kemijska svojstva sladovine dobivene po kongresnoj metodi.

Bez obzira na vrijeme trajanja postupka klijanja i sušenja dobivena sladovina je imala pH-vrijednost od 6,1 do 6,3. Tek je uzorak sladovine dobiven iz heljde klijanje na 24 sata i sušene na 80°C imao niži pH oko 5,2.

Sadržaj suhe tvari u sladovini varira ovisno o dužini trajanja klijanja i postupku sušenja slada iz zrna heljde. Rezultati pokazuju da s porastom vremena klijanja i nižom temperaturom sušenja slada dobije se više suhe tvari u sladovini. Tako da se najviše suhe tvari postignuto je kod 72 sata klijanja i vremenu sušenja od 60°C (oko 6,93%). Na sličan način se ponaša i gustoća sladovine u ovisno o vremenu klijanja i temperaturi, te je za iste vrijednosti (72 sata i 60°C) postignuta najveća gustoća (1,025 g/cm³). Najveću izmjerenu viskoznost za sladovinu pokazuju vrijeme klijanja od 48 sati i sušenja 60 °C.

Vrijeme klijanja zrna heljde utjecalo je na sadržaj reducirajućih šećera. Najviše se reducirajućih šećera dobije klijanjem od 72°C. Temperatura sušenja ima utjecaj na sadržaj reducirajućih šećera u sladovini. Najviše se reducirajućih šećera dobije na nižoj temperaturi sušenja od 60°C.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu dobivenih rezultata tijekom postupka klijanja i sušenja zrna heljde sorta Pyra mogu se donjeti sljedeći zaključci:

1. Duže trajanje klijanja i niža temperatura sušenja zrna heljde dobije se više suhe tvari u sladovini i veća gustoća sladovine.
2. Najveću izmjerenu viskoznost za sladovinu pokazuju vrijeme klijanja od 48 sati i sušenja 60 °C.
3. Najviše se reducirajućih šećera dobije klijanjem od 72°C i sušenjem na 60°C.

7. LITERATURA

1. Bell, D. J., Manners, D. J., Palmer, A., *J. Chem. Soc.* 1952, 3760.
2. Blaise P., Mauch, A., Schehl, B., Zarnkow, M., Gastl, M., Herrmann, M., Zannini, E., Arendt, E.K., (2010): Processing of a Top Fermented Beer Brewed from 100% Buckwheat Malt with Sensory and Analytical Characterisation, *Journal of the Institute of Brewing*, 16, (3), 265-274.
3. Brodersen, R., Ricketts, H. T., *J. Lab. Clin. Med.* 34, 1447 (1949).
4. Christa, K., Soral-Šmietana, M. (2008): Buckwheat Grains and Buckwheat Products – Nutritional and Prophylactic Value of their Components – a Review, *Czech J. Food Sci. Vol.*, 26 (3), 153–162.
5. Gagro M. (1997): Žitarice i zrnate mahunarke, Hrvatsko agronomsko društvo, Zagreb.
6. Izydorczyk, M.S., McMillan, T., Bazin, S., Kletke, J., Dushnicky, L., Dexter, J. (2013.): Canadian buckwheat: A unique, useful and under-utilized crop, *Canadian Journal of Plant Science*, 94, 509-524
7. Izydorczyk, M.S., McMillan, T., Bazin, S., Kletke, J., Dushnicky, L., Dexter, J. (2014): Canadian buckwheat: A unique, useful and under-utilized crop, *Can. J. Plant Sci.*, 94, 509 – 524.
8. Kunze W. (1996): Tehnologija – Brewing and malting, VLB, Berlin.
9. Marić V. (2000): Biotehnologija i sirovine, SIP, Zagreb.
10. Marić, V., Nadvornik, Z. (1995): Pivo tekuća hrana, Prehrambeno – tehnološki inženjering.
11. Marić, V. (2009.): Tehnologija piva, Veleučilište u Karlovcu.
12. Mauch, A., Schehl, B.D., Zarnkow, M., Gastl, M., Herrmann, M., Zannini, E., Arendt, E.K., Phiarais, B.P.N. (2010.): Processing of a top fermented beer brewed from 100% buckwheat malt with sensory and analytical characterisation, *Journal of the Institute of brewing*, 16, (3), 265-274.
13. Oberbeil K. (2002): Ljekovitost voća i povrća, Veble commerce, Zagreb.
14. Poljoprivredni glasnik (2014), 7 (3), Zagreb, 78-81.
15. Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K. (1986): Techniques of Chemistry, 4th ed., Vol. 2, John Wiley and Sons, New York .
16. Stanišić V., Četković B. (2008): Heljda, Biotehnički institut, Podgorica.