

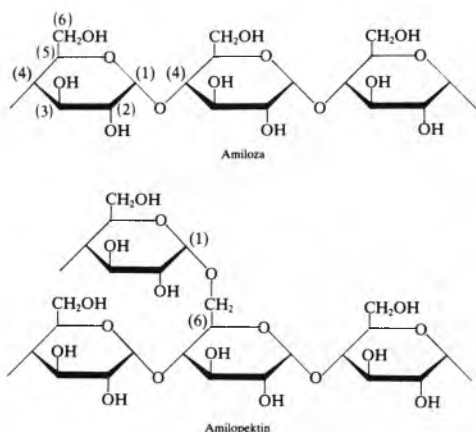
ŠKROB, ugljikohidrat, polisaharid, glavna hranjiva tvar biljnog svijeta i po količini najvažnija ljudska hrana. Škrob je krajnji proizvod asimilacije biljaka. One ga odlažu kao svoju rezervnu hranu u obliku mikroskopski sitnih zrnaca u sjemenju, korijenju, gomoljima i plodovima. Glavne su škrobne biljke žitarice (osobito kukuruz, pšenica) i krumpir.

Škrob je poznat više tisuća godina. Prvi put je, vjerojatno, izoliran iz pšeničnog brašna. Rimljani su ga zvali *amylum*.

Za potrošnju škroba i njegovu proizvodnju u prvom su redu bila važna otkrića mogućnosti njegove hidrolitičke razgradnje, katalizirane kiselinama i enzimima slada, u drugom desetljeću prošlog stoljeća. Ta činjenica i ekonomska blokada Europe za vrijeme Napoleonovih ratova koja je onemogućavala uvoz tršćanog šećera potakli su proizvodnju šećera (v. *Šećeri*) ne samo od šećerne repe nego i od škrobnih sirovina.

Sastav i struktura škroba. Škrob ima veliku molekulu masu (v. *Ugljikohidrati*). Njegove makromolekule nastaju spajanjem mnogih molekula α -D-glukopiranoza (v. *Šećeri*), uz otjecanje molekula vode.

U škrobu su glukozidne strukturne jedinice (anhidroglukoza) povezane u ravne i u razgranate lance. Komponenta škroba s ravnolančanim makromolekulama naziva se *amiloza*, a s razgranatim makromolekulama *amilopektin* (sl. 1).



Sl. 1. Kemijska struktura škroba

U amilozi su glukozidne strukturne jedinice međusobno vezane α -1,4-glukozidnim vezama, a njihov je stupanj polimerizacije 250...1000, što otprilike odgovara relativnoj molekularnoj masi od 40000...160000. Amiloza raspršena u vodi ima spiralnu strukturu, povoljnu za tvorbu kompleksa s jodom, pri čemu se pojavljuje intenzivno plava boja.

Udio amiloze u škrobu iznosi 18...28%, ovisno o porijeklu škroba. Iznimka je škrob od nekih selekcijom uzgojenih biljaka, npr. škrob od selekcijom uzgojena kukuruza, nazvana *amilo-kukuruz*, koji sadrži do 85% amiloze.

U amilopektinu, osim 1,4-glikozidnih veza ravnog lanca, na mjestima grananja nalaze se α -1,6-glukozidne i poneka α -1,3-glukozidna veza. Relativna je molekularna masa amilopektina $1 \cdot 10^7 \dots 20 \cdot 10^7$. Njegov udio u škrobu uglavnom je 72...82%, što ovisi o porijeklu škroba. Samo *voštani škrob* (od tzv. voštanog kukuruza) sadrži mnogo amilopektina, oko 99%.

Amilozna i amilopektinska komponenta škroba mogu se razdvojiti frakcioniranjem iz škroba dispergirano u koncentriranoj otopini magnezij-sulfata (industrijski postupak poznat pod nazivom *AVEBE-proces*).

SVOJSTVA ŠKROBA

Za izravnu upotrebu škroba u prvom su redu važna njegova fizikalna i fizikalnokemijska svojstva, a za njegovu preradu u derivate kemijska i biokemijska svojstva.

Fizikalna i fizikalnokemijska svojstva škroba. Škrob se u biljkama nalazi u vrlo sitnim zrnacima (granulama). Oblik i veličina granula ovise o biljkama od kojih potječu, pa se njihovo porijeklo lako identificira pod mikroskopom. Rižin

škrob ima najmanje granule (2...10 μm), a krumpirov najveće (20...150 μm). Promatranjem pod mikroskopom utvrđeno je da granule škroba dvostruko lome svjetlost.

Škrob nije topljiv ni u vodi ni u većini organskih otapala, ali bubri zagrijavanjem suspenzije u vodi. To je ireverzibilno *geliranje* (v. *Koloidika*, TE 7, str. 184; v. *Plastifikatori*, TE 10, str. 540). Tako nastaju *škrobne paste*.

Geliranjem škrob gubi dvolomnost, njegove se granule razaraju uz postepenu tvorbu (koloidne) otopine komponenta s kraćim linearnim molekulama. Pritom pojedine škrobne granule geliraju na nekoj njima svojstvenoj temperaturi, ali zbog različitosti njihovih dimenzija *temperature geliranja* svih granula nisu jednake, pa škrob gelira u nekom temperaturnom rasponu, obično širokom 8...10 °C. Taj je raspon karakterističan za pojedine vrste (tabl. 1). Ipak, temperatura se geliranja škroba najtočnije određuje onom temperaturom na kojoj se sasvim gubi njegovo svojstvo dvoloma.

Tablica 1
PODRUČJA TEMPERATURA
GELIRANJA NAJVAŽNIJIH
VRSTA ŠKROBA

Škrob	Područje geliranja °C
Kukuruzni	62...70
Krumpirov	59...68
Pšenični	53...65
Tapioka	52...64
Rižin	68...78
Visokoamilozni	67...> 100

Škrob se najviše upotrebljava u obliku gela. Gel se dobiva hlađenjem koncentriranih škrobnih pasta. Iz njih se mogu dobiti suhi proizvodi koji se nazivaju *predgelirani škrobovi*.

Geliranje škroba nije samo fizikalni proces. Na nj utječu i mnoge tvari. Tako, npr., alkalije, urea i neki amini pospješuju geliranje. Štoviše, neke od njih, npr. formamid, otapaju škrob pri sobnoj temperaturi, dok druge, npr. natrij-sulfat, usporavaju geliranje škroba, vjerojatno vezanjem vode.

Struktura se škrobnih granula može narušiti i fizikalno, npr. intenzivnim suhim mljevenjem, pa se tako dobivaju neki pripravci koji se mogu gelirati i hladnom vodom. Oni, međutim, imaju nedostataka, npr. veću osjetljivost prema enzimima.

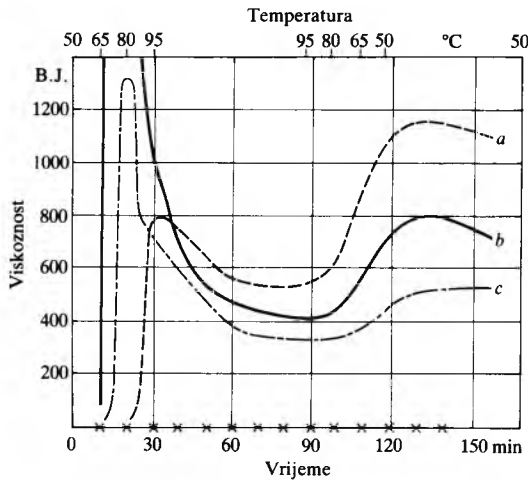
Viskoznost je najvažnije upotrebno svojstvo škrobnih pasta. Međutim, teško ju je definirati, jer su škrobne paste tiksotropne tvari.

Pod *tiksotropijom* se razumijeva specifično svojstvo nekih gelova (tiksotropnih tvari) da miješanjem prelaze reverzibilno ili ireverzibilno iz nekapljevito u kapljevito stanje. Zbog toga je svojstva uobičajeno da se viskoznost škrobnih pasta opisuje rezultatima promatranja njihova ponašanja pri miješanju i grijanju. Najviše se za to upotrebljava *amilograf* tvrtke Brabender. Metoda se temelji na automatskoj registraciji viskoznosti u tzv. *Brabenderovim jedinicama*, koje su proporcionalne otporu miješanja. Uz stalno miješanje jednolikom brzinom suspenzija se škroba u aparatu najprije ugrijava brzinom od 1,5 °C min⁻¹ na 92...95 °C, pa se na toj temperaturi održava 30 minuta i zatim se hladi jednakom brzinom. Rezultati se registriraju krivuljama (tzv. amilogramima) karakterističnim za pojedine vrste škroba i njihove partije koje se međusobno razlikuju kakvoćom (sl. 2).

U škrobnim disperzijama mogu nastati vodikove veze među susjednim molekulama amiloze. Zbog toga se škrob ireverzibilno izlučuje iz disperzija u mikrokristalima (retrogradacija) koji su netopljivi. *Retrogradacija* je štetna pojava u proizvodima na bazi škroba. Tako je, npr., starenje kruha posljedica takve retrogradacije. Takva je posljedica i *sinereza* (izdvajanje vode iz škrobnih gelova).

Kemijska i biokemijska svojstva škroba važna za njegovu industrijsku upotrebu u prvom su redu njegova velika konvertibilnost hidrolizom, oksidacijom, esterifikacijom, eterifikacijom i pirolizom.

Hidroliza škroba. Škrob je vrlo podložan hidrolizi, tj. razgradnji svojih makromolekula u reakciji s vodom, a ta se reakcija katalizira kiselinama ili enzimima. Hidroliza škroba



Sl. 2. Amilogrami jednog kukuruznog (a), jednog krumpirova (b) i jednog škroba od voštanog kukuruza (c); B. J. Brabenderove jedinice

vrlo je važna jer se njome dobiva niz vrijednih industrijskih proizvoda.

Pri hidrolizi škroba raskidaju se veze između pojedinih njegovih glukozičnih strukturalnih jedinica uz primanje molekula vode, tj. teče reakcija suprotna sintezi. Ako je ta reakcija samo djelomična, nepotpuna, reakcijski će proizvod sadržavati mnoštvo različitih fragmenata, uglavnom u obliku monosaharida, disaharida i oligosaharida (glukoza, maltoza, maltotriosa, panoza, maltotetraoza itd.). Ako je, međutim, razgradnja škroba hidrolizom potpuna (totalna hidroliza), krajnji je proizvod samo glukoza.

Hidroliza katalizirana kiselinama (sulfatnom, kloridnom ili fosfatnom) uglavnom je djelomična hidroliza. Vrlo blagom kiselinskom hidrolizom dobivaju se neki od pripravaka koji služe za proizvodnju niskoviskoznih škrobnih pasta, koje se ubrajaju u skupinu proizvoda poznatih pod nazivom rijetkoku-hajući škrobovi. Nešto intenzivnijom kiselinskom hidrolizom škroba proizvode se različiti glukočni sirupi, važni za prehrambenu industriju. Totalna hidroliza škroba samo se iznimno provodi kiselinskom hidrolizom.

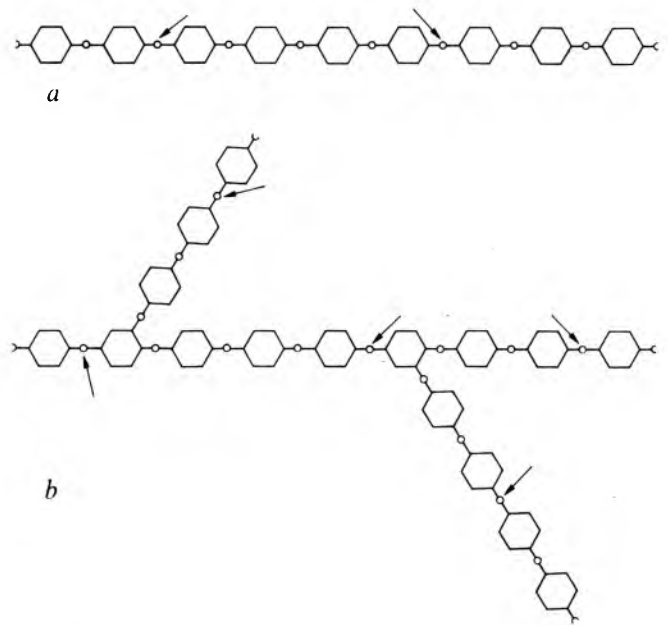
Kiselinska hidroliza škroba popraćena je i štetnim sporednim reakcijama, osobito ireverzibilnom dehidracijom glukoze, reverzibilnom sintezom različitih saharida i tvorbom obojenih tvari koje kompliciraju dalji postupak i smanjuju iscrpak glavnog proizvoda.

Proizvodi ireverzibilne dehidracije glukoze u prvom su redu 5-hidroksimetilfurfural te levulinska i mravlja kiselina koje nastaju raspadom toga spoja. Reverzibilnom sintezom saharida pretežno nastaju disaharidi, poglavito izomaltoza i genciobioza, ali i nešto oligosaharida. Obojeni sporedni proizvodi hidrolize škroba nastaju složenim reakcijama između redukativnih šećera i amino-spojeva (Maillardova reakcija).

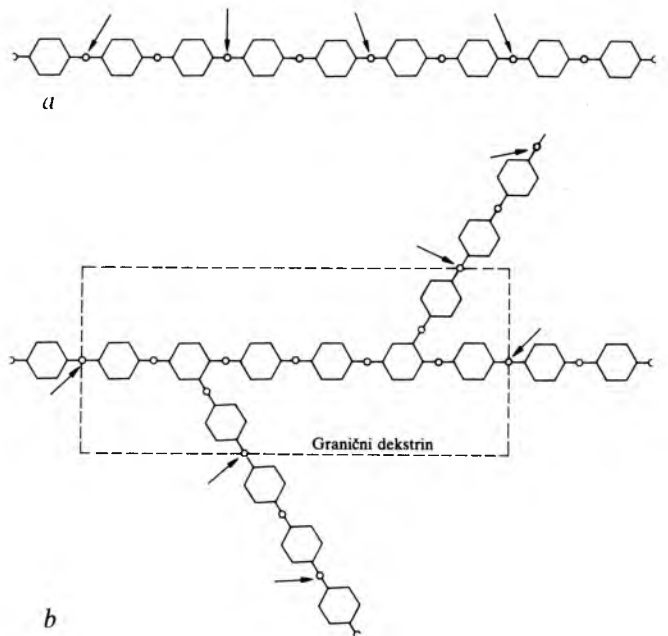
Enzimna hidroliza škroba. Enzimi koji kataliziraju hidrolizu škroba nazivaju se *amilaze* (v. *Enzimi*, TE 5, str. 343). Amilaze se nalaze u stanicama i sekretima životinja te u stanicama većine biljaka i mikroorganizama, iz kojih se najviše i dobivaju. Najvažnije su od njih α -amilaza, β -amilaza i glukoamilaza, koje se razlikuju po načinu djelovanja.

α -amilaza katalizira hidrolizu škroba na α -1,4-glukozičnim vezama njegovih makromolekula. Time se te makromolekule razgrađuju u manje, s α -konfiguracijom na redukativnom kraju, a mogu nastati i oligosaharidi s α -1,6-vezama, kao što su izomaltoza i panoza (sl. 3). Za taj je proces karakteristično brzo smanjenje viskoznosti suspenzije škroba i vrlo spora proizvodnja redukativnih šećera.

Osnovno je obilježje hidrolize škroba katalizirane β -amilazom (sl. 4) postupno otepljivanje maltoznih jedinica od redukativnih krajeva amiloze i amilopektina. Tada je hidroliza amiloze skoro potpuna, ali je hidroliza amilopektina nepotpuna, jer β -amilaza ne može katalizirati hidrolizu α -1,6-glukozične veze. Zbog toga se hidroliza amilopektina zaustavlja na



Sl. 3. Shema mjesta (\rightarrow) katalize reakcije u enzimnoj hidrolizi škroba α -amilazom: a u molekulama amiloze, b u molekulama amilopektina



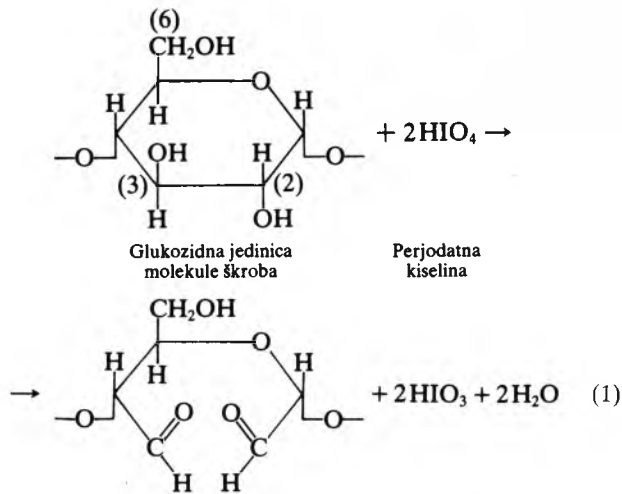
Sl. 4. Shema mjesta (\rightarrow) katalize reakcije u enzimnoj hidrolizi škroba β -amilazom: a u molekulama amiloze, b u molekulama amilopektina

mjestima grananja njegovih čestica, pa uz maltozu nastaje i tzv. *granični dekstrin* (β -dekstrin velike molekularne mase).

Čista β -amilaza je skupa za industrijsku enzimnu hidrolizu škroba. Međutim, smjese α -amilaze i β -amilaze koje se dobivaju iz biljnih sirovina prilično su jeftine, pa služe u industriji vrenja i u pekarstvu za pretvorbu škroba u šećere koji se mogu fermentirati.

Glukoamilaza katalizira hidrolizu i jedne i druge komponente škroba postupnim izravnim odvajanjem molekula glukoze s nereduktivnih krajeva čestica. Pritom se, iako mnogo sporije (~30 puta) nego α -1,4-glukozične veze, hidroliziraju i α -1,6-glukozične veze na mjestima grananja čestica amilopektina.

Oksidacija škroba. Za oksidaciju škroba najviše se upotrebljavaju perjodna kiselina i alkalijski hipokloriti. Oksidacijom se perjodnom kiselinom raskidaju veze među atomima ugljika na položajima 2 i 3, uz tvorbu aldehidnih skupina na njima:

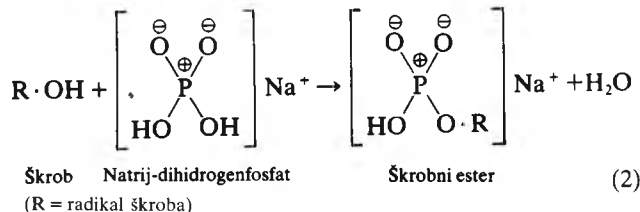


Proizvod se toga procesa naziva *škrob-dialdehid*.

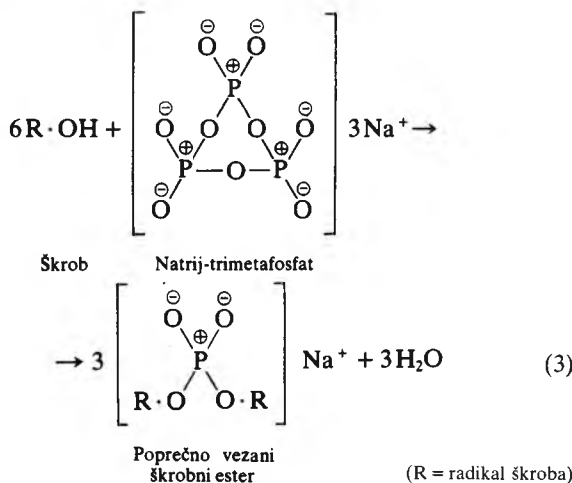
Oksidacijom škroba alkalijskim hipokloritima, pri temperaturama nižim od temperature geliranja, aldehidne se skupine stvaraju na ugljikovim atomima na položaju 6 u prstenu anhidroglukoze, ali bez kidanja veza. Aldehidne skupine u proizvodima oksidacije škroba mogu se dalje oksidirati tvoreći karboksilne skupine.

Esterifikacija i eterifikacija škroba. Hidroksilne skupine glukozidnih strukturalnih jedinica u molekulama škroba mogu se esterificirati (v. *Esteri*, TE 5, str. 352) i eterificirati (v. *Eteri*, TE 5, str. 356). Škrob ima prosječno po jednu primarnu i po dvije sekundarne hidroksi-skupine (alkoholne skupine; v. *Alkoholi*, TE 1, str. 213) po glukoznoj strukturalnoj jedinici. Već prema tome koliko tih skupina reagira, nastaju škrobni monoestri, diestri ili triestri, odnosno monoeteri, dieteri ili trieteri.

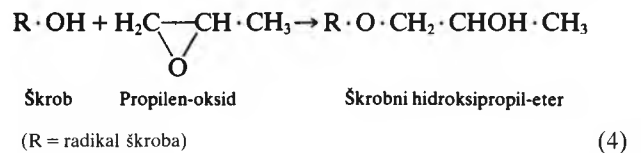
Esterifikacija je škroba moguća i organskim i anorganskim kiselinama, njihovim kiselim solima, anhidridima i kloridima. Reakcijama s nekim od tih spojeva mogu se dobiti i tzv. *poprečno vezani škrobovi*, tj. pripravci koji sadrže molekule nastale reakcijama između po jedne molekule tih spojeva i po dvije ili više čestica škroba. Tako se monoestri fosfatne kiseline mogu dobiti reakcijama s natrij-ortofosfatom, što se, uzevši R za radikal škroba, može prikazati shemom:



a poprečno vezani fosfatni diestri reakcijama, npr. s natrij-trimetafosfatom:

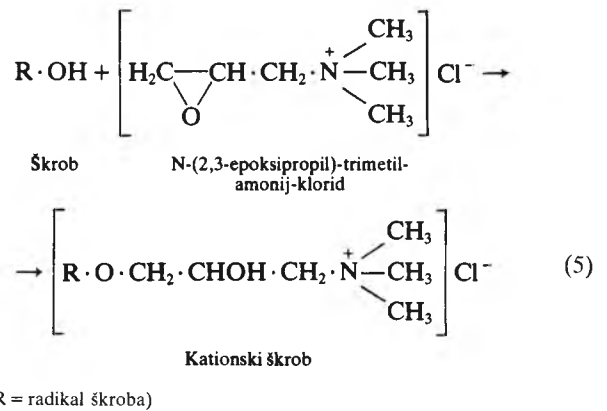


Od reakcija eterifikacije škroba najvažnije su njegove reakcije s epoksidima (v. *Epoksidi*, TE 5, str. 345), pri čemu nastaju hidroksialkil-eteri škroba i njima srodni derivati. Tako se reakcijama s propilen-oksikom dobiva škrobni hidroksipropil-eter:



koji se u industrijskoj proizvodnji škroba skraćeno naziva *hidroksipropilni škrob*.

Među ostalim eterskim derivatima škroba najvažniji su tzv. *kationski škrobovi*, u kojima je škrob eterski vezan u kationu neke soli, npr. u amonij-kloridu:



Piroliza škroba. Pri višim temperaturama škrob se razgrađuje u *piredekstrine*. Ta je razgradnja ne samo termička već i hidrolitička, jer zbog prisutnosti hidratacijske vode u sustavu nastupa katalitičko djelovanje kiseline, koja se radi toga i dodaje. Već prema uvjetima vođenja tih procesa, dobivaju se različiti piredekstrini. Ponekad se piroliza škroba katalizira i alkalijama.

PROIZVODNJA ŠKROBA

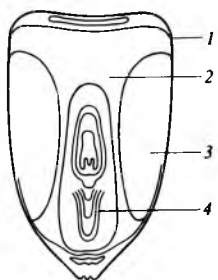
Premda su procesi proizvodnje škroba u osnovi samo nizovi jednostavnih separacijskih operacija, oni se međusobno prilično razlikuju jer ovise o vrsti sirovine. Kao sirovine za proizvodnju škroba najviše se upotrebljavaju kukuruz i krumpir (tabl. 2).

Tablica 2
UDIO POJEDINIH SIROVINA U
SVJETSKOJ PROIZVODNJI
ŠKROBA

Sirovina	Udio %
Kukuruzno zrno	65
Krumpirov gomolj	25
Pšenično zrno	5
Maniokin gomolj	4
Rižino zrno	1

Proizvodnja kukuruznog škroba u prvom redu ovisi o sastavu i strukturi kukuruznog zrna (sl. 5). Ono obično sadrži ~70% škroba i 15...20% vode. Ostatak su bjelančevine, ulje, vlaknate i mineralne tvari, te sastojci topljivi u vodi.

Kukuruzni škrob je koncentriran u endospermu njegova zrna. Taj se endosperm razmjerno lako odvaja od ostalih dijelova zrna. Sastoji se od vanjskoga, brašnatog i unutrašnjeg, rožnatog dijela. Brašnati endosperm kukuruznog zrna omata jezgru rožnatog endosperma. U brašnatom endospermu škrob ima velike, okrugle granule i sadrži vrlo malo drugih tvari, a u rožnatom su granule male, dispergirane i čvrsto uklopljene u matricu od glutena koji je netopljiv u vodi (v.



Sl. 5. Shema građe kukuruznog zrna u uzdužnom presjeku. 1 opna, 2 rožnati endosperm, 3 brašnasti endosperm, 4 klica

Bjelančevine, TE 2, str. 57), pa je njegovo izdvajanje iz te matrice glavni problem u proizvodnji kukuruznog škroba. Najuspješnije se izdvaja prethodnim bubenjem čitava zrna vodom slabo zakiseljenom sumpor(IV)-oksidom.

U kukuruznoj klici (v. *Masti i ulja*, TE 7, str. 672) koncentriran je najveći dio ulja i skoro sva količina bjelančevina. Osnova je za izdvajanje klica (tzv. *mokro isključavanje*) njihova mala gustoća u usporedbi s ostalim sastojcima zrna.

I opna se kukuruznog zrna razmjerno lako odvaja, jer je vlaknate strukture, netopljiva i vrlo tvrda (sastoji se od celuloze i pentozana). Za njezino je odvajanje najprikladnije mokro prosijavanje u daljim fazama procesa.

Dakako, za ekonomičnost proizvodnje kukuruznog škroba nužno je postići ne samo dovoljno velik iscrpак nego još i dovoljno iskoristiti sve sporedne proizvode. Zbog toga je industrijska proizvodnja škroba (sl. 6) obično spregnuta s proizvodnjom ulja, proteinske krme i glutenskog brašna. Ekonomičnost se te proizvodnje još povećava istodobnom proizvodnjom pirodekstrina, dekstroznih sirupa i dekstroze.

Za proizvodnju škroba kukuruzno se zrno najprije očisti aspiracijom (v. *Žitarice, preradba*) od zemlje, prašine, kamenčića i biljnih otpadaka, a od komadića željeza magnetnim čistilicama. Bubri se 30...50 sati na 50 °C vodom zakiseljenom sumpor(IV)-oksidom do pH 3...4. Za pranje se upotrebljava povratna voda iz procesa. Voda ulazi u proces samo u operacijama pranja već izdvojenog škroba, a dalje se vodi u protustruji s procesnim materijalom u svim procesnim operacijama.

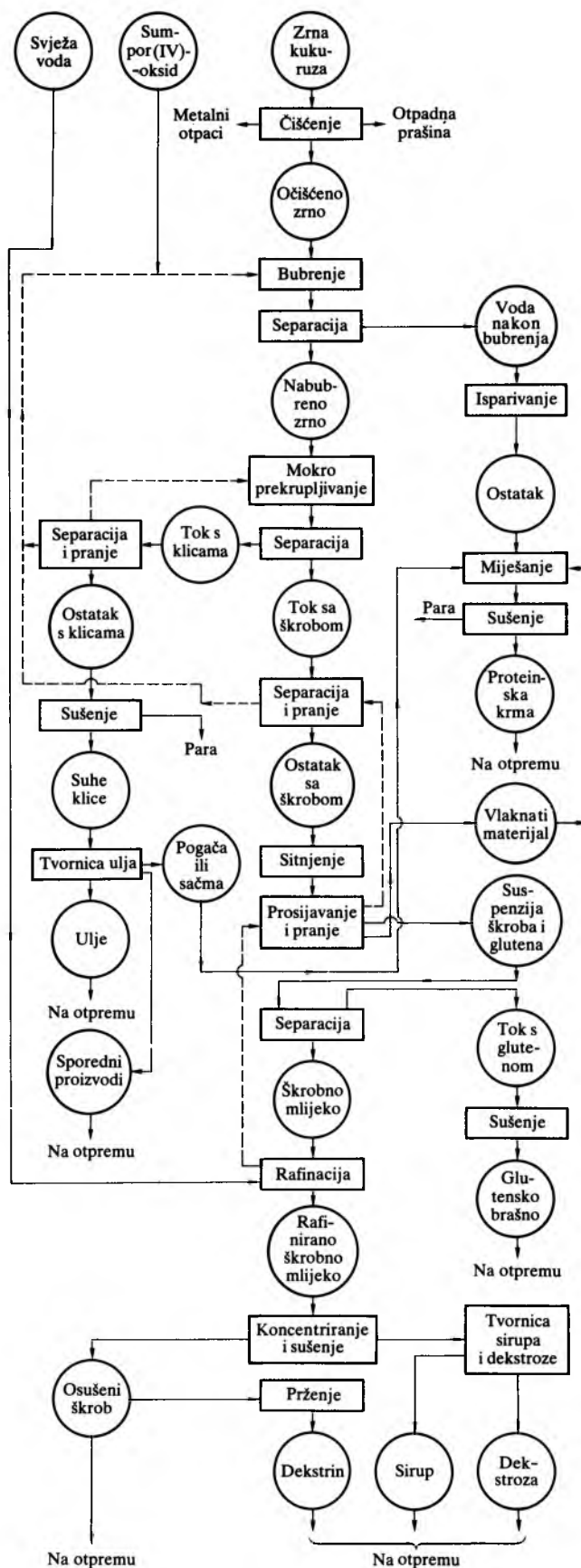
Uloga je sulfidne (sumporaste) kiseline što nastaje otapanjem sumpor(IV)-oksida u vodi za bubenje ne samo da pomogne bubenju proteinske matrice rožnatog endosperma nego i da priječi bakterijsku fermentaciju materijala u preradbi. Za vrijeme bubenja udio vode u zrnu poraste do ~45%. Istodobno se iz zrna otapaju u vodi topljive bjelančevine i vitamini grupe B.

Vodena otopina nakon bubenja (lug) odvaja se od nabubrenog zrna i koncentrira isparivanjem. Koncentrat se može upotrijebiti kao supstrat u proizvodnji antibiotika (v. *Antibiotici*, TE 1, str. 305) ili za proizvodnju proteinske krme zajedno s pogačom, odnosno sačmom (v. *Masti i ulja*, TE 7, str. 679...684) od proizvodnje ulja iz klica i vlaknatom tvari od izdvojene opne zrna.

Nabubreno se kukuruzno zrno grubo melje s vodom koja preostaje nakon izdvajanja klica. To mljevenje, poznato kao *prekrupljivanje* (v. *Žitarice, preradba*) najosjetljivija je operacija proizvodnje škroba, jer se mora paziti da se klice što manje oštete, kako iz njih ne bi isteklo previše ulja. To ne bi bio samo prevelik gubitak vrlo vrijedna sporednog proizvoda nego bi još i gluten apsorbirao ulje, što bi umanjilo kakvoću glutenskog brašna.

Iz tako dobivene *prekrupe* klice se izdvajaju hidrociklonima, tzv. *mokrim isključavanjem*. Iz hidrociklona klice se odvođe s gornjim tokom. Operacija se završava separiranjem i ispiranjem klica. Nakon toga klice se suše i otpremaju na dalju preradbu u ulje i pogače ili sačmu (već prema tome da li se ulje dobiva isprešavanjem ili luženjem).

Donji je tok nakon isključavanja suspenzija čestica ostalih dijelova zrna. Iz nje se izdvaja čvrsta tvar, pa se, i dalje mokra, na sitno melje. Proizvod se sastoji od paste škrobnih granula, glutena i vlaknatog materijala opne. Iz te se smjese najprije prosijavanjem izdvaja vlaknata tvar kao osjev, uz ispiranje na sitima od metala ili poliamida.



Sl. 6. Shema proizvodnje i preradbe kukuruznog škroba u jednom velikom industrijskom poduzeću

Taj se osjev dodaje pogači (odnosno sačmi). Smjesa koja se dobiva od pogača (sačme), vlaknate tvari zrna i suhe tvari

iz luga nakon bubrenja vrijedna je proteinska krma (sadrži ~21% proteina).

Prosjev nakon odvajanja vlaknate tvari suspenzija je škroba i glutena. Ona se razdvaja na glutensku i škrobnu frakciju centrifugalnim separatorima. Teže se granule škroba izdvajaju perifernim, a čestice glutena središnjim tokom.

Glutenska se frakcija zatim suši. Time se dobiva glutensko brašno kao vrijedan proteinski koncentrat (sadrži ~60% proteina), a služi za krma.

Periferni tok (tzv. *škrobno mlijeko*) dalje se čisti od glutena kroz sustav hidrociklona (tzv. multicikloni) u protustruji s vodom. To se naziva *rafinacija škroba*. Rafinacijom se smanjuje udio proteina u škrobu, pa konačni proizvod sadrži samo 0,3...0,4% proteina.

Rafinirano se škrobno mlijeko koncentrira centrifugiranjem ili filtriranjem. Time se najprije dobiva koncentrat sa 35...39% suhe tvari. On se može dalje izravno prerađivati hidrolizom ili drugim procesima. Iz njega se, također izravno, dobiva škrob sušenjem. Škrob se suši raspršivanjem u struji vrućeg zraka dok se udio vode ne smanji na 10...12%.

Od prerađenog kukuruznog zrna iscrpak je škroba 64...67% ako se na to utroši sve škrobno mlijeko. Uz to se dobiva još 3,5...4% ulja i 27...30% ostalih proizvoda.

Proizvodnja krumpirova škroba ovisi o sastavu sirovine. Sastav krumpirova gomolja mijenja se u širokim granicama (tabl. 3), pa je potrebno udio škroba odrediti bar približno, ali jednostavno i brzo. To se radi tako da se vaganjem neke količine krumpira, obično mase od 5 kg, određuje razlika između težine u vodi (tzv. *imerzijska težina*) i težine u zraku, a ona ovisi o udjelu škroba u krumpiru. Pritom imerzijskoj težini od 400...500 g, za masu od 5 kg, odgovara udio škroba od 15...20%.

Tablica 3
SASTAV KRUMPIROVA GOMOLJA

Sastojci	Prosječni udio %	Granični udio %
Škrob	19	8...30
Voda	75	63...87
Proteini	2	0,7...4,7
Sirova vlakna	1,6	
Topljiviji ugljikohidrati	1,1	
Masti	0,15	
Pepeo nakon spaljivanja	1,2	0,15...2

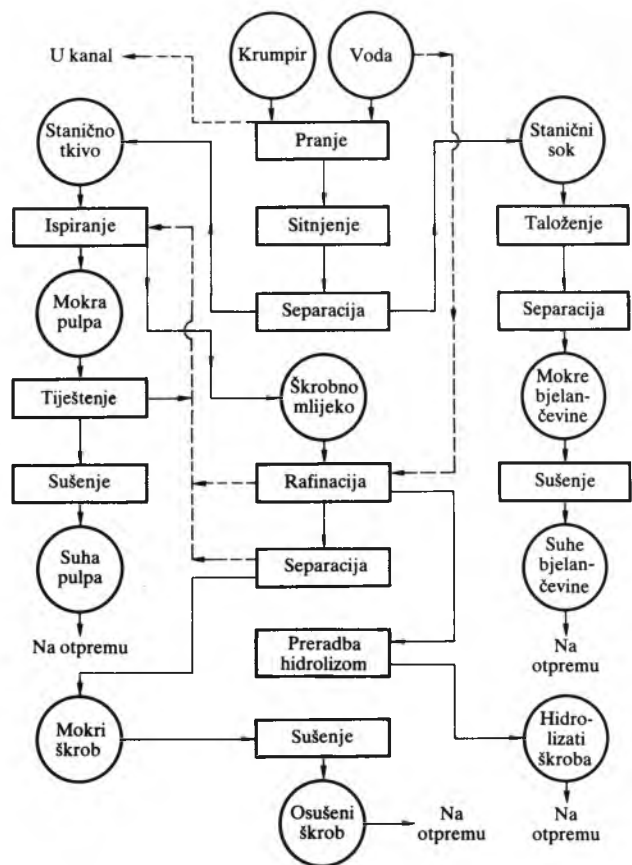
Za proizvodnju škroba (sl. 7) gomolji se krumpira najprije peru i sitne. Tim se sitnjenjem moraju razoriti stanične stijenke, jer se samo tako može škrob djelotvorno izdvajati iz staničnog tkiva ispiranjem vodom. Za to se upotrebljavaju specijalni strojevi za sitnjenje struganjem, tzv. *ribalice*. Izribana masa razdvaja se u stanični sok, u kojem su koncentrirani proteinski sastojci, i u stanično tkivo, u kojem je koncentriran škrob.

Iz krumpirova staničnog soka bjelančevine se mogu izdvojiti toplinskom koagulacijom i zatim separacijom iz suspenzije. Tako dobivene bjelančevine suše se, pa služe za proizvodnju krme. Alternativno, ultrafiltracijom se (v. *Membrane*, TE 8, str. 382; v. *Ultrafiltracija*) iz staničnog krumpirova soka mogu dobiti proteinski koncentri.

Škrob se iz staničnog tkiva gomolja krumpira ispire u centrifugalnim separatorima. Time se dobiva škrobno mlijeko i ostatak tkiva, tzv. *pulpa*.

Pulpa se izravno upotrebljava kao krma ili se iz nje istiješti glavnina ostatka vode, pa se zatim suši.

I u proizvodnji krumpirova škroba škrobno se mlijeko najprije rafinira u protustruji vode u baterijama hidrociklona. Nakon toga se koncentrira centrifugalnim separatorima ili vakuumskim filtrima. Slično kao i u proizvodnji kukuruznog škroba, ekonomičnije je i proizvodnju krumpirova škroba spregnuti s proizvodnjom njegovih derivata suspenzijskim procesima iz koncentriranog rafinirana škrobnog mlijeka. Iz ostatka koncentrata škrob se dobiva sušenjem, najviše raspršivanjem u protustruji vrućeg zraka. Suši se do udjela vode od 18...20%.



Sl. 7. Shema proizvodnje i preradbe krumpirova škroba u jednom velikom industrijskom poduzeću

ŠKROBNI DERIVATI

Svojstva izvornoga, nepromijenjena škroba, onakva kakav se dobiva od prirodnih sirovina (*nativni škrob*), mogu se fizikalnim i kemijskim djelovanjem mijenjati u širokim granicama. U praksi se proizvodi takve preradbe nazivaju *škrobnim derivatima*. Veliku njihovu skupinu čine tzv. *modificirani škrobovi*. Međutim, taj naziv nije sasvim jednoznačan, jer se njime ponekad označuju samo oni škrobnim derivati u kojima je škrob neznatno promijenjen i poboljšan, a zadržali su zrnatu strukturu nativnog škroba pa imaju istu primjenu kao i nativni škrob, a ponekad i neki koji više nemaju takvu strukturu.

Među najvažnije se skupine škrobnih derivata ubrajaju oni kojima je stanje uglavnom samo fizikalno promijenjeno s obzirom na nativni škrob (predgelirani škrobovi), zatim škrobovi podvrgnuti samo blagoj i ograničenoj kemijskoj razgradnji (tzv. rijetkokuhajuć škrobovi), škrobovi podvrgnuti jačoj hidrolitičkoj razgradnji (glukoza i drugi sirupi, glukoza) i pirolitičkoj razgradnji (piredekstrini) te supstituirani škrobovi (škrobni esteri i eteri).

Unutar većine navedenih skupina škrobnih se derivati mogu dalje klasificirati prema stupnju prerađenosti s obzirom na izvorni škrob. Za karakterizaciju stupnja prerađenosti škrobnih hidrolizata prikladan je tzv. *glukoza ekvivalent* (DE, prema engleskom *Dextrose Equivalent*). On se definira udjelom reducirajućih šećera računanim kao čista, slobodna glukoza u suhoj tvari derivata. Dakako, što je glukoza ekvivalent derivata veći, to je razgradnja škroba hidrolizom bila intenzivnija.

Analogno značenje za većinu ostalih derivata škroba ima tzv. *stupanj supstitucije* (DS, prema engleskom *Degree of Substitution*). To je prosječni broj supstituentnih skupina što se u derivatima nalaze na mjestu prvobitnih hidroksi-skupina u glukozidnoj strukturalnoj jedinici škroba od kojeg su ti derivati dobiveni. Maksimalni je stupanj supstitucije

$DS_{max} = 3$. Industrijski najvažniji od tih derivata škroba imaju nizak stupanj supstitucije. Obično im je $DS < 0,1$, jer je dovoljan već mali broj supstituentnih skupina (približno po jedna na 25 glukozidnih jedinica) da se promijene s obzirom na nativni škrob mnoga koloidna svojstva derivata u vodenoj disperziji.

Većina se škrobnih derivata proizvodi razmjerno jednostavnim procesima. Složeniji su oni procesi koji se osnivaju na hidrolizi škroba.

Dobivanje predgeliranih škrobova iz suhoga nativnog škroba zahtijeva najprije njegovo pastiranje (pretvaranje u pastu) vodom. Ta se pasta zatim najčešće gelira kuhanjem i suši u sušionicama na vrućim valjcima (v. *Sušenje*). Alternativno se na valjcima istodobno i gelira i suši. Osušena se naslaga skida s valjaka strugačima, pa se dalje sitni i prosijava da se dobije prosjev čestica željenih dimenzija.

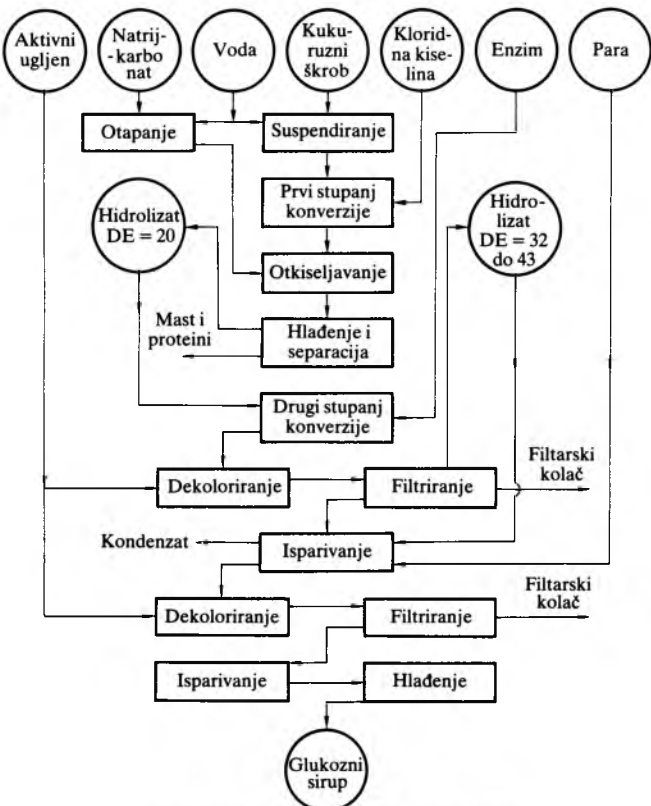
Dobivanje škrobnih hidrolizata. Škrobni se hidrolizati dobivaju različitim postupcima, što ovisi o potrebnom stupnju razgradnje nativnog škroba.

Škrobni hidrolizati niskog stupnja razgradnje (tzv. *rijetkokuhaajući škrobovi*) dobivaju se blagom hidrolizom pomoću kiseline. Suspenzija škroba podvrgava se djelovanju razrijeđene kiseline u trajanju od nekoliko sati (udio kiseline 0,5...3%), a zatim se odjeljuje iz suspenzije, pere i suši.

Hidroliza katalizirana samo kiselinama primjenjuje se i u proizvodnji škrobnih hidrolizata nešto višeg stupnja razgradnje, tj. *glukoznih sirupa (škrobnih sirupa)* kojima je glukozni ekvivalent 20...68, a obično 35...42. Tada se hidroliza vodi pri višim temperaturama i pod tlakom. Sirupima koji se dobivaju tim procesima glavni su sastojci monosaharidi (glukoza), disaharidi (maltoza i izomaltoza), trisaharidi (maltotrioza) i viši oligosaharidi.

Kuhanjem škroba s razrijeđenim kiselinama dobiva se i *dekstrin*, proizvod djelomične razgradnje škroba. Iz otopine se dekstrin taloži dodatkom alkohola, u kojem je netopljiv, a zatim se odvaja filtracijom i suši. Na tržište dolazi većinom kao higroskopan prah, topljiv u hladnoj vodi.

Suvremeni se postupci hidrolize škroba osnivaju na dvostupanjskoj kombiniranoj katalizi, i to ili najprije kiselinama i zatim smjesom enzima, ili pak prvo jednom, pa onda



Sl. 8. Shema proizvodnje glukoznog sirupa

drugom vrstom enzima. Postoje i trostupanjski postupci hidrolize škroba, najprije kiselinama, pa jednom, a zatim drugom vrstom enzima.

U prvom stupnju dvostupanjskog procesa proizvodnje glukoznih sirupa iz kukuruznog škroba (sl. 8) hidroliza se katalizira kloridnom kiselinom. Zakiseljuje se do $pH = 1,8$, a operacija se vodi pod povišenim tlakom i na $160^{\circ}C$. Taj se stupanj prekida neutraliziranjem otopinom natrij-karbonata do $pH = 5$. Smjesa se zatim hladi na temperaturu primjerenu zahtjevima dalje hidrolize, odmašćuje se i uklanjaju proteini.

Time dobiveni očišćeni međuproizvod podvrgava se zatim daljoj hidrolizi amilolitičkim enzimima (onima koji mogu razgraditi škrobne makromolekule). Već prema upotrijebljenom enzimu i stupnju hidrolize, time se mogu dobiti različiti proizvodi (v. *Kemijska i biokemijska svojstva škroba* u ovom članku). Tako se, npr., *maltodekstrin* dobiva kiselinskom hidrolizom do glukoznog ekvivalenta $DE = 3$, zatim se enzimom dalje hidrolizira do vrijednosti od najviše 18...20, a konačni se proizvod suši raspršivanjem u struji vrućeg zraka.

Za proizvodnju *glukoznih sirupa (škrobnih sirupa)* glukozni ekvivalent međuproizvoda nakon kiselinske hidrolize mora biti već ~20, a enzimskom se hidrolizom dobiva sirup, obično s $DE = 42$. On je obojen proizvodima sporednih reakcija, pa se čisti dekoloriranjem adsorpcijom na aktivnom ugljenu ili pomoću ionskih izmjenjivača. Nakon toga se koncentrira u dva stupnja isparivanjem, uz ponovno dekoloriranje između ta dva stupnja. Običava se proizvoditi glukozni sirup s 82...84% suhe tvari.

Za proizvodnju škrobnih hidrolizata s mnogo višim glukoznim ekvivalentom (tzv. *tekuća glukoza, škrobni šećer*) te za proizvodnju kristalizirane glukoze hidroliza mora biti vrlo intenzivna. Glavni dio tog učinka treba postići u drugom, enzimskom stupnju hidrolize primjenom vrlo aktivnog enzima. Tako jaku sposobnost hidrolitičke razgradnje škroba ima gluoamilaza, koja razgrađuje molekule škroba u molekule glukoze. Za proizvodnju *kristalizirane glukoze* razgradnja hidrolizom mora biti tolika da glukozni ekvivalent konačnog hidrolizata bude 95...98.

Jednokratnim isparivanjem konačni se hidrolizat koncentrira do udjela suhe tvari od 75%, a zatim se ohladi i prepušta kristalizaciji. Za izlučivanje kristala iz tog koncentrata potrebno je nekoliko dana. Nakon toga se kristali odvajaju od matičnog sirupa centrifugiranjem, a dalji je postupak sličan onome pri proizvodnji saharoze (v. *Šećeri*), dok se ne dobiju oprani glavni proizvod (rafinat) i otpadni sirup. Rafinat u kojemu je kristalizirana D-glukoza suši se do udjela vode od 8,5% (to je *monohidrat glukoze*), a za neke se potrebe proizvodi i bezvodna kristalizirana glukoza.

Odnedavna je postala važna proizvodnja tzv. *izosirupa*, koji uz glukožu sadrže još i fruktozu. Normalni izosirupi imaju 71% suhe tvari koja sadrži 50% glukoze, 42% fruktoze i 8% viših saharida. Najekonomičnije se takvi sirupi dobivaju iz finalnog hidrolizata pri proizvodnji kristalizirane glukoze. Za to se finalni hidrolizat koncentrira isparivanjem samo do udjela suhe tvari od 40...50%, pa se izomerizira katalitičkim djelovanjem glukoza-izomeraze imobilizirane na nekoj prikladnoj podlozi adsorpcijom, kovalentnim ili ionskim vezama. Izomerizacija se vodi na $60\text{--}65^{\circ}C$ u kontinuiranom reaktoru. Dalji je tok proizvodnje izosirupa analogan proizvodnji glukoznih sirupa.

Škrob se može razgraditi i hidrolizom samo pomoću enzima, bez katalitičkog djelovanja kiseline. To ima i svojih prednosti jer se, za razliku od hidrolize katalizirane samo kiselinama u kojoj se po želji može podešavati samo glukozni ekvivalent hidrolizata, u hidrolizi kataliziranoj enzimima može utjecati i na sastav hidrolizata. Tako se, npr., dobivaju *visokomaltozni sirupi* kad se nakon hidrolize α -amilazom nastavlja hidroliza β -amilazom. Za sirup te vrste s glukoznim ekvivalentom 40 tipičan je ovakav sastav suhe tvari: 5% glukoze, 55% maltoze, 15% maltotrioze i 25% viših saharida.

Proizvodi oksidacije škroba tipični su modificirani škrobovi koji se ubrajaju u rijetkokuhajuće škrobove. Dobivanje proizvoda oksidacije škroba zasniva se na reakcijama s

otopinom natrij-hipoklorita (za proizvodnju tzv. *škrob-aldehida*) ili perjodatne kiseline (za proizvodnju tzv. *škrob-dialdehida*). Za oksidaciju natrij-hipokloritom najprije se pripravi suspenzija s udjelom škroba od 35%. Udio natrij-hipoklorita (v. *Klor*, TE 7, str. 166) u otopini mora biti tolik da na raspolaganju bude dovoljna količina aktivnog klora. Reakcija se vodi na 25 °C uz višesatno miješanje u alkalnom mediju ($pH = 9,5 \dots 10$). Alkalizira se natrij-hidroksidom. Reakcija se prekida dodavanjem natrij-bisulfita, pa se suspenzija škrob-aldehida neutralizira kiselinom. Proizvod se zatim separira iz suspenzije, te se pere i suši.

Za ekonomičnu proizvodnju škrob-dialdehida mora se regenerirati perjodatna kiselina koja se u procesu oksidacije škroba (reakcija 1) reducira u jodatnu (v. *Jod*, TE 6, str. 633). To se najjednostavnije izvodi anodnom oksidacijom.

Dobivanje piredekstrina jednostavno je suho prženje nativnog škroba. Pritom se, već prema vrsti željenog proizvoda, prži na različitim temperaturama i različito dugo (tabl. 4), često uz katalizator. Razlikuju se tri glavne vrste pirolizata škroba: *bijeli* i *žuti piredekstrini* i tzv. *britanska guma*. U proizvodnji bijelih i žutih piredekstrina prženje se katalizira kiselinom, a u proizvodnji britanske gume alkalijama, ali se radi i nekatalitički. Prži se šaržnim i kontinuiranim postupcima u kontaktu s atmosferom ili bez kontakta s njome.

Tablica 4
PODRUČJA TEMPERATURA I TRAJANJA
KONVERZIJE U PROIZVODNJI ŠKROBNIH
PIROLIZATA

Naziv proizvoda	Temperatura °C	Trajanje h
Bijeli piredekstrin	95...120	3...16
Žuti piredekstrin	160...180	3...8
Britanska guma	180...200	12...14

Nakon prženja proizvod se hladi i vlaži do dopuštenog udjela vode.

Molekule bijelih piredekstrina malo su razgranate i kraće su od molekula škroba. Sadrže do 10% reduktivnih šećera. U hladnoj se vodi otapa 80...90% njihove tvari. Udio je reduktivnih šećera u žutim piredekstrinima manji (2...5%), a molekule su im još kraće, pa se u hladnoj vodi otapa 95...100% njihove tvari.

Dobivanje škrobnih estera bogato je mogućnostima. Tako se proizvode fosfati, sulfati, nitrati, acetati, citrati i karbamati škroba. Od tih su proizvoda najvažniji fosfati i acetati. Za dobivanje jednih i drugih postoje mokri i suhi postupci.

Esterifikacija u dobivanju škrobnog acetata obično se vodi tako da se suspenzija škroba miješa s anhidridom acetatne kiseline i s 3%-tnom otopinom natrij-hidroksida, što je dovoljno za održavanje vrijednosti $pH = 8 \dots 8,4$, na temperaturi nižoj od temperature geliranja. Može se primijeniti i tzv. polusuhi postupak. Tada se škrob s udjelom vode od ~5% više sati miješa s acetanhidridom i ledenom octenom kiselinom na 90...120 °C. Međutim, takva je esterifikacija popraćena razgradnjom škroba.

Suspenzijski postupak proizvodnje škrobnog acetata prikladan je za dobivanje proizvoda sa DS do 0,2, a suhi postupak za proizvodnju acetata s još nižim DS.

Esterifikacija pri dobivanju škrobnih fosfata vodi se analognim postupcima. Suhi se postupci najviše primjenjuju u proizvodnji monoestera (reakcija 2), a suspenzijski u proizvodnji diestera (reakcija 3). Uz već spomenute reagense za esterifikaciju se škroba u njegove poprečno vezane fosfate upotrebljava još i fosfor-oksiklorid (v. *Fosfor*, TE 5, str. 519).

U proizvodnji škrobnih fosfata mokrim postupcima obično je potrebna njihova separacija iz suspenzije, pranje i sušenje ili, alternativno, još i prethodno predgeliranje.

Uz poprečno vezane fosfatne estere proizvode se i drugi poprečno vezani škrobovi. Među njima su proizvodi kondenzacije s epiklorhidrinom najvažniji. Kemijske se reakcije vode mokrim postupcima analognim opisanim postupcima u suspenziji.

Dobivanje škrobnih etera. Od škrobnih hidroksialkil-etera najviše se proizvode hidroksietil-eter i hidroksipropil-eter (reakcija 4). U mokrom postupku proizvodnje tih derivata eterifikacija se vodi u zatvorenim posudama, katalitički, u suspenziji koja sadrži 40...45% škroba. Katalizator su alkalije u koncentraciji tolikoj da je u suspenziji $pH = 11 \dots 12$. Reakcijske su temperature do 50 °C. Pritom je potrebna i inhibicija bubrenja neutralnim solima, npr. natrij-kloridom. Za postizanje željenog stupnja supstitucije (obično DS = 0,05...0,1) potrebno je 24...28 h. Prije filtracije reakcijska se smjesa zakiseli do $pH = 6$.

Pri dobivanju proizvoda na bazi škrobnog hidroksietil-etera upotrebljava se i suhi postupak eterifikacije plinovitim etilen-oksikom.

Kationski škrobovi. Skoro jednakim postupkom vodi se i eterifikacija pri proizvodnji kationskih škrobova (reakcija 5), samo tada proizvod mora imati stupanj supstitucije DS = 0,02...0,05. Za dobivanje kationskih škrobova iz 2-dialkilaminoetil-etera škroba, koji imaju tercijarne amino-skupine, potrebno ih je obraditi kiselinom.

UPOTREBA ŠKROBA I NJEGOVIH DERIVATA

Godišnje se u svijetu proizvede ~10⁷ t škroba. U Jugoslaviji je 1955. proizvedeno 55000 t, 1965. 36000 t, 1975. 30000 t, a 1987. 39000 t škroba. Osnovna sirovina za to bio je kukuruz. U 1987. je uz 37500 t kukuruznog škroba proizvedeno samo 800 t pšeničnoga i 600 t krumpirova škroba (računano sa 20% vlage).

Samo manji dio svjetske proizvodnje škroba, možda 20%, troši se izravno kao nativni škrob. Vjerojatno se 60% škroba prerađuje u hidrolizate, a preostalih 20% u ostale derivate. Od hidrolizata škroba najviše se proizvode sirupi i dekstroza.

U proizvodnji hrane nativni je škrob manje važan kao ugljikohidratna komponenta hrane, a više kao modifikator njenih reoloških svojstava (teksture, osobito viskoznosti i čvrstoće). Najviše se upotrebljava za pripravu juha, pudinga i pripravaka za punjenje u slastičarstvu, te za oblikovanje kalupa za lijevanje bombonskih masa (fondan, žele). Škrob za kalupljenje naziva se *mogul-škrobom*.

Osim toga, znatna se količina nativnog škroba troši u industriji vrenja, gdje se škrob konvertira u šećere koji se podvrgavaju vrenju djelovanjem enzima slada.

Velike količine škroba troše industrije papira i tekstila. U proizvodnji papira on služi za pripravu ljepliva (v. *Ljepila*, TE 7, str. 585; v. *Papir*, TE 10, str. 133), a u proizvodnji tekstila za apreturu (v. *Apertura*, TE 1, str. 313).

Veliki su potrošači škroba farmaceutska industrija (v. *Lijekovi*, TE 7, str. 509), ljevaonice, proizvođači zidnih obloga, briketa i adheziva (v. *Ljepila*, TE 7, str. 585). Njima škrob služi poglavito kao vezivo (npr. u proizvodnji tableta, ljepljenki). Uz to se škrob troši i kao stabilizator u rudarskim isplakama (v. *Bušenje na veliku dubinu*, TE 2, str. 550) te u proizvodnji eksploziva (v. *Eksplozivi*, TE 3, str. 537).

Dio proizvodnje škroba čini i proizvodnja amiloznih i amilopektinskih škrobova, odnosno frakcija običnog škroba. Upotrebne su prednosti amiloznih škrobova u usporedbi s običnim nativnim škrobovima njihova veća topljivost u vrućoj vodi i veća čvrstoća njihovih gelova, a amilopektinskih pak veća viskoznost, moć lijepljenja i postojanost prema smrzavanju i odmrzavanju.

Sva ta svojstva čine amilozne pripravke prikladnima za dobivanje škrobnih filmova, a amilopektinske za primjenu u proizvodnji hrane, osobito za ugušćivanje namirnica, posebno začina za salate i konzerviranih juha. Upotrebna svojstva amiloznih i amilopektinskih škrobova mogu se poboljšati konverzijom u modificirane škrobove. Tako, npr., hidroksietilamiloza ima osobito velik kapacitet vezanja vode, pa se znatan dio amiloznog škroba prerađuje eterifikacijom. Dio se amilopektinskih škrobova konvertira u poprečno vezane škrobove, jer su takvi proizvodi još postojaniji. Amilopektinski pripravci manje viskoznosti upotrebljavaju se kao zamjena za arapsku gumu u slastičarskim proizvodima.

Predgelirani se škrobovi upotrebljavaju u proizvodnji hrane (osobito za pudinge za brzu pripremu, tzv. instant pudinge), papira i tekstila te za rudarske isplake, kad su potrebne njihove prednosti u usporedbi sa svojstvima nativnih škrobova (veća moć i brzina bubrenja, veća moć stabilizacije isplaka).

Glavna je upotrebna prednost rijetkokuhajućih škrobova u usporedbi s nativnim škrobovima manja viskoznost njihovih pasta, pa, zahvaljujući tome, mogućnost da imaju veći udio čvrste tvari, odnosno da lakše prodiru u pore i kapilare. Zbog toga se rijetkokuhajući škrobovi, osobito proizvodi oksidacije škroba hipokloritom, upotrebljavaju za apretiranje papira i tekstila. Tim apretiranjem površina papira postaje glatka i elastična, pa dobro prima tiskarske boje. Pri apretiranju tekstila ti se proizvodi upotrebljavaju za škrobljenje osnove, da bi se povećala otpornost njenih vlakana prema abraziji. U prehrambenoj industriji primjena je rijetkokuhajućih škrobova višestruka (npr. u proizvodnji krema, kao zamjena za arapsku gumu).

Za primjenu je škrob-aldehida važno to što on, najvjerojatnije, može tvoriti poluacetalne veze (v. *Aldehidi*, TE 1, str. 189) sa slobodnim hidroksi-skupinama celuloznih lanaca i tako povećati čvrstoću proizvoda. Zbog toga se upotrebljava za povećavanje čvrstoće papira, osobito čvrstoće u mokrom stanju. Posebno je to važno u proizvodnji omotnog i sanitarnog papira.

Za primjenu proizvoda oksidacije škroba, osobito u proizvodnji hrane, važno je njihovo svojstvo da geliraju pri temperaturama nižim od temperatura geliranja nativnih škrobova, tvoreći bistrice otopine s manjom viskožnošću.

Dekstrini se najviše upotrebljavaju kao vezivo za dobivanje adheziva poznatih pod nazivom *dekstrinska ljepila* (v. *Ljepila*, TE 7, str. 585). Njihova se svojstva često poboljšavaju dodacima, npr. natrij-tetaboratom (za povećanje ljepljivosti), glicerolom ili glukoznim sirupom (za plastifikaciju, za smanjenje lomljivosti filmova).

Glavne su upotrebne prednosti škrobnih acetata s niskim stupnjem supstitucije njihova niska temperatura geliranja i mala sklonost retrogradaciji, što je važno u proizvodnji prehrambenih proizvoda (npr. instant pudinga ili voćnih pita koje se čuvaju smrznute). Acetati su škroba s visokim stupnjem supstitucije ($DS = 2 \dots 3$) plastomerni (termoplastični) i topljivi u organskim otapalima, pa se upotrebljavaju za dobivanje filmova i vlakana.

I paste od škrobnih monofosfata stabilne su prema smrzavanju i odmrzavanju, pa su i ti fosfati vrlo prikladni za proizvodnju namirnica koje se čuvaju smrznute. Među ostalim, oni se upotrebljavaju i kao vezivo pri izradbi kalupa u ljevaonicama i za poboljšavanje čvrstoće i kakvoće površine papira. Fosfatni diesteri škroba još su stabilniji prema smrzavanju, odmrzavanju i retrogradaciji. Osim toga, otporni su prema miješanju, kiselim medijima i kuhanju na višim temperaturama, pa su prikladni za preradu mnogih namirnica, osobito onih koje se čuvaju sterilizirane. Posebna je odlika fosfatnih diestera škroba i škrobnih frakcija što kuhanjem tvore vrlo bistrice otopine.

I drugi poprečno povezani derivati škroba imaju slična svojstva kao i njegovi fosfatni diesteri, pa onda imaju i istu namjenu.

U usporedbi s nativnim škrobovima, škrobni hidroksialkili-eteri topljiviji su i manje skloni agregaciji molekula. Ta ih svojstva čine široko upotrebljivima u proizvodnji papira, jer čine površinu papira otpornom prema penetraciji materijala s kojima dolazi u dodir, kao što su masti i tinte. Škrobni hidroksietil-eteri upotrebljavaju se i kao aditivi za ugušćivanje namirnica.

Osnovna je razlika kationskih škrobova prema ostalim škrobnim derivatima što imaju pozitivan naboj. Zbog toga im je temperatura geliranja razmjerno vrlo niska, to niža što im je DS veći. Tako npr. škrobni kvaternarni amonijski eteri sa $DS = 0,07$ počinju bubriti već u hladnoj vodi, a škrobni hidroksietil-eter se tako ponaša tek kad mu je $DS = 0,2 \dots 0,3$. Zbog tih su svojstava kationski škrobovi ekonomičniji od

drugih škrobnih derivata kad se rabe za iste svrhe. Glavno je područje upotrebe kationskih škrobova u proizvodnji papira. Pritom je najvažnije njihovo vezanje ionskim silama s nitima celuloze. U proizvodnji tekstila važna je njihova moć emulgiranja hidrofobnih sredstava za apreturu. Osim svega navedenoga, oni su dobri flokulanti disperzija mineralnih tvari i sredstava za obradbu otpadnih voda.

LIT.: R. L. Whistler, E. F. Paschall (ed.), Starch: Chemistry and Technology. Academic Press, New York (Vol. 1) 1965, (Vol. 2) 1967. – J. A. Radley (ed.), Starch and its Derivatives. Chapman Hall, London 1968. – J. A. Radley, Starch Production Technology. Appl. Science Publ., London 1976. – J. A. Radley (ed.), Industrial Uses of Starch and its Derivatives. Appl. Science Publ., London 1976. – G. Tegge, Stärke, u djelu: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 22. Verlag Chemie, Weinheim 1982. – O. B. Wurzburg, Properties and Uses for Modified Starches. Chemical Rubber Co., Boca Raton 1986.

Z. Gerić Ž. Viličić

ŠPORTSKE DVORANE I STADIONI, vrsta športskih građevina. Športske su dvorane natkrivene građevine za natjecanja i priredbe, s gledalištem (što je predmet opisa ovog članka), za nastavu tjelesnog odgoja, rekreaciju i vježbanje. Stadioni su u pravilu otvorene građevine s velikim borilištem i velikim, najčešće amfiteatralnim gledalištem. Izgradnjom potpuno natkrivenih stadiona sa stalnim ili pomičnim krovom te dvorana s kapacitetom za više od 30000 gledatelja nestaju čvrste razlike, pa se i velike dvorane nazivaju zatvorenim stadionima.

Suvremene športske građevine moraju osigurati veliki komfor korisnicima, natjecateljima i gledateljima, mogućnost višenamjenske upotrebe i visoke razine medijskog prijenosa, te održavanje glazbenih i sličnih priredaba i javnih skupova bez obzira na sezonu, doba dana i vremenske prilike.

U posljednjih je dvadesetak godina televizija ušla u svijet športa i postupno ga prožela i komercijalizirala, pa danas svojim zahtjevima izravno utječe na koncepciju športskih građevina. Ponašanje gledateljstva, pogotovo na nogometnim utakmicama, utječe u posljednje vrijeme na donošenje sve strožih sigurnosnih propisa na stadionima.

U drevnoj je Grčkoj stadion bio poprište natjecanja u rvanju, trčanju, skokovima, bacanju koplja, te u igrama loptom (sl. 1). Najstariji je od njih stadion u Olimpiji (sl. 1a), gdje su se, počevši od 776. svake četvrte godine redovito održavale panhelenske Olimpijske igre. U Olimpiji, pokraj Zeusova i Herina svetišta i uz padinu brda Kronos koja je služila kao gledalište, sagrađeni su stadion, hipodrom, kupalište, palestere i gimnazij, što je bilo prvo poznato kompleksno športsko središte u povijesti. Dekretom Teodozija II. (426. godine) potpuno je srušeno svetište u Olimpiji, a dva su snažna potresa (522. i 551. godine) dovršila prijašnja rušenja. Naplavine okolnih potoka potpuno su prekrile ruševine nanosom visokim i do 8 m.

Rimsko doba, pogotovo od 4. do III. st., odlikuje se visokim komunalnim standardom gradova i izrazitom kulturom okolice. O tome svjedoče ostaci mnogih arena, cirkusa, hipodroma, amfiteatara i termi.

U 3. st. sagrađeno je u Rimu prvo javno kupalište. U doba Carstva gradile su se mnoge terme, među kojima su najveću površinu zauzimala Karakaline terme u Rimu, sagrađene 210. godine, sa stadionom, perivojem, predavaonicama, knjižnicama, gimnazijem i trijemovima.

Kao što je teatar, stopljen s reljefom, okrenut mediteranskom krajoliku, s polukružnim redovima auditorija oko scene, prototip otvorene javne građevine s gledalištem u Grčkoj, tako je prototip rimskog graditeljstva arena i gledališta Flavijev amfiteatar u Rimu, poznatiji kao Kolosej. Četverokatni elipsoidni cilindar gledališta podignut na 80 polukružnih kamenih lukova mogao je primiti 45000 gledatelja (sl. 2).

U IV. st. izgrađene su posljednje velike terme. Tada su Rimljani osim terma upotrebljavali 2 amfiteatra, 5 cirkusa, 856 javnih kupališta i 1352 fontane i cisterne. Prema nekim izvorima, amfiteatri, cirkusi, teatri i terme antičkog Rima mogli su istodobno primiti više od polovice stanovništva.

Grčki stadion i teatar te rimski amfiteatar još su i danas glavni konceptijski modeli športskih arena s gledalištem.

Prvi ciklus razvoja građevina za šport i dokolicu završava s propašću Rimskog Carstva. Suvremena kultura športa i posebnih športskih građevina javlja se ponovno nakon stanke od ~1500 godina. Iako u tom razdoblju nisu zamrla natjecanja i igre (jahanje, mačevanje, streličarstvo, igre loptom, viteške igre i turniri), nisu, osim iznimaka, poznate stalne građevine koje su se u te svrhe upotrebljavale.

Polovicom XIX. st. počinju se na visokim školama u zemljama zapadne Europe organizirati športska vježbanja i natjecanja u veslanju, atletici i dr. Moderne Olimpijske igre snažno su potaknule razvoj športskih građevina. Od