

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Ana-Marija Cikoš

UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA I DODATKA ANTIOKSIDANASA NA
ISKORIŠTENJE I STABILNOST ULJA KOŠTICE ŠLJIVE

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2017.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija**Nastavni predmet:** Tehnologija ulja i masti**Tema rada** je prihvaćena na XI redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 25. rujna 2017.**Mentor:** prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac***Pomoć pri izradi:** *Daniela Paulik*, tehnički suradnik**Utjecaj parametara prešanja i dodatka antioksidanasa na iskorištenje i stabilnost ulja koštice šljive***Ana-Marija Cikoš, 360-DI***Sažetak:**

Koštica šljive je nusprodukt prehrambene industrije iz kojeg se prešanjem može dobiti jestivo ulje, a njegova konzumacija može smanjiti rizik obolijevanja od kroničnih bolesti. Koštice šljive pribavljene s područja Slavonije i Baranje prešane su na pužnoj preši te je dobiveno sirovo ulje. Sedimentacijom i filtracijom dobiveno je hladno prešano ulje koštice šljive kojemu su određeni osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode i udio netopljivih nečistoća. Prilikom prešanja ispitivao se utjecaj procesnih parametara: temperature zagrijavanja glave preše, veličina otvora glave preše i frekvencija elektromotora na iskorištenje ulja. Ispitan je i utjecaj dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja primjenom Testa održivosti na 98 °C. Korišteni su prirodni antioksidansi ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina i eterično ulje primorskog vriska te sintetski antioksidansi oktil-galat. Rezultati pokazuju da ispitivani procesni parametri hladnog prešanja utječu na iskorištenje ulja. Dodatkom prirodnih antioksidanasa postignuta je bolja zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja, nego dodatkom sintetskog antioksidansa. Eterično ulje primorskog vriska imalo je najbolji antioksidacijski utjecaj.

Ključne riječi: *ulje koštice šljive, hladno prešanje, kvaliteta ulja, oksidacijska stabilnost, antioksidansi***Rad sadrži:** 65 stranica
20 slika
8 tablica
45 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

- | | |
|--|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i> | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i> | član-mentor |
| 3. izv. prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> | član |
| 4. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 29. rujan 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technology
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI held on September 25, 2017.

Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, prof.

Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

The influence of the process parameters and the addition of antioxidants on the utilization and stability of plum kernel oil

Ana-Marija Cikoš, 360-DI

Summary:

Plum kernel is byproduct of the food industry which can be used to produce edible oil through pressing. Also, its consumption is associated with reduced risk of chronic diseases. Kernels from territory of Slavonia and Baranja were used for production of oil. Raw oil was produced by using screw pressing and cold-pressed oil was obtained by sedimentation and filtration. Quality parameters such as peroxide value, free fatty acids, moisture content and insoluble impurities were determined. Aim of this study was to examine the influence of process parameters: press head temperature at cake exit, size of the press head hatch and electromotor frequency on the utilization of oil. Oxidative stability of oil with added antioxidants was determined by the Test of sustainability at 98°C. Natural antioxidants such as green tea extract, rosemary extract, winter savory essential oil and synthetic antioxidant octyl gallate were used. Results showed that natural antioxidants have greater protection of oil in comparison to synthetic antioxidants. Winter savory essential oil had the best antioxidant effect.

Key words: *Plum kernel oil, cold pressing, oil quality, oxidative stability, antioxidants*

Thesis contains: 65 pages
20 figures
8 tables
45 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, prof. | supervisor |
| 3. <i>Stela Jokić</i> , PhD, associate prof. | member |
| 4. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, prof. | stand-in |

Defense date: September 29, 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Najiskrenije se zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na brojnim savjetima, vodstvu i razumijevanju tijekom izrade ovog diplomskog rada. Također, zahvaljujem se tehničarki Danieli Paulik na velikoj pomoći i strpljenju prilikom izvođenja ekperimentalnog dijela rada. Hvala mojoj prijateljici Moniki koja je nesebično ponudila svoju pomoć te učinila izradu mog rada još ugodnijom. Hvala i svim mojim dragim prijateljima koji su vjerovali u mene i pružali mi podršku svih ovih pet godina te s kojima sam prošla prekrasne trenutke koje ću pamtiti cijeli život.

*Posebnu zahvalnost dajem svojim roditeljima, bratu i sestri koji su tijekom godina bili puni razumijevanja te svojim postupcima učinili moje studiranje lakšim i dali mi snagu da nastavim dalje.
Hvala vam od srca!*

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. SASTAV ULJA I MASTI	4
2.2. PODJELA I SVOJSTVA BILJNIH ULJA	10
2.3. PLOD ŠLJIVE	11
2.4. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG BILJNOG ULJA	15
2.4.1. Priprema sirovine.....	16
2.4.2. Prešanje	17
2.4.3. Odvajanje netopljivih nečistoća.....	18
2.4.4. Pakiranje i skladištenje ulja.....	19
2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA	20
2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi	20
2.5.2. Kemijski procesi	22
2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	25
2.6.1. Antioksidansi.....	25
2.6.2. Sinergisti.....	32
2.7. ODRŽIVOST ILI OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA	32
2.7.1. AOM (Active Oxygen Method) metoda ili Swift test	33
2.7.2. Schaal oven test	33
2.7.3. Rancimat test	34
2.7.4. Test održivosti na 98 °C.....	34
3. EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1. ZADATAK	36
3.2. MATERIJALI I METODE	36
3.2.1. Materijali.....	36
3.2.2. Metode	38

3.2.2.1.	Određivanje udjela ulja i vlage u sjemenkama i pogači.....	38
3.2.2.2.	Određivanje stupnja djelovanja preše.....	39
3.2.2.3.	Određivanje parametara kvalitete ulja.....	40
3.2.2.4.	Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja.....	42
4.	REZULTATI	45
5.	RASPRAVA	52
5.1.	UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA	53
5.2.	UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST	55
6.	ZAKLJUČCI.....	57
7.	LITERATURA.....	60

Popis oznaka, kratica i simbola

BHA	Butil hidroksianisol
BHT	Butil hidroksitoluen
DHA	Dokosaheksaenska kiselina
DPA	Dokosapentaenska kiselina
EDTA	Etilendiamin tetra-acetat
EMK	Esencijalne masne kiseline
EPA	Eikosapentaenska kiselina
HCl	Klorovodična kiselina
IP	Indukcijski period
KI	Kalij jodid
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Natrijev tiosulfat
NaOH	Natrijev hidroksid
NMK	Nezasićene masne kiseline
OG	Oktil galat
Pbr	Peroksidni broj
PF	Zaštitni faktor
PG	Propil galat
ROO•	Slobodni radikal peroksida
R•	Slobodni radikal masne kiseline
SMK	Slobodne masne kiseline
TBHQ	Tercijarni butilhidrokinon
ZMK	Zasićene masne kiseline

1. UVOD

Ulje se prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) dijeli na tri kategorije: rafinirano, hladno prešano i nerafinirano ulje. Većina ulja koja se nalaze na policama trgovina su rafinirana ulja, koja su prošla kroz razne postupke procesa rafinacije. Tim se postupcima osim nepoželjnih sastojaka uklanjaju i poželjni sastojci ulja, poput antioksidanasa i vitamina čime se smanjuje stabilnost ulja. Iz tog razloga najbolje je provesti postupak hladnog prešanja gdje dobiveno ulje ne prolazi kroz postupke čišćenja kao rafinirano, nego se krute nečistoće uklanjaju najjednostavnijim postupcima poput sedimentacije i filtracije. Nerafinirano ulje se od hladno prešanog ulja razlikuje po tome što se prilikom prešanja sjemenki dovodi dodatna toplina, što nije slučaj kod hladnog prešanja.

Jestivo ulje je potrebno pravilno skladištiti kako ne bi došlo do oksidacijskog kvarenja. Oksidacijsko kvarenje se može spriječiti ukoliko je poznata oksidacijska stabilnost samog ulja, a ona zapravo predstavlja vrijeme za koje se ulje može sačuvati od procesa autooksidacije. Pomoću tog podatka može se unaprijed utvrditi rok trajanja i vrijeme skladištenja bez da se znatno promijeni kvaliteta ulja. Metode koje se koriste za određivanje oksidacijske stabilnosti zasnivaju se na ubrzanoj oksidaciji, utjecajem jednog ili više čimbenika koji ubrzavaju taj proces.

Postoje tvari prisutne u uljima koje ga štite od oksidacijskog kvarenja, a poznate su pod nazivom antioksidansi. Međutim, oni se nalaze u vrlo malim koncentracijama, a kako bi zaštita od oksidacije bila funkcionalna najčešće se antioksidansi dodatno dodavaju u ulje kako bi se poboljšala zaštita. Postoje prirodni i sintetski antioksidansi te njihovo djelovanje ovisi o koncentraciji, vrsti te uvjetima čuvanja ulja.

Zadatak ovog rada bio je iskoristiti nusprodukt prehrambene industrije, točnije košticu šljive za dobivanje visokovrijednog proizvoda. Bilo je potrebno utvrditi optimalne parametre prešanja kako bi se dobilo najveće iskorištenje ulja. Također, ispitani su parametri kvalitete proizvedenog ulja koji su morali biti u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) te je utvrđena oksidacijska stabilnost ulja pomoću Testa održivosti na 98 °C, s dodanim i bez dodanih antioksidanasa.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 SASTAV ULJA I MASTI

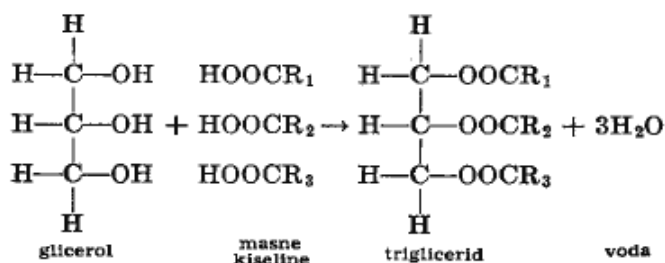
Ulja i masti namijenjene ljudskoj prehrani mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla. Kemijski gledano, predstavljaju u vodi netopljive estere alkohola glicerola i masnih kiselina uz prisutnost negliceridnih komponenata u vrlo maloj količini od 1-2% (Hoffmann, 1989.).

Unatoč sličnosti kemijskog sastava, ulja i masti razlikuju se u fizikalnim svojstvima. Naime, ulja sadrže više nezasićenih masnih kiselina (NMK) i na sobnoj temperaturi su u tekućem agregatnom stanju, dok masti sadrže više zasićenih masnih kiselina (ZMK) i pri sobnoj temperaturi se nalaze u čvrstom agregatnom stanju (Grün, 2004.).

Jestiva ulja i masti pripadaju grupi spojeva pod zajedničkim nazivom lipidi (grč. lipos-masti). Lipidi se najčešće dijele na jednostavne lipide, složene lipide i derivate lipida (Birdi, 1989.).

Jednostavni lipidi

U jednostavne lipide ubrajamo triacilglicerole nastale iz jedne molekule alkohola glicerola i tri molekule masnih kiselina, a nazivamo ih mastima. Reakcija nastajanja prikazana je na **Slici 1**. Estere viših masnih kiselina i viših masnih alkohola nazivamo voskovima te ih također ubrajamo u jednostavne lipide (Hoffmann, 1989.).



Slika 1 Nastajanje triacilglicerola (Moslavac, 2013.)

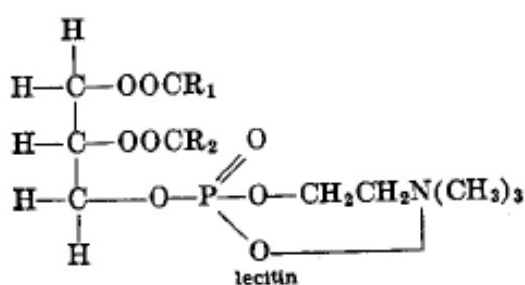
Masne kiseline predstavljaju reaktivni dio molekule triacilglicerola te zbog toga imaju veliki utjecaj na kemijska svojstva (Swern, 1972.).

Masne kiseline koje dolaze u sastavu prirodnih ulja i masti obično su nerazgranatog lanca s parnim brojem C atoma i jednom karboksilnom skupinom (-COOH). Razlikuju se po broju C atoma u molekuli, broju i položaju dvostrukih veza te nezasićenosti C atoma (Moslavac, 2013.).

Složeni lipidi i derivati lipida

Složeni lipidi uključuju fosfolipide (lecitin, kefalin i dr.), glikolipide, aminolipide te sulfolipide.

Fosfolipidi su najzastupljeniji, a predstavljaju estere alkohola glicerola čije su prve dvije hidroksilne skupine esterificirane s masnim kiselinama, a treća hidroksilna skupina esterificirana je fosfornom kiselinom. Na reaktivnu grupu fosforne kiseline vezana je neka organska skupina. Organska skupina može biti amino-alkohol ili šećerna komponenta. Složeni lipidi nazvani su iz razloga što njihovom hidrolizom mogu nastati više od dva produkta (Hoffmann, 1989.). Na **Slici 2** prikazana je struktura fosfolipida:



Slika 2 Struktura fosfolipida (Moslavac, 2013.)

Derivati lipida obuhvaćaju masne kiseline, masne alkohole, aldehide, ketone, sterole (zoosteroli, fitosteroli), ugljikovodike, vitamine A, D, E, K, itd.

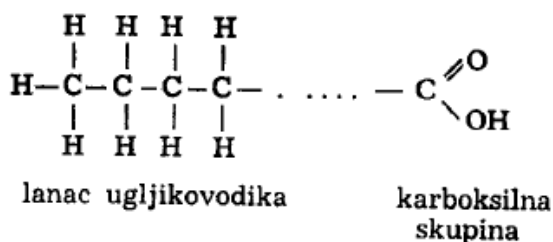
Negliceridni sastojci u prirodnim uljima mogu biti poželjni i nepoželjni. Poželjni negliceridni sastojci su vitamini, tokoferoli i karotenoidi te oni poboljšavaju kvalitetu ulja, dok je nepoželjne potrebno ukloniti određenim postupcima prilikom rafinacije. Nepoželjni negliceridni sastojci obuhvaćaju voskove, fosfolipide (fosfatide), tragove metala i sl.

Masne kiseline

Masne kiseline, esterificirane glicerolom, glavni su sastojak ulja i masti. Karboksilna skupina i nezasićeni dio lanca predstavljaju reaktivniji dio molekule masne kiseline, za razliku od zasićenog dijela u kojem nema dvostrukih veza (Scrimgeour, 2005.).

U prirodnim uljima i mastima masne kiseline u alifatskom dijelu molekule imaju četiri ili više ugljikovih atoma te većinom imaju paran broj ugljikovih atoma (Hoffmann, 1989.).

Broj ugljikovih atoma može ići do 22, ali su u prirodnim uljima i mastima najzastupljenije masne kiseline koje imaju 18 ugljikovih atoma.



Slika 3 Strukturna formula molekule masne kiseline

Mogu se razlikovati po broju ugljikovih atoma u molekuli, zasićenosti, broju dvostrukih veza te prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze. Nadalje, s obzirom na broj ugljikovih atoma mogu se podijeliti na:

- masne kiseline kratkog lanca koje imaju od 4 do 8 ugljikovih atoma,
- masne kiseline srednjeg lanca koje imaju od 8 do 12 ugljikovih atoma te
- masne kiseline dugačkog lanca koje imaju više od 12 ugljikovih atoma.

Što je lanac masne kiseline kraći, snižava se njezino talište, odnosno masnoća je više u tekućem obliku.

Podjela masnih kiselina prema stupnju nezasićenosti obuhvaća zasićene masne kiseline te nezasićene masne kiseline (Swern, 1972.).

a) Zasićene masne kiseline (ZMK)

Imaju ravan lanac gdje su ugljikovi atomi povezani jednostrukim vezama te su sva mjesta na ugljikovim atomima popunjena vodikovim atomom (Scrimgeour, 2005.).

Zasićene masne kiseline koje imaju veći broj ugljikovih atoma, a samim time i duži ugljikovodični lanac, pri sobnoj temperaturi imaju konzistenciju sličnu voskovima. Dok one s manjim brojem ugljikovih atoma imaju sve rjeđu konzistenciju koja čak može biti i tekuća. Točka topljenja, vrelište i refrakcijski indeks se povećavaju kako se povećava i dužina lanca. Za razliku od toga, gustoća se smanjuje kako se lanac povećava. Također, topljivost u vodi je sve manja što je veći broj ugljikovih atoma (Hoffmann, 1989.).

U biljnim uljima i mastima najviše su zastupljene laurinska, miristinska, palmitinska i stearinska masna kiselina. Navedene masne kiseline imaju paran broj ugljikovih atoma što se može primijetiti u **Tablici 1**, dok one ZMK s neparnim brojem ugljikovih atoma dolaze tek u tragovima u nekim prirodnim mastima (Moslavac, 2013.).

Tablica 1 Važnije zasićene masne kiseline

Broj C atoma	Naziv masne kiseline	Formula
4	Maslačna kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{COOH}$
6	Kaprnska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$
8	Kaprilna kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$
10	Kaprinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$
12	Laurinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$
14	Miristinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$
16	Palmitinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$
18	Stearinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$
20	Arahidska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{18} \text{COOH}$
22	Behenijska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{20} \text{COOH}$
24	Lignocerinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{22} \text{COOH}$

b) Nezasićene masne kiseline (NMK)

Ukoliko ugljikovi atomi nisu potpuno zasićeni vodikovim atomima dolazi do njihovog povezivanja dvostrukom ili trostrukom vezom te se takve masne kiseline nazivaju nezasićenim masnim kiselinama. S obzirom na to koliko dvostrukih veza imaju u lancu dijele se na mononezasićene koje imaju jednu dvostruku vezu te polinezasićene koje imaju više dvostrukih veza (dinezasićene, trinezasićene, tetranezasićene itd.) (Hoffmann, 1989.).

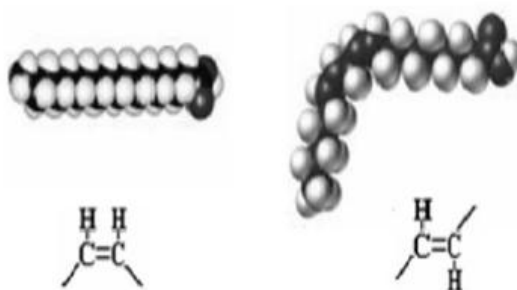
Dominiraju u uljima i to one koje imaju 18 ugljikovih atoma s jednom, dvije ili tri dvostruke veze. Ulja poput maslinovog, sojinog, suncokretovog, ulja uljane repice i druga ulja su na sobnoj temperaturi u tekućem stanju upravo iz razloga što se u lancima masnih kiselina nalaze dvostruke veze, a prisutnost dvostrukih veza smanjuje točku topljenja (Rade i Škevin, 2004.).

Nezasićene masne kiseline mogu se nalaziti u dva geometrijska izomerna oblika ovisno o poziciji vodikovih atoma vezanih za dvostruku vezu. Oblici u kojima se javljaju su cis i trans oblik. Kemijski sastav im je jednak, međutim zbog razlike u konfiguraciji razlikuju se po

fizikalnim svojstvima (**Slika 4**). Primjerice, trans masne kiseline tope se pri višim temperaturama, dok su cis masne kiseline tekuće pri sobnoj temperaturi (Hoffmann, 1989.).

Prirodne nezasićene masne kiseline nalaze se u cis obliku, dok trans oblik nezasićene masne kiseline nastaje tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije biljnih ulja (O'Brien, 2004.).

Određivanje udjela trans masnih kiselina važno je iz razloga što se pomoću njih može utvrditi kvaliteta same masti, ali bitne su i u samom procesu hidrogenacije. Tijekom hidrogenacije se na mjestima dvostrukih veza adiraju vodikovi atomi te cis oblik prelazi u trans oblik koji je štetan za ljudski organizam.



Slika 4 Cis i trans oblik dvostruke veze (Jašić, 2009.)

U polinezasićene masne kiseline spadaju omega-3 i omega-6 masne kiseline. Omega-3 skupini pripadaju α – linolenska kiselina i njezini derivati poput eikosapentaenske kiseline (EPA), dokosapentaenske kiseline (DPA) te dokosaheksaenske kiseline (DHA). Omega-6 skupini pripadaju linolna i arahidonska kiselina (Mandić, 2003.).

U najvećem udjelu nalaze se u ulju riba sjevernih mora, a uljarice koje su bogate navedenim masnim kiselinama su lan, konoplja te repica.

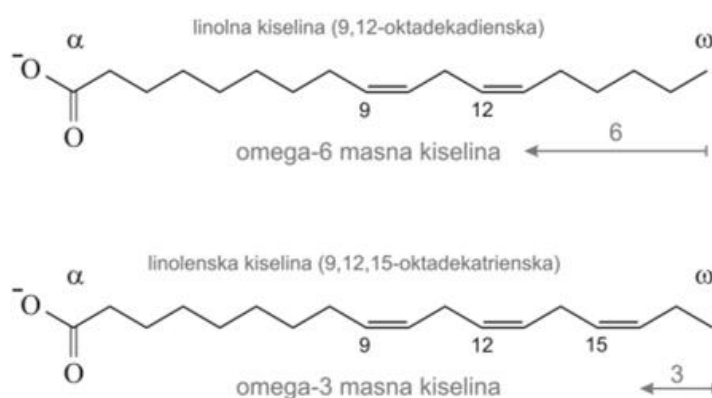
Tablica 2 Važnije nezasićene masne kiseline

Broj C atoma:broj dvostrukih veza	Naziv masne kiseline	Formula
16:1	Palmitoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18:1	Oleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18:2	Linolna kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18:3	Linolenska kiselina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
20:4	Arahidonska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$
22:1	Eruka kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

Esencijalne masne kiseline (EMK)

Esencijalne masne kiseline (EMK) su vrlo važne za naš organizam, ali ih on ne može sam sintetizirati tako da ih je potrebno unositi putem hrane. Najvažnija esencijalna masna kiselina je linolna čiji nedostatak uzrokuje poteškoće u rastu kod djece te različite probleme na koži (Hoffmann, 1989.).

Linolenska kiselina također spada u grupu esencijalnih masnih kiselina jer omogućuje pravilan rad stanica i funkciju organizma. Navedene dvije masne kiseline pripadaju grupi polinezasićenih masnih kiselina gdje linolna kiselina ima 18 C atoma te dvije dvostruke veze (18:2), dok linolenska kiselina ima 18 C atoma i tri dvostruke veze (18:3).

**Slika 5** Strukturna formula omega-3 i omega-6 masnih kiselina

2.2 PODJELA I SVOJSTVA BILJNIH ULJA

Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), ovisno o tehnološkom postupku proizvodnje koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja se razvrstavaju u sljedeće kategorije:

1. Rafinirana ulja,
2. Hladno prešana ulja,
3. Nerafinirana ulja.

Rafinirana ulja su proizvodi dobiveni postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja, a na tržište se stavljaju pod nazivima:

- "ulje" nadopunjeno nazivom biljne vrste za ulja dobivena postupkom rafinacije jedne vrste sirovih biljnih ulja,
- "biljno ulje" za ulje dobiveno postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja.

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50 °C. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Nerafinirana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz upotrebu topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Hladno prešana i nerafinirana ulja stavljaju se na tržište pod nazivom "ulje" nadopunjeno nazivom biljne vrste i uz nazive obavezno je navođenje izraza "hladno prešano" ili "nerafinirano".

Za proizvodnju biljnih ulja upotrebljava se više od 20 vrsta biljaka, ali samo njih 12 je od većeg ekonomskog značaja. Dijelimo ih u skupine prema dijelu biljke koja se koristi za prešanje i prema podrijetlu na:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda poput maslinovog ulja, palminog ulja, ulja avokada...
2. Ulja i masti iz sjemena ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:

- laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice, ...),
- masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac, ...),
- ulje palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje, ...),
- ulje oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buče, repice, ...),
- ulje linolenske kiseline (lan, soja, konoplja, *Camelina sativa* L., ...).

3. Ulja prema podrijetlu biljke:

- ulja iz leguminoza (kikirikijevo ulje, sojino ulje),
- ulja krstašica (repica, slačica-senf) (Bockish, 1998.).

2.3 PLOD ŠLJIVE

Šljiva (lat. *Prunus domestica* L.) je listopadno stablo iz porodice ruža (*Rosaceae*) kojem pripadaju i marelice, breskve, nektarine, višnje i trešnje. Stablo može narasti i do 10 metara visine, a ima razgranatu krošnju. Vrijeme dozrijevanja ovisi o sorti. U fazi cvatnje pčele skupljaju nektar i pelud te prinos meda na jednom hektaru može biti i do 80 kg (Umeljić, 2004.).

Plodovi mogu biti dugački od 2 cm do 7,5 cm i različitih boja poput plave, žute ili crvene. Mesnati dio je zelenkastožute boje koji se vrlo lako odvaja od tvrde, plosnate te gotovo glatke koštice.

Plodovi sadrže od 75-87 % vode i 10-25 % suhe tvari, a okus ploda ovisi o odnosu šećera i organskih kiselina. Bogata je provitaminom A i vitaminima B i C. Također, bogata je antioksidansima poput karotenoida i antocijana koji daju boju pokožici šljive.

Može se konzumirati svježa, ali i sušena te u obliku raznih proizvoda poput marmelada, pekmeza, kompota, soka, kandiranog voća, a prerađuje se i u rakiju. Plodovi se dijele prema namjeni u tri skupine:

- stolne sorte,
- sorte za više namjena (sorte kombiniranih namjena) i

- rakijske sorte.

U Hrvatskoj je najzastupljenija sorta Bistrica, a za područje Dalmacije i Istre preporučuju se kinesko-japanske stolne sorte koje dozrijevaju u turističkoj sezoni i ističu se dobrom kvalitetom.

Poznato je više od 2 500 sorti šljiva, a za područje Republike Hrvatske karakteristične su:

- **Bistrica** – ubraja se u skupinu najboljih šljiva na svijetu, a zbog svoje kvalitete pogodna je za sve oblike prerade. Nedostatak joj je velika osjetljivost na virus šarke šljive te kasno dozrijevanje (početkom rujna). Osjetljiva je na niske i visoke temperature te tada daje plodove slabije kvalitete. Plodovi su joj sitniji i zagasito tamnoplave boje, ovalnog oblika. Meso ploda je žute boje i izvanredne kvalitete zbog povoljnog omjera šećera i kiselina.



Slika 6 Sorta Bistrica (izvor: http://pinova.hr/hr_HR/baza-znanja/vocarstvo/vocne-vrste/sljiva/izbor-sorata-sljive)

- **Stanley** – selekcionirana sorta koja je otporna na virus šarke šljive, za razliku od Bistrice. Slabije je kvalitete od Bistrice i ima manji udio šećera. Plodovi su joj krupni, eliptičnog oblika i tamnoplave boje, a dozrijeva nešto malo prije Bistrice. Nedostaci su joj krupna koštica koja se teško odvaja od mezokarpa, povećana osjetljivost na trulež ploda (monilija) i vrlo je česta pojava duplih plodova. Međutim, za razliku od Bistrice, dobro podnosi niske temperature.

- **Ruth Gerstetter** – jedna je od najranijih sorti plavih šljiva, a dozrijeva početkom srpnja. Preporučuje se za uzgoj u Dalmaciji i Istri. Plodovi su joj krupni i okrugli, plavoljubičaste boje. Tolerira virus šarke šljive, ali je osjetljiva na mrazove.
- **Čačanska rodna** – nastala je u Srbiji križanjem sorti Bistrice i Stanley te dozrijeva nekoliko dana poslije sorte Stanley, a prije sorte Bistrice. Ima veliki potencijal rodnosti i koristi se kao stolna sorta, ali i za sve oblike prerade, a posebno za sušenje. Sušeni plod svojom kvalitetom ne zaostaje puno od sušene Bistrice. Plod je srednje krupan i jajast te tamnoplave boje s izraženom peteljkom. Koštica je sitna, hrapava te izduženo jajasta i lako se odvaja od mezokarpa. Međutim, nedostatak je što su plodovi vrlo često neujednačene krupnoće što dovodi do poteškoća tijekom sušenja pa tako nastaju presušeni plodovi ili pak nedovoljno suhi. Prednost joj je dobra otpornost na proljetni mraz.
- **Valjevka** – sorta nastala u Srbiji na Institutu za voćarstvo u Čačku, dozrijeva dan ili dva prije Bistrice. Koristi se kao stolna sorta, ali i za preradu, pogotovo za sušenje jer ima povoljan randman tijekom sušenja i vrlo se lako suši. Boja kožice sušene šljive je crne boje, dok svježiji plodovi imaju plavu boju. Plod je srednje krupan, ovalnog oblika te malo sužen prema peteljci, a koštica je glatka, srednje krupna i lako se odvaja od mesa. Srednje je osjetljiva na plamenjaču, dok tolerira šarku šljive, a najviše je osjetljiva na trulež plodova (monilija). Još jedan nedostatak joj je što u pojedinim područjima ima problema s rodnosti.

Šljive su izuzetno važne u prehrani iz razloga što povoljno djeluju na probavne organe te reguliraju rad crijeva. Spadaju u lužnato voće koje je bogato raznim vitaminima i mineralima. Suhe šljive su poznate po antioksidacijskim i antiokancerogenim svojstvima što je dokazano u raznim istraživanjima. Također, imaju umjereno prirodno laksativno djelovanje te se mogu koristiti u slučaju zatvora posebno kod male djece ili starijih osoba (Mahmood i sur., 2009.).

Provedena istraživanja Swain-a i Hillis-a (1959.) pokazuju da su šljive bogate polifenolima, antocijanima i flavanolima za koje je poznato i utvrđeno da imaju antioksidacijska svojstva. Iz navedenog se može zaključiti kako bi konzumacija šljive mogla biti povezana sa smanjenjem rizika obolijevanja od kroničnih bolesti.

Osim antioksidacijskih svojstava, potvrđeno je da sušene šljive imaju i svojstva koja uspoređuju starenje (tzv. anti-age svojstva) tako da je sve češća primjena komponenata iz šljiva u kozmetičke svrhe (Mahmood i sur., 2009.; Özcan i sur., 2015.).

Koštica šljive

Izuzev samog ploda šljive, značajna je i koštica šljive koja se u zadnje vrijeme sve više istražuje iz razloga što je mnogim istraživanjima utvrđeno da ona sadrži 40-50 % ulja što bi moglo dovesti do proizvodnje jestivog ulja koštice šljive. Naime, danas je poznato ulje koštice šljive koje se koristi u kozmetičke svrhe zbog svojih regenerirajućih i hidratizirajućih svojstava te povoljnog utjecaja na kožu.

Istraživanje koje su proveli Özcan i sur. (2015.) utvrđeno je da bi koštice šljive mogle biti dobre sirovine za proizvodnju jestivog ulja iz razloga što imaju mali udio slobodnih masnih kiselina i nisku vrijednost peroksidnog broja. Također, koštice šljive bogate su nezasićenim masnim kiselinama od kojih je najzastupljenija oleinska kiselina (74,19 %) i linolna (19,14 %) tako da bi ulje koštice šljive bilo izuzetno stabilno pri obradi i proizvodnji proizvoda poput margarina, krema ili salatnih preljeva.

Nadalje, poznato je kako koštica marelice ima značajna antioksidacijska svojstva te da se od nje proizvodi jestivo ulje koje se preporučuje konzumirati zbog povoljnog utjecaja na naše zdravlje. Međutim, sjemenka koštice šljive ima visok udio kampesterola, čak i veći udio nego koštica marelice. Također, utvrđeno je da je bogata γ -tokoferolom (85,5 %), a u manjim udjelima tu su α -tokoferol (11,0 %) i δ -tokoferol (3,5 %). Navedene komponente imaju antioksidacijska svojstva i može se pretpostaviti kako bi ulje koštice šljive imalo čak i veće antioksidacijsko djelovanje u našem organizmu, nego ulje koštice marelice (Hassanein, 1999.).

Utvrđeno je postojanje amigdalina u košticama šljive. Prema kemijskom sastavu je cijanogeni glikozid i poznat je po svom toksičnom djelovanju. Međutim, koncentracije koje se nalaze u samim sjemenkama iz koštice šljive su vrlo male i nemaju toksičan utjecaj na naše zdravlje (Ghiulai i sur., 2006.).

Iako prekomjerna konzumacija sjemenki koje sadrže veliku količinu amigdalina može uzrokovati akutno ili kronično trovanje ljudi i životinja (Silem i sur., 2006.).

Također, dokazano je kako je u ulju dobivenom iz koštice šljive amigdalinalin prisutan u tragovima ili ga uopće nema tako da ne može imati štetan utjecaj na naš organizam (Ghiulai i sur., 2006.).

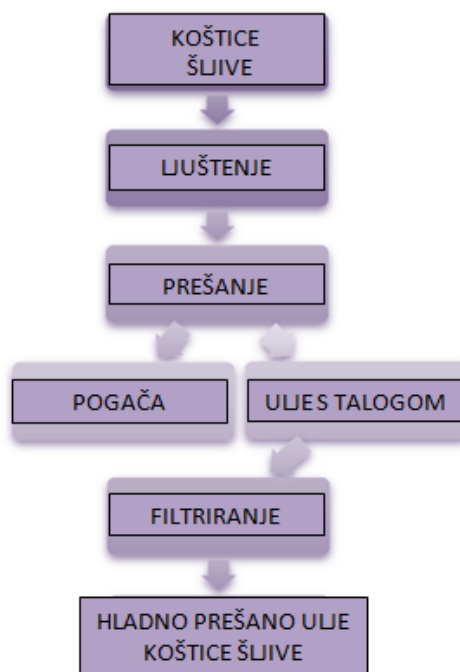
2.4 PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG BILJNOG ULJA

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina prešanjem na temperaturi do 50 °C. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12).

Hladno prešana ulja su intenzivnija po okusu, mirisu i boji, ali je prinos ulja tijekom prešanja manji. Upravo zbog toga hladno prešana ulja su skuplja od toplo prešanih gdje je temperatura ulja koje napušta prešu viša od 50 °C (Bockisch, 1998.).

Postupak proizvodnje hladno prešanih ulja obuhvaća dvije osnovne faze:

1. Priprema sirovine za prešanje,
2. Proizvodnja ulja prešanjem.



Slika 7 Blok shema proizvodnje hladno prešanog ulja koštice šljive

2.4.1. Priprema sirovine

Prije samog početka prešanja potrebno je utvrditi optimalne parametre prešanja koji ovise o polaznoj sirovini s ciljem dobivanja većeg iskorištenja ulja te veće kvalitete samog ulja.

Sirovine treba pripremiti na taj način da se omogući što lakše izdvajanje ulja te da se očuvaju hranjive i biološke vrijednosti sastojaka ulja (Dimić, 2005.).

Priprema sirovine uključuje tehnološke operacije poput čišćenja sjemeni, ljuštenja te mljevenja sirovine i u nekim slučajevima kondicioniranja (hidrotermička obrada).

Čišćenje sjemeni obuhvaća potpuno uklanjanje nečistoća iz mase sjemenki, a nakon toga sjemenke idu na ljuštenje. Ljuštenjem se skida tvrda ljuska koja ima funkciju zaštite sjemenke, a način na koji će se ukloniti ovisi o njenoj čvrstoći i priljubljenosti na jezgru sjemenke. Koriste se različiti uređaji tzv. ljuštilice čiji je princip rada podešen pojedinim vrstama uljarica. Princip ljuštilice je taj da se mehaničkim putem razbija ljuska te dolazi do oslobođenja jezgre. Moguće je primijeniti i druge načine ljuštenja poput rotirajućih ploča s različitim nazubljenjima te nove uređaje koji rade na principu "pneumatskog udara".

Ljuštenje sjemenki se provodi iz razloga što se time poboljšava kvaliteta ulja i zaostale pogače te dolazi do porasta kapaciteta i iskorištenja preše.



Slika 8 Ljuštilica za razbijanje ljuske koštice šljive



Slika 9 Neoljuštene koštice šljive (lijevo) i jezgra koštice šljive (desno)

2.4.2. Prešanje

Prešanje je najstariji način proizvodnje jestivih ulja gdje se iz prethodno pripremljenih sirovina izdvaja ulje primjenom visokih tlakova. Zahtjevi prešanja su:

- da ulje nakon prešanja zadrži svoja prirodna svojstva,
- da ima manje nepoželjnih sastojaka (tijekom rafinacije se obrađuje blagim sredstvima),
- da je ulje dobre kvalitete, prijatnog mirisa i okusa karakterističnog za sirovinu.

Prešanje je moguće provesti na hidrauličkim i pužnim prešama, no danas se više upotrebljavaju pužne preše.

Najvažniji čimbenici koji utječu na uspješnost prešanja su:

- priprema materijala, granulacijski sastav i uvjeti kondicioniranja (temperatura, vrijeme trajanja, vlaga),
- konstrukcija kondicionera i preše te
- procesni parametri prešanja (temperatura, tlak, vrijeme trajanja).

Pužne preše

Pužne preše prema načinu rada mogu biti kontinuirane. Mogu se koristiti pri manjim kapacitetima, dok se kontinuirane upotrebljavaju za veće kapacitete proizvodnje.

Dijelovi preše su vodoravna pužnica na glavnoj osovini, koš koji se nalazi oko pužnice, konusna posuda za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače i kućište preše (**Slika 10**).



Slika 10 Pužna preša

Koš koji se nalazi oko pužnice je konusnog oblika pa se materijal potiskuje iz većeg u manji volumen te se na taj način uzrokuje sabijanje samog materijala i omogućuje cijedenje ulja uz porast tlaka. Uslijed velikog trenja unutar preše između materijala i koša, dolazi do porasta temperature koja može narasti čak i do 170 °C. Međutim, kod proizvodnje hladno prešanih ulja temperatura sirovog ulja koje napušta prešu ne smije prelaziti 50 °C i upravo iz tog razloga potrebno je vrlo dobro kontrolirati sam proces prešanja. Moguće je koristiti preše posebne konstrukcije ili se prešanje može provoditi pri nižem tlaku (Bockisch, 1998.).

2.4.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Sirovo ulje dobiveno prešanjem sadrži različite netopljive nečistoće, vodu i sluzne tvari koje je potrebno ukloniti jer može doći do narušavanja senzorskih svojstava ulja, ali i same kvalitete.

Količina nečistoća koja će se naći u sirovom ulju ovisi prvenstveno o kemijskom sastavu sirovine, a zatim i o krupnoći materijala te finoći mljevenja samog materijala prije prešanja.

Također, ovisi i o samom postupku prešanja, primijenjenim parametrima u preši (temperatura, tlak) te konstrukciji preše.

Nečistoće se iz sirovog ulja mogu izdvojiti:

- taloženjem (sedimentacijom),
- filtracijom (filter preše) i
- centrifugalnim separatorom.

Taloženje (sedimentacija)

Sirovo ulje nakon prešanja prebacuje se u inox rezervoare koji na različitim visinama imaju odvode za ispušt bistrh gornjih slojeva ulja. Ovaj postupak je najjednostavniji način odvajanja mehaničkih nečistoća koje su specifično teže od ulja, a uključuje sporo taloženje takvih čestica na dno upravo zbog veće specifične mase. U praksi taloženje traje od nekoliko dana pa sve do nekoliko mjeseci.

Nedostatak je sporo odvajanje sluznih tvari u koje su uklopljeni enzimi koji mogu uzrokovati narušavanje kvalitete ulja.

Filtracija (filter preše)

Nakon taloženja poželjno je provesti i postupak filtracije sirovog ulja kako bi se što uspješnije izdvojile nečistoće. Filtracija uključuje propuštanje sirovog ulja kroz filtarsko sredstvo na kojem zaostaju nečistoće, a ono može biti izrađeno od pamuka, sintetskih materijala ili lana. Može se provoditi na različitim izvedbama uređaja poput vibracijskih sita, filter preše, vakuum filtera i centrifugalnog separatora.

Kapacitet filtracije proporcionalan je veličini filtracijske površine i brzini filtracije koja se može povećati dodatkom filtracijskih sredstava. Brzina filtracije ovisi o veličini pora, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filteru (Dimić, 2005.).

2.4.4. Pakiranje i skladištenje ulja

Ambalaža je vrlo bitan element budući da mora omogućiti primjerenu zaštitu proizvoda kako ne bi došlo do nepoželjnih enzimskih, kemijskih i mikrobioloških promjena koje bi dovele do kvarenja ulja. Ambalažni materijal mora potpuno zaštititi proizvod, a to najprije uključuje

sprječavanje interakcije proizvoda s ambalažom, zatim spriječiti prodiranje svjetlosti, vodene pare i ostalih plinova do proizvoda, treba osigurati zdravstvenu ispravnost proizvoda te sam materijal mora imati dobra fizikalno-mehanička svojstva. Najčešće se upotrebljavaju tamno staklo, polimerni materijali, inox te kombinacije materijala (Vučetin, 2004.).

2.5 VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Kvarenje biljnog ulja može biti posljedica različitih kemijskih reakcija te enzimskih ili mikrobioloških procesa koji se odvijaju u ulju te vrlo brzo uzrokuju kvarenje. Posljedica je stvaranje razgradnih produkata od kojih najveći broj uljima daje neugodan okus i miris pa se više ne mogu primijeniti u prehrani, a neki od tih spojeva mogu biti i vrlo štetni po zdravlje.

Koje kvarenje će nastupiti ovisi o vrsti ulja i samoj sirovini za proizvodnju te uvjetima skladištenja sirovine i proizvedenog ulja. Kvarenje narušava organoleptička svojstva te smanjuje nutritivnu vrijednost ulja. Iz tog razloga, vrlo je bitno da se kvarenje spriječi već tijekom same proizvodnje, ali i skladištenja, a to je moguće samo ako se poznaju uzroci kvarenja, mehanizam procesa i način sprječavanja (Čorbo, 2008.).

Vrste kvarenja do kojih dolazi u biljnim uljima mogu se podijeliti u dvije grupe:

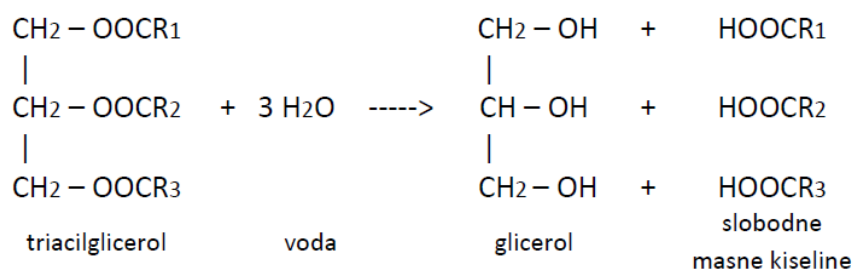
1. Enzimski i mikrobiološki procesi
 - hidrolitička razgradnja
 - β -ketooksidacija
2. Kemijski procesi
 - autooksidacija
 - termooksidacijske promjene
 - reverzija

2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Da bi došlo do ovih vrsta kvarenja ulja potrebna je odgovarajuća sredina i uvjeti razvoja enzima ili mikroorganizama poput sadržaja vode, određenog pH, temperature i sl. Proces koji su uzrokovani enzimima su karakteristični za prisutnost ulja i masti u sirovini, dok se mikroorganizmi razvijaju u proizvodima koji imaju veće udjele ulja i masti.

Hidrolitička razgradnja

Uz prisustvo vode i lipolitičkih enzima te uz povišenu temperaturu dolazi do reakcije hidrolize triacilglicerola. U toj reakciji cijepa se esterska veza između masnih kiselina i alkohola glicerola te nastaju slobodne masne kiseline (SMK) što za posljedicu ima povećanje kiselosti ulja i nastanak monoglicerida, diglicerida i glicerola (**Slika 11**).



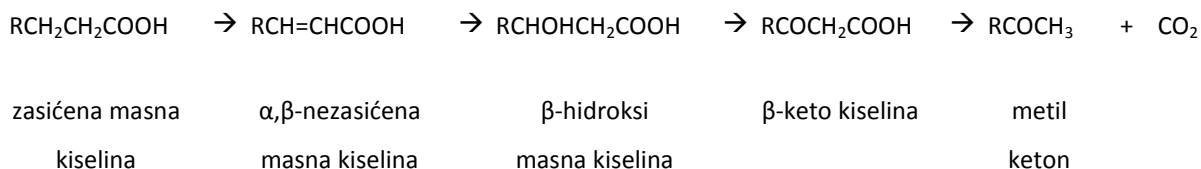
Slika 11 Hidrolitička razgradnja triacilglicerola

Udio slobodnih masnih kiselina u jestivim biljnim uljima reguliran je Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) upravo iz razloga što njihov udio predstavlja stupanj nastalih hidrolitičkih promjena. Hladno prešana i nerafinirana ulja ne smiju sadržavati više od 2 % slobodnih masnih kiselina, izraženih kao oleinska kiselina.

Ukoliko dođe do povećanja udjela SMK u gotovom proizvodu, on će postati neupotrebljiv u prehrani jer je povećanje udjela SMK popraćeno pojavom neugodnog mirisa i okusa, a to je moguće spriječiti tako da se inaktiviraju lipolitički enzimi zagrijavanjem ulja na temperaturu iznad 80 °C ili hlađenjem na temperaturu ispod -20 °C (Rade i sur., 2001.).

β-ketooksidacija

β-ketooksidacija uzrokovana je prisutnošću i djelovanjem plijesni *Aspergillus* i *Penicillium* te bakterija *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis* na zasićene masne kiseline točnije djelovanjem na metilensku skupinu u β-položaju prema karboksilnoj skupini. Pri toj reakciji nastaju primarni produkti β-keto kiseline i sekundarni produkti metil ketoni što za posljedicu ima neugodan miris užeglosti ulja i masti (**Slika 12**).



Slika 12 Reakcija β -ketoooksidacije

Osim što se javlja miris užeglosti, dolazi i do promjene boje masti jer se prilikom reakcije stvaraju i različiti pigmenti poput žutih, crvenih i plavih.

Ova reakcija se može spriječiti onemogućavanjem razvoja navedenih mikroorganizama mijenjanjem uvjeta poput temperature i pH. Najčešće se primjenjuje pasterizacija, sterilizacija te primjena konzervansa.

2.5.2. Kemijski procesi

Autoooksidacija ulja i masti

Najčešći tip kvarenja svih biljnih ulja i proizvoda u kojima se nalaze ulja su kvarenja uzrokovana oksidacijskim procesima. Oni se odvijaju uz prisustvo kisika iz zraka pri čemu on djeluje na dvostruke veze nezasićenog lanca masne kiseline te dolazi do nastanka slobodnih radikala.

Polinezasićene masne kiseline reaktivnije su od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina te su iz tog razloga podložnije oksidaciji i brže oksidiraju od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina.

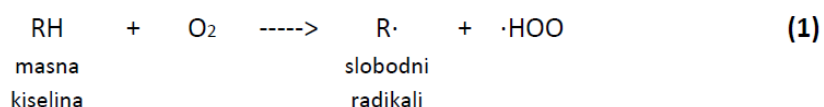
Hoće li se autoooksidacija odvijati brže ili sporije ovisi o nekoliko čimbenika poput samog sastava ulja, uvjetima čuvanja i prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju odnosno usporavaju ovu reakciju. Čimbenici koji ubrzavaju ovu reakciju nazivaju se proooksidansi i uključuju temperaturu, svjetlo i tragove metala, a čimbenici koji ju usporavaju nazivaju se antioksidansima (Martin-Polvillo i sur., 2004.).

Autoooksidacija je lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala i odvija se u tri faze:

1. Inicijacija,
2. Propagacija i
3. Terminacija.

Inicijacija

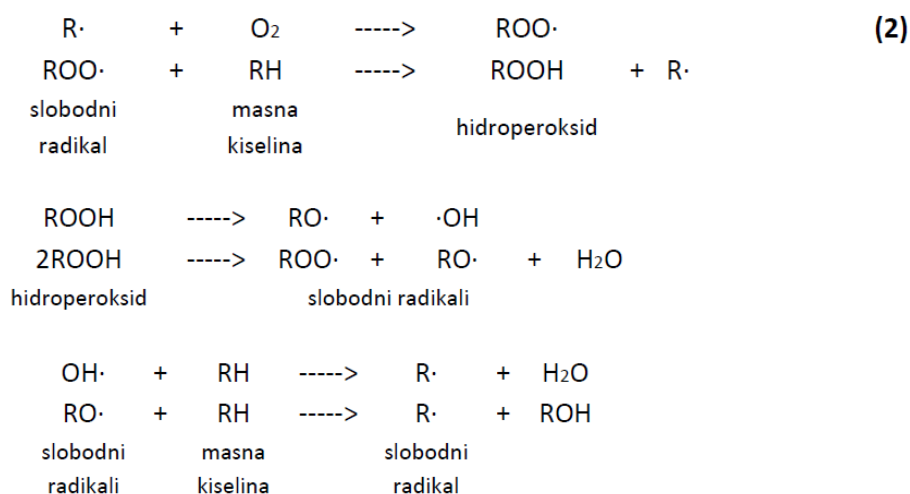
U prvoj fazi **(1)** kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline na taj način da dolazi do homolitičkog cijepanja na metilnim skupinama nezasićenih masnih kiselina pri čemu se izdvaja vodik i nastaju slobodni radikali. Navedena reakcija odvija se pod djelovanjem topline, energije vidljivog ili ultraljubičastog svjetla ili uz katalitičko djelovanje iona metala.

*Propagacija*

U drugoj fazi **(2)** kisik se veže na slobodne radikale masnih kiselina koji su nastali u fazi inicijacije te pri tome nastaju slobodni radikali peroksida i hidroperoksida.

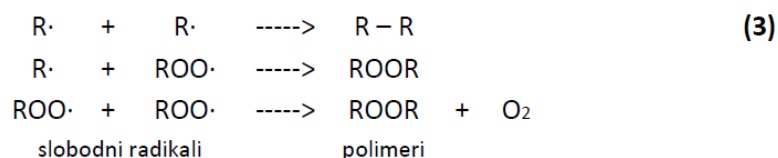
Hidroperoksidi, primarni produkti oksidacije, dalje se razgrađuju na slobodne radikale RO•, ROO• i •OH budući da su vrlo nestabilni. Osim navedenih slobodnih radikala, formiraju se i sekundarni produkti oksidacije poput aldehida, ketona, masnih kiselina i alkohola koji mastima i uljima daju neugodan, užegli miris karakterističan za oksidiranu mast. Mnogi od njih su reaktivni spojevi i mogu pokrenuti lančanu reakciju oksidacije *in vivo* (Shahidi, 1997.).

Novonastali radikali, RO•, ROO• i •OH, pokreću niz novih lančanih reakcija te proces autooksidacije postaje autokataliziran.



Terminacija

Završna faza **(3)** uključuje nastajanje polimera, poput R-R i ROOR, međusobnom reakcijom slobodnih radikala nastalih u fazi propagacije. Polimeri nisu nestabilni poput slobodnih radikala tako da se njihovim nastankom proces autooksidacije usporava, odnosno završava.



Termooksidacijske promjene

Uz oksidaciju, pri visokim temperaturama (> 150 °C) u prisustvu zraka, dolazi i do termooksidacijskih promjena u uljima i mastima.

Stupanj termooksidacijskih promjena ovisi o vrsti ulja, temperaturi i trajanju izloženosti ulja visokoj temperaturi. Nakon određenog vremena zagrijavanja pri višim temperaturama, osim produkata oksidacije, doći će do stvaranja i produkata termooksidacije. Produkti termooksidacije su ciklične masne kiseline, dimeri i polimeri triglicerola, oksipolimeri i drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi (Vidyasagar i sur., 1974.).

Produkti termooksidacije su vrlo nepoželjni za naš organizam, posebice ciklične masne kiseline i polimeri te je potrebno vršiti kontrolu kvalitete ulja tijekom prženja. Glavna metoda za određivanje termooksidacijskih produkata je određivanje jodnog broja. Ukoliko se on snizi za 5 %, ulje se više ne smije koristiti za prženje hrane.

Reverzija

Ova pojava je karakteristična za neka ulja kod kojih se nakon kraćeg vremena čuvanja javlja neugodan miris na sirovinu ili ribu. Najčešće se javlja kod sojinog ulja i nešto manje kod ulja repice.

Uzroci reverzije još nisu posve poznati. Naime, jedan dio autora smatra da razgradni produkti nekih negliceridnih sastojaka potiču reverziju, dok drugi dio smatra da je ona uzrokovana nastankom razgradnih produkata linolenske kiseline. Sojino ulje sadrži 6-9 % linolenske kiseline te je upravo iz tog razloga reverzija najučestalija pojava u tom ulju.

2.6 STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Sve skupine biljnih ulja osjetljive su na oksidacijsko kvarenje tako da ih je potrebno stabilizirati kako bi ih se moglo što duže sačuvati, a da pri tome ostanu svježa.

Kontrolom oksidacijske stabilnosti ulja i proizvoda koji sadrže ulje utječe se na vijek trajanja, stabilnost tijekom skladištenja, ali i na samo prihvaćanje od strane potrošača (Pićurić-Jovanović i sur., 1999.).

Ovisno o sastavu masnih kiselina, vrijeme pri kojemu će ulje biti stabilno će varirati. Naime, prisutnost polinezasićenih masnih kiselina ubrzat će oksidacijsko kvarenje jer su one reaktivnije od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina. Također, prisutnost tvari poput slobodnih masnih kiselina i tragova metala ubrzava kvarenje. Ipak neke tvari prirodno prisutne u uljima mogu produžiti oksidacijsku stabilnost, a to su tokoferoli, karotenoidi, fenolne tvari i sl.

Stabilnost biljnih ulja mogu poboljšati i tvari čijim se dodatkom inhibira odnosno usporava oksidacijsko kvarenje ulja, a te se tvari nazivaju antioksidansima. Mogu se koristiti prirodni i sintetski antioksidansi (Yanishlieva i Marinova, 2001.; Merrill i sur., 2008.).

Moureu i Dufraisse su još 1920. godine utvrdili da određeni kemijski spojevi (antioksidansi) dodani u vrlo malim količinama utječu na usporavanje oksidacijskog kvarenja. Također, utvrđeno je da fenolni spojevi imaju značajno antioksidacijsko djelovanje.

Pravilnikom o prehrambenim aditivima (NN 62/2010) regulirane su koncentracije sintetskih antioksidanasa koji se mogu dodavati, a ubrajaju se u aditive.

2.6.1. Antioksidansi

Antioksidansi se definiraju kao reducirajuće tvari koje u vrlo malim koncentracijama sprječavaju ili usporavaju oksidacijsko kvarenje i produžuju oksidacijsku stabilnost ulja tri do šest puta (Yanishlieve i Marinova, 2001.).

Antioksidansi mogu spriječiti ili odgoditi oksidaciju, no ukoliko je ona već nastupila ne mogu poboljšati kvalitetu tada već oksidiranog ulja (Schuler, 1990.).

Djelovanje antioksidanasa ovisi o:

- vremenu kada će se dodati u ulje,

- sastavu masnih kiselina u ulju,
- udjelu antioksidanasa već prisutnih u ulju,
- svojstvima antioksidanasa,
- dodanoj koncentraciji antioksidansa i
- uvjetima čuvanja ulja.

Uvjeti koje moraju ispunjavati antioksidansi su:

- učinkovitost pri malim koncentracijama,
- kompatibilnost sa supstratom,
- ne smije utjecati na senzorska svojstva ulja (stran miris, okus i boja) i
- ne smiju biti toksični za potrošače (Schuler, 1990.).

Najbolje je dodati antioksidanse u svježe ulje ili mast niskog peroksidnog broja. Ako je peroksidni broj visok, slabije je djelovanje antioksidansa. Peroksidni broj je indikator svježine ulja odnosno što je on veći i kvarenje je uznapredovalo.

Antioksidansi koji se prirodno nalaze u ulju ili su naknadno dodani štite ulje sve do trenutka dok se ne potroše. U pravilu povećanjem koncentracije dodanog antioksidansa povećava se i sama oksidacijska stabilnost. Međutim, ovo pravilo ne vrijedi za sve antioksidanse jer neki mogu djelovati upravo suprotno, povećanjem koncentracije ubrzavaju oksidacijsko kvarenje ulja (Bandoniene i sur., 2000.). Tada antioksidansi djeluju kao prooksidansi, a prooksidansi su, ranije spomenuti, tragovi metala i slobodne masne kiseline te oni ubrzavaju razgradnju hidroperoksida, ali djeluju i na nezasićene masne kiseline pa se stvaraju novi slobodni radikali.

Djelovanje prirodnih i sintetskih antioksidanasa može se prikazati stabilizacijskim ili zaštitnim faktorom (PF), koji pokazuje koliko se puta povećala stabilnost ulja prilikom dodatka određenog antioksidansa, prema izrazu **(4)** (Yanishlieva i Marinova, 2001.):

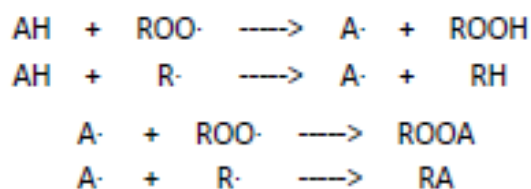
$$PF = IP_{inh} / IP_0 \quad (4)$$

IP_{inh} = indukcijski period uzorka ulja s dodatkom antioksidansa [h],

IP_0 = indukcijski period uzorka ulja bez dodanog antioksidansa [h].

Karakteristično za antioksidanse je to da mogu djelovati u različitim fazama procesa oksidacijskog kvarenja te ih prema tome dijelimo na primarne i sekundarne. Mogu djelovati u inicijaciji i propagaciji autooksidacije, u stvaranju singlet kisika, razaranju hidroperoksida na kratkolančane spojeve i sl.

Primarni antioksidansi doniraju vodikov atom slobodnom radikalu ili idu u reakciju zajedno sa slobodnim radikalom i pri tome stvaraju stabilan produkt koji se više ne može uključiti u proces oksidacije. Drugim riječima, "hvataju" alkil radikale ($R\bullet$) u fazi inicijacije, dok u fazi propagacije "hvataju" peroksi radikale ($ROO\bullet$) (Slika 13).



Slika 13 Mehanizam djelovanja primarnih antioksidanasa

U **Tablici 3** prikazani su primarni antioksidansi koji se primjenjuju u hrani, uključujući galate, fenole, hidrokvinone, BHA, BHT, tokoferole, flavonoide, askorbate, ali i različite ekstrakte biljaka i začina poput ekstrakta ružmarina, zelenog čaja, kadulje i sl.

Tablica 3 Primarni antioksidansi koji se primjenjuju u hrani (Shahidi, 2005.)

PRIRODNI	SINTETSKI
Karotenoidi	Butil hidroksianisol (BHA)
Flavonoidi	Butil hidroksitoluen (BHT)
Fenolne kiseline	Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ)
Tokoferoli i tokotrienoli	Propil galat

Za razliku od primarnih, sekundarni antioksidansi će pokazati svoju antioksidacijsku aktivnost jedino uz prisustvo neke druge komponente. Limunska kiselina imati će antioksidacijsko djelovanje jedino u prisustvu metalnih iona, dok će askorbinska kiselina biti aktivna u prisustvu nekog od primarnih antioksidanasa npr. tokoferola (Gordon, 2001.).

Sekundarni antioksidansi uključuju:

- etilendiamin tetra-acetat (EDTA),
- limunsku kiselinu,
- fosforu kiselinu i
- određene aminokiseline.

Kako bi zaustavljanje ili usporavanje oksidacijskog kvarenja ulja i masti bilo uspješno, primarni i sekundarni antioksidansi se koriste zajedno.

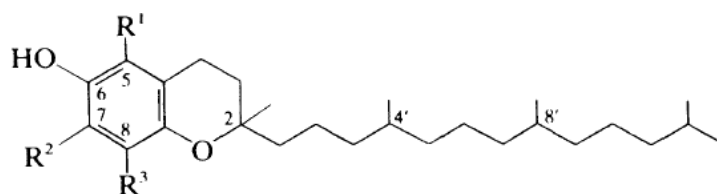
Prirodni antioksidansi

Prirodni antioksidansi obuhvaćaju brojne skupine spojeva i mogu se pronaći među hidrolizatima proteina, aminokiselinama i dipeptidima, tokoferolima i njihovim derivatima, karotenoidima, fosfolipidima te uključuju i askorbinsku kiselinu (Wijerante i sur., 2006.).

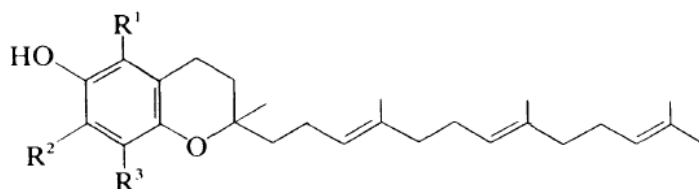
Najpoznatiji su tokoferoli i askorbinska kiselina, a sve više u zadnje vrijeme pridaje se pažnja biljnim ekstraktima. Posebice ekstraktima začina koji sadrže karnozičnu kiselinu, a to su ekstrakti ružmarina i kadulje te još neke spojeve koji su karakteristični za ekstrakt ružmarina (Schuler, 1990.).

Tokoli su jedni od najzastupljenijih prirodnih antioksidanasa koji se nalaze u biljnim uljima, a uključuju dvije grupe: tokoferole i tokotrienole. Po kemijskom sastavu su metil derivati cikličkog alkohola tokola, a nalaze se u uljima i mastima u obliku neosapunjivih tvari.

U prirodi postoji osam tokola, a pojavljuju se u α , β , γ i δ oblicima ovisno o rasporedu metilnih grupa na kromanolnom prstenu te o tom rasporedu ovisi njihovo biološko i antioksidacijsko djelovanje. Tokoferoli imaju zasićene veze u pobočnom lancu (**Slika 14**), dok tokotrienoli imaju nezasićene veze u pobočnom lancu (**Slika 15**) (Schuler, 1990.).

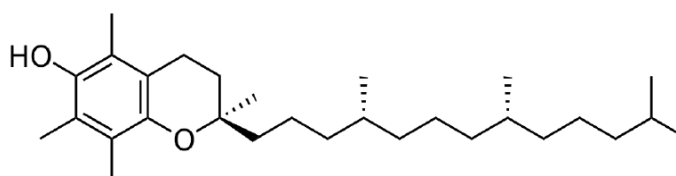


Slika 14 Strukturna formula tokoferola



Slika 15 Strukturna formula tokotrienola

Najbolje vitaminsko djelovanje ima α -tokoferol (**Slika 16**), dok najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju γ -tokoferol i δ -tokoferol. α -tokoferol je poznat pod nazivom vitamin E koji se degradira u prisustvu UV svjetlosti i pri povišenoj temperaturi (Shahidi, 2000.).



Slika 16 Strukturna formula α -tokoferola

Biljna ulja su prirodni izvor tokoferola, ali njihov sadržaj može varirati s obzirom na vrstu i uvjete uzgoja sirovine te ovisi i o uvjetima procesiranja i skladištenja samog ulja (Schuler, 1990.).

Velik udio tokoferola se nalazi u ulju zobi te se ono može dodavati drugim uljima kako bi ih stabiliziralo i zaštitilo od oksidacijskog kvarenja. Također, kombinacija tokoferola s drugim antioksidansom, primjerice askorbinskom kiselinom, može osigurati zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja (Shahidi, 2000.).

Nadalje, nakon tokoferola, najučestaliji prirodni antioksidans je askorbinska kiselina odnosno vitamin C. Njegova važnost sve više raste jer ima ulogu u poboljšanju kvalitete i produženju vijeka trajanja proizvoda. Antioksidacijsko djelovanje askorbinske kiseline uključuje:

- hvatanje različitih forma kisika (singlet kisik, hidroksil radikale i superoksida) čime se askorbinska kiselina oksidira i prelazi u askorbat slobodni radikal,
- reducira slobodne radikale odnosno sprječava međusobne reakcije između radikala i na taj način smanjuje mogućnost kvarenja proizvoda,
- reducira primarne antioksidativne radikale djelujući kao sinergist (Schuler, 1990.).

Osim navedenih, tokoferola i askorbinske kiseline, prirodnim antioksidansima se smatraju i karotenoidi, posebice β -karoten. Istraživanja su pokazala da β -karoten ima jače djelovanje ukoliko je u sinergiji s vitaminom E (Percival, 1996.).

Flavonoidi također pripadaju prirodnim antioksidansima od kojih su najpoznatiji kvercetin, ramnetin i kampferol, ali se rijetko mogu pronaći kao komercijalno dostupni proizvodi (Schuler, 1990.).

U zadnje vrijeme, sve se više pažnje pridaje ekstraktima biljaka i začina jer je utvrđeno da imaju različite komponente koje imaju antioksidacijsku sposobnost, a u većini slučajeva to su spojevi fenolnog tipa. Najčešće se koriste ekstrakti ružmarina i kadulje. Njihova učinkovitost uvelike ovisi o supstratu i uvjetima skladištenja proizvoda. Osim ekstrakta biljaka i začina, koriste se i ekstrakti čajeva, poput zelenog čaja. Poznato je da sadrži velik udio polifenola za koje je poznato da imaju antioksidacijsko djelovanje. U lišću zelenog čaja nalaze se katehini i epigalokatehin galat koji su odgovorni za antioksidacijsko djelovanje i zaštitu ulja od kvarenja, ukoliko se dodaju u ulje. Međutim, ekstrakt zelenog čaja može djelovati i kao prooksidans ukoliko dođe do takvih uvjeta tijekom čuvanja koji dovode do fotooksidacije tako da je potrebno vrlo dobro kontrolirati skladištenje (Shahidi, 2000.).

Prilikom primjene prirodnih antioksidanasa potrebno je voditi računa o senzorskim svojstvima samog proizvoda. Naime, oni ne bi smjeli utjecati na boju, okus i miris ulja, nego bi ta svojstva trebala ostati karakteristična za ulje, ovisno o sirovini od koje je dobiveno.

Sintetski antioksidansi

Sintetski antioksidansi su kontrolirani Pravilnikom o prehranbenim aditivima (NN 62/2010) i njihovo dodavanje je strogo propisano budući da su oni stvoreni kemijskim putem i ne nalaze se prirodno u hrani.

U ovu grupu antioksidanasa ubrajamo:

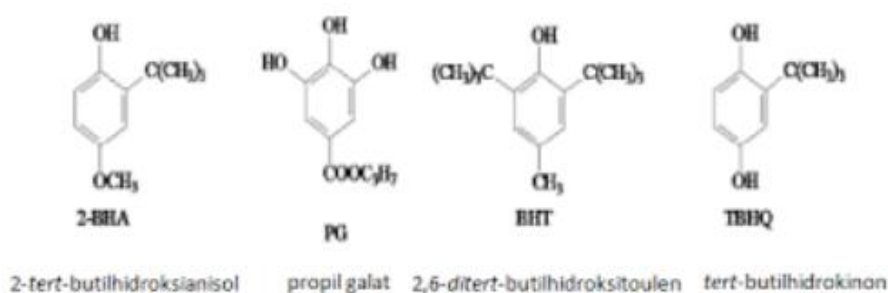
- butil hidroksianisol (BHA; E320),
- butil hidoksitoluen (BHT; E321),
- alkil esteri galne kiseline: propil galat (PG; E310), oktil galat (OG; E311), dodecil galat (E312) i
- tercijarni butilhidrokinon (TBHQ; E319) (**Slika 17**).

Provedena su istraživanja koja su pokazala kako su sintetski antioksidansi manje učinkoviti od prirodnih (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001.).

Iako, sintetski antioksidansi se češće koriste od prirodnih iz razloga što se prirodni tek otkrivaju i potrebna su dodatna istraživanja koja će potvrditi njihovo antioksidacijsko djelovanje u određenim proizvodima, a samim time potrebno je utvrditi i optimalnu koncentraciju pri kojoj djeluju (Shebis i sur., 2013.).

Prednost sintetskih antioksidanasa je to da su jeftiniji od prirodnih te da su termički stabilniji, ali prirodni imaju snažnije, efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje. Terc-butilhidrokinon (TBHQ) je u nekim zemljama zabranjen i ne smije se koristiti u proizvodima.

Dopuštene koncentracije se kreću od 0,005 % do 0,02 %, a one su regulirane Pravilnikom o prehrambenim aditivima (NN 62/2010).



Slika 17 Najpoznatiji sintetski antioksidansi

2.6.2. Sinergisti

Sinergisti sami po sebi nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali u kombinaciji s antioksidansima produžuju njihovo djelovanje čak i do tri puta. Djeluju na sljedeće načine:

- vežu ione metala, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje,
- predaju svoj vodikov atom antioksidansu, na taj ga način regeneriraju i produžuju vrijeme djelovanja,
- sprječavaju antioksidanse da razgrade perokside na taj način da se vežu s radikalom antioksidansa i zaustavljaju njegov utjecaj.

Dodatkom sinergista smanjuje se potrebna količina antioksidansa, a to u konačnici dovodi do manjih troškova i manja je mogućnost pojave neželjenih posljedica u proizvodu (Schuler, 1990.). Međutim, ne djeluju svi sinergisti sa svakim antioksidansom, potrebne su određene kombinacije koje se utvrđuju ispitivanjima. Najčešća kombinacija su tokoferoli s askorbatima te je utvrđeno da tokoferoli u takvoj smjesi imaju jače antioksidacijsko djelovanje.

Najpoznatiji sinergisti koji pripadaju skupini organskih kiselina su limunska, askorbinska i octena kiselina, zatim monoizopropilcitat i askorbilpalmitat te lecitin.

Koncentracije koje se smiju dodavati regulirane su Pravilnikom o prehrambenim aditivima (NN 62/2010) te one iznose između 0,005 % i 0,02 %.

2.7 ODRŽIVOST ILI OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Održivost ili oksidacijska stabilnost predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacijskog kvarenja. Važno je poznavati održivost ulja iz razloga što je tada moguće utvrditi vrijeme tijekom kojeg se ona mogu sačuvati bez bitnih promjena kvalitete, a moguće je utvrditi i rok trajanja samog ulja.

Postoje različite metode pomoću kojih se može odrediti oksidacijska stabilnost, a one se temelje na ubrzanoj oksidaciji ulja ili masti utjecajem jednog od čimbenika koji ubrzavaju proces kvarenja. U praksi se najviše koriste one kod kojih se oksidacija ulja ili masti ubrzava utjecajem na temperaturu. Danas se najčešće koriste u kombinaciji više metoda kako bi se dobili potpuniji podaci jer ne postoji jedinstvena metoda koja bi mogla sve obuhvatiti.

Provode se tako da se uzorak drži kod točno određene temperature u termostatu i prati se porast peroksidnog broja ili promjena senzorskih svojstava.

Za oksidacijsku stabilnost uzima se vrijeme u satima i danima koje je potrebno da ispitivani uzorak dostigne unaprijed određenu vrijednost peroksidnog broja ili se organoleptički utvrdi pojava užeglog mirisa.

2.7.1. AOM (Active Oxygen Method) metoda ili Swift test

Uzorci se zagrijevaju u Swift aparatu na temperaturu od 97,8 °C pri čemu se kroz uzorke propušta određena količina zraka. U određenim vremenskim intervalima uzorci ulja se uzimaju te im se određuje vrijednost peroksidnog broja sve dok on ne postigne unaprijed utvrđenu vrijednost. Najčešće se određuje do peroksidnog broja 5 mmol O₂/kg, a kvalitetnim uljem dobre stabilnosti se smatra ono ulje koje nakon 8 sati Swift testa ima peroksidni broj manji od 5 mmol O₂/kg. Metoda je standardizirana i daje ponovljive rezultate te ima najveću primjenu u praksi (Rade i sur., 2001.).

Ispitivanjima je pokazano kako jedan sat AOM metode odgovara 20 dana čuvanja ulja pri sobnoj temperaturi.

2.7.2. Schaal oven test

Schaal Oven test ili Oven test najstarija je i najjednostavnija metoda. Uzorci se drže u termostatu ili sušioniku na 60 °C ili 63 °C te se tijekom određenog vremena prati porast vrijednosti peroksidnog broja uz praćenje organoleptičkih promjena.

Budući da metoda nije standardizirana primjenjuje se više načina određivanja tako da se za održivost može uzeti vrijeme u danima za koje peroksidni broj dostigne određenu vrijednost ili se organoleptičkim ispitivanjem utvrdi pojava užeglosti, a postoji i način da se odredi vrijeme u danima (npr. 4 dana) te se svaki dan u isto vrijeme određuje vrijednost peroksidnog broja.

Ispitivanjem je utvrđeno da jedan dan Oven testa odgovara održivosti ulja od 6 do 12 dana pri sobnoj temperaturi (Dimić i Turkulov, 2000.).

2.7.3. Rancimat test

Rancimat test je najbolja i najpreciznija instrumentalna metoda, a temelji se na ubrzanom kvarenju ulja pri povišenim temperaturama od 100 °C, 110 °C i 120 °C te propuhivanju zraka kroz uzorak. Za razliku od ostalih metoda gdje se određuje vrijednost peroksidnog broja, u ovom slučaju određuju se nižemolekularne hlapljive kiseline poput mravlje, octene, propionske i kapronske na način da se uvode iz reakcijske posude Rancimat uređaja u deioniziranu vodu. Pri tome se mjeri porast vodljivosti vode, a što zapravo predstavlja indirektan način praćenja procesa oksidacijskog kvarenja ulja ili masti.

Pomoću ovog uređaja određuje se dužina indukcijskog perioda (IP) u satima pri točno definiranim uvjetima provedbe testa, a IP ukazuje na otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju (Rade i sur., 2001.).

Ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost što je IP duži (Laubli i Bruttal, 1986.).

2.7.4. Test održivosti na 98 °C

Ukoliko nedostaje Swift aparatura iz AOM testa, moguće je koristiti termostat ili sušionik te se tada takva metoda naziva Test održivosti na 98 °C. Uzorci se zagrijavaju i drže u termostatu ili sušioniku na 98 °C te se svakih sat vremena uzimaju i određuje se vrijednost peroksidnog broja do unaprijed dogovorene i utvrđene vrijednosti (Moslavac, 2013.).

Metoda nije standardizirana, ali je nađena dobra korelacija između rezultata ove metode i Swift testa te Schaal Oven testa. Utvrđeno je da jedan sat Testa održivosti na 98 °C odgovara 10 do 15 dana čuvanja ulja pri sobnoj temperaturi (Moslavac, 2013.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je primjenom pužne preše proizvesti sirovo ulje iz kojeg je sedimentacijom i filtracijom dobiveno hladno prešano ulje koštice šljive. U radu je ispitan utjecaj procesnih parametara prešanja: temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, veličina otvora glave preše za izlaz pogače i brzina pužnice odnosno frekvencija elektromotora na iskorištenje ulja. Također, određen je udio ulja i vode u sjemenkama prije prešanja te udio vode i ulja nakon prešanja u pogači koja je zaostala kao nusproizvod procesa prešanja. Na proizvedenom hladno prešanom ulju određeni su osnovni parametri kvalitete ulja poput vrijednosti peroksidnog broja, udjela slobodnih masnih kiselina, udjela vode i udjela netopljivih nečistoća. Primjenom Testa održivosti ulja na 98 °C ispitan je utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost ulja koštice šljive tijekom 20 sati testa.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Za provedbu ovog diplomskog rada korištene su sjemenke koštice šljive iz kojih je dobiveno hladno prešano ulje primjenom pužne preše te četiri različite vrste antioksidanasa koji su dodani radi poboljšanja oksidacijske stabilnosti ulja.

Koštice šljive

Koštice šljive prikupljene su na području Slavonije i Baranje, očišćene od mezokarpa te osušene na prirodnim uvjetima. Čuvane su neoljuštene u vrećama na tamnom i suhom mjestu pri sobnoj temperaturi.

Koštice su mljevene neposredno prije prešanja kako bi se sjemenka oslobodila i kako bi se mogla koristiti za proizvodnju hladno prešanog ulja.

Antioksidansi

Ekstrakt ružmarina tip OxyLess® CS

Oxy Less CS prirodni je ekstrakt listova ružmarina (*Romarinus officinalis* L.) proizveden je u praškastom obliku u Francuskoj (tvrtka NATUREX). Udio karnosolne kiseline je od 18 % do 22 %, zaštitni faktor (PF) je veći od 12 %, suha tvar ekstrakta je od 92 % do 98 %.

U ispitivanju je upotrijebljen u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

Ekstrakt zelenog čaja

Prirodni je ekstrakt dobiven iz listova zelenog čaja (*Camellia sintensis* L.), proizveden je u praškastom obliku u Francuskoj (tvrtka NATUREX). Udio epigalokatehin galata (EGCG) veći je od 45 %, udio ukupnih polifenola veći je od 98 %, udio kofeina manji je od 2 %, a udio katehina veći je od 80 %.

U ispitivanju je upotrijebljen u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

Eterično ulje primorskog vriska

Dobiveno je parnom destilacijom cvjetnih vrhova primorskog vriska (*Satureja montana* L.). Eterično ulje korišteno u ovom ispitivanju proizvedeno je od strane Instituta za ratarstvo i povrtlarstvo iz Novog Sada u Srbiji.

U ispitivanju je upotrijebljeno u udjelu 0,1 % računato na masu ulja.

Oktil galat

Oktil galat sintetski je antioksidans, a u istraživanju dodan je u ulje u udjelu 0,01 %.

Pužna preša

Za proizvodnju hladno prešanog ulja koštice šljive korištena je kontinuirana pužna preša tvrtke "ElektroMotor-Šimon". Tip preše je SPU 20, a kapacitet prešanja je 20 – 25 kg/h, snage elektromotora 1,5 kW.

Procesni parametri tijekom hladnog prešanja

Tijekom prešanja sjemenki koštice šljive ispitivali su se sljedeći procesni parametri na efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja:

- a) Veličina otvora glave preše (5, 8, 10 mm) koja utječe na promjer pogače koja predstavlja nusprodukt prešanja,
- b) Frekvencija elektromotora (25, 30, 35 Hz) koja utječe na brzinu pužnice tijekom prešanja,
- c) Temperatura zagrijavanja glave preše (80, 90, 100 °C) kod izlaza pogače koja osigurava stvaranje plastičnih svojstava pogače čime je olakšan njen izlazak.

3.2.2. Metode

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja i vlage u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama i udio ulja zaostalog u pogači nakon prešanja određen je standardnom metodom ekstrakcije ulja po Soxhlet-u (**Slika 18**).

Ekstrakcija ulja odvija se u aparaturi koja se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila, a kao otapalo korišten je petrol – eter. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja se ekstraktor s tuljkom u kojem je uzorak. U ekstraktor s uzorkom dodano je otapalo, a na ekstraktor pričvršćeno hladilo i provedena je ekstrakcija. Otapalo se predestilira na kraju ekstrakcije, a zaostalo ulje u tikvici se suši i važe. Udio ulja računa se prema formuli **(5)**:

$$\text{Udio ulja [\%]} = (a-b) * 100 / c \quad (5)$$

gdje je:

- a – masa tikvice s uljem [g],
- b – masa prazne tikve [g],
- c – masa uzorka koji se ispituje [g].



Slika 18 Ekstrakcija ulja po Soxhlet-u

Određivanje udjela vlage u sjemenkama provodi se zagrijavanjem u sušioniku pri temperaturi 103 ± 2 °C. Prethodno izmljeveni uzorak sjemenki stavlja se u posudicu bez poklopca u zagrijani sušionk. Posudica se zatvori nakon 2 sata sušenja i stavlja se u eksikator

na hlađenje do sobne temperature. Nakon hlađenja uzorak se izvaže i ponovo stavlja u sušionik na jedan sat. Sušenje se provodi do konstantne mase, odnosno dok razlika između dva uzastopna mjerenja ne bude najviše 0,005 g. Udio vlage u sjemenkama izražava se u postocima (%), a izračunava se po formuli **(6)**:

$$\% \text{ vode} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) * 100 \quad (6)$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice [g],

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja [g],

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja [g].

3.2.2.2. Određivanje stupnja djelovanja preše

Na temelju udjela ulja u sirovini i dobivenoj pogači, može se izračunati prinos prešanog ulja, odnosno stupanj djelovanja prešanja (Dimić i Turkulov, 2000.).

Količina prešanog ulja (%) izračunava se primjenom formule **(7)**:

$$U [\%] = U_0 - U_p * (a - b) \quad (7)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja [%],

U_0 – udio ulja u sirovini [%],

U_p – udio ulja u pogači [%],

a – suha tvar u sirovini [%],

b – suha tvar u pogači [%].

Stupanj djelovanja preše (P) izračunava se prema formuli **(8)**:

$$P [\%] = (U / U_0) * 100 \quad (8)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja [%],

U_0 – udio ulja u sirovini [%].

3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje vrijednosti peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj služi za određivanje primarnih produkata oksidacije ulja, zapravo predstavlja indikator oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. U ovom ispitivanju određen je standardnom metodom prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3960:2010 pod nazivom Određivanje peroksidnog broja – Jodometrijsko određivanje točke završetka (HRN, 2007.). Rezultati su izraženi kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O₂/kg).

Određuje se na način da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma, promiješa te se doda otopina kalij jodida (KI). Uzorak se miješa rukom točno jednu minutu, a nakon toga se razrijedi prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, zatim se dodaje otopina škroba koja služi kao indikator.

Jod se oslobađa iz otopine kalij jodida djelovanjem peroksida, a zatim se tako nastali jod određuje titracijom s natrij-tiosulfatom. Na isti način provodi se i slijepa proba, ali bez ulja.

Peroksidni broj su mL 0,002 M otopine natrij tiosulfata potrebnog za redukciju one količine joda koji oslobodi 1 g masti ili ulja iz kalij jodida, a izražava se prema formuli (9):

$$\text{Pbr [mmol O}_2\text{/kg]} = (V_1 - V_0) * 5 / m \quad (9)$$

gdje je:

V₁ – volumen otopine Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL),

V₀ – volumen otopine Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepa probe (mL),

m – masa uzorka ulja (g).

Određivanje udjela slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerole sadrže i određenu količinu slobodnih masnih kiselina koje su nastale kao produkti hidrolitičke razgradnje triacilglicerola. Udio slobodnih masnih kiselina u ulju ovisi o upotrebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, a može se izraziti kao:

- kiselinski broj,

- kiselinski supanj ili
- % SMK izražen kao oleinska kiselina.

Udio slobodnih masnih kiselina određen je primjenom standardne metode prema normi HRN EN ISO 660:2010 pod nazivom Određivanje kiselinskog broja i kiselosti (HRN, 2009.). Princip metode je titracija ulja s otopinom natrijeva hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$. Nakon vaganja uzorak se prelije s neutralnom smjesom etera i etanola te promiješa, zatim se doda nekoliko kapi fenolftaleina koji služi kao indikator i titrira s $0,1 \text{ M}$ otopinom NaOH do promjene boje.

Udio SMK izražava se kao % oleinske kiseline prema formuli **(10)**:

$$\text{SMK [\% oleinske kiseline]} = V \cdot C \cdot M / 10 \cdot m \quad \text{(10)}$$

gdje je:

V – volumen utrošene otopine NaOH za titraciju uzorka (mL),

c – koncentracija otopine NaOH utrošenog za titraciju ($0,1 \text{ mol/L}$),

M – molekularna masa oleinske kiseline (282 g/mol),

m – masa uzorka ulja (g).

Određivanje vlage u ulju

Količina vlage i hlapljivih tvari pokazatelj je kvalitete biljnih ulja. Ukoliko je prisutna vlaga u ulju pri određenim uvjetima može doći do hidrolitičkih promjena, odnosno povećava se udio slobodnih masnih kiselina. Isto tako, može doći do promjena senzorskih karakteristika ulja i smanjenja kvalitete uslijed pojave zamućenja ulja. Princip metode za određivanje vlage i isparljivih tvari u ulju je taj da se uzorak zagrijava u sušioniku pri točno definiranim uvjetima te pri tome dolazi do isparavanja vode i ostalih hlapljivih tvari. Dolazi do gubitka mase (%) pri zagrijavanju na $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, do konstantne mase. Gubitak mase utvrđuje se vaganjem.

Udio vlage određen je standardiziranom metodom HRN EN ISO 665:2004 (HRN, 2000.).

Udio vlage u ulju računa se prema formuli **(11)**:

$$\% \text{ vlage i isparljivih nečistoća} = m_1 - m_2 / m_1 - m_0 \cdot 100 \quad \text{(11)}$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice [g],

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja [g],

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja [g].

Određivanje količine netopljivih nečistoća u ulju

Udio netopljivih nečistoća parametar je kvalitete ulja i određen je Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). U slučaju nerafiniranih i hladno prešanih ulja maksimalna vrijednost propisana spomenutim Pravilnikom je 0,1 %, a u ulju dobre kvalitete često je niža od 0,03 %. Udio netopljivih nečistoća u uzorcima određivan je primjenom standardne metode prema normi HRN EN ISO 663: 2000 (HRN, 2000.).

Princip metode je da se uzorak za ispitivanje tretira odgovarajućim organskim otapalom za lipide kao što je n-heksan ili petrol-eter. Dobivena otopina se filtrira kroz stakleni filter lijevak sa sinteriranim dnom uz ispiranje taloga istim otapalom. Zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase i važe.

Udio netopljivih nečistoća u ulju izražava se kao % netopljive nečistoće, a računa se prema formuli **(12)**:

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = m_2 - m_1 / m_0 * 100 \quad \textbf{(12)}$$

gdje je:

m_0 – masa uzorka [g],

m_1 – masa osušenog filter - lijevka [g],

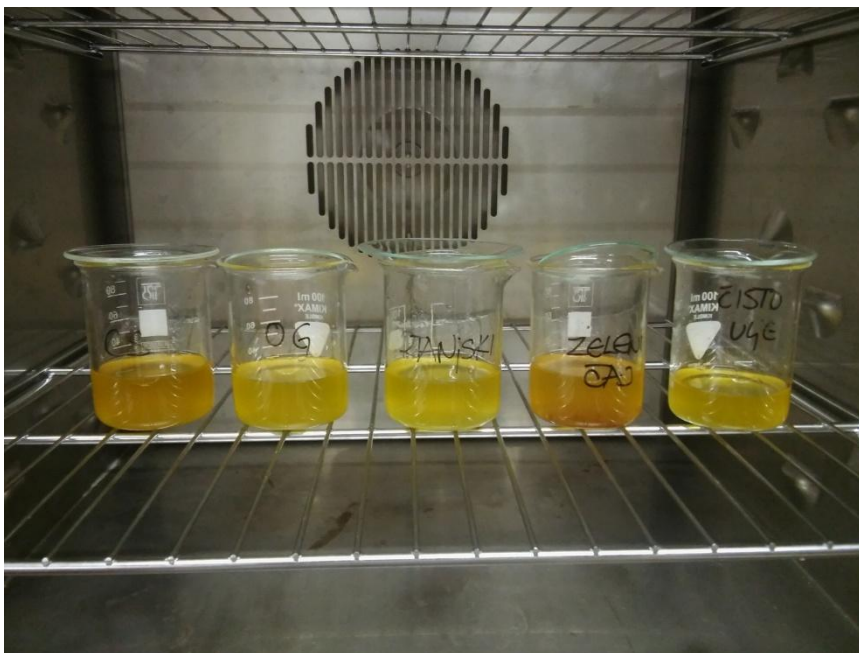
m_2 – masa filter - lijevka s nečistoćama nakon sušenja [g].

3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Priprema uzorka za analizu

U staklene čašice doda se 30 g uzorka te zatim određeni udio antioksidanasa i promješaju se staklenim štapićem. Zatim se tako pripremljene čašice zagrijavaju na temperaturu od 70 °C do 80 °C i održavaju na toj temperaturi uz miješanje 30 minuta kako bi se antioksidansi otopili i jednoliko rasporedili u ulju. Uzorci se ohlade na sobnu temperaturu, prekriju satnim

stakalcem i stavljaju u sušionik (Binder) na konstantnu temperaturu od 98 °C (**Slika 19**) čime započinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja sa i bez dodanih antioksidanasa.



Slika 19 Pripremljeni uzorci ulja sa i bez dodanih antioksidanasa postavljeni u sušionik

Uzorci

1. hladno prešano ulje koštice šljive
2. ulje + 0,2 % ekstrakt zelenog čaja
3. ulje + 0,2 % ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS
4. ulje + 0,1 % eterično ulje primorskog vriska
5. ulje + 0,01 % oktil galat

Test održivosti na 98 °C

Oksidacijska stabilnost ulja određena je prema metodi Test održivosti na 98 °C. Tijekom Testa održivosti na 98 °C svakih 60 min određena je vrijednost peroksidnog broja u prvih 6 sati testa. Nakon toga vremenski intervali za određivanje peroksidnog broja povećani su i mjerena je vrijednost peroksidnog broja u osmom, desetom, petnaestom i dvadesetom satu. Uzorci su držani ukupno 20 sati na konstantnoj temperaturi u sušionku (Binder).

Rezultati Testa održivosti na 98 °C prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja [mmol O₂/kg] u vremenskom intervalu od 20 sati.

4. REZULTATI

Tablica 4 Utjecaj veličine otvora glave preše kod izlaza pogače tijekom prešanja sjemenke koštice šljive na iskorištenje ulja

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen ulja (28 dana sedimentacija i vakuum filtracija) (mL)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 5 mm F = 25 Hz T = 100 °C	0,5	224	44	178	307,77	15,53	10,49	61,30
N = 8 mm F = 25 Hz T = 100 °C	0,5	186	44	140	332,24	19,96	10,22	50,26
N = 10 mm F = 25 Hz T = 100 °C	0,5	232	52	200	325,30	14,97	10,94	62,70

N – veličina otvora glave preše, definira promjer pogače [mm]

F – frekvencija elektromotora, regulira brzinu pužnice preše [Hz]

T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače [°C]

Tablica 5 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) tijekom prešanja sjemenke koštice šljive na iskorištenje ulja

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen ulja (28 dana sedimentacija i vakuum filtracija) (mL)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm F = 25 Hz T = 100 °C	0,5	186	44	140	332,24	19,96	10,22	50,26
N = 8 mm F = 30 Hz T = 100 °C	0,5	172	46	132	330,88	20,31	10,28	49,39
N = 8 mm F = 35 Hz T = 100 °C	0,5	190	43	158	323,90	19,64	10,48	51,06

Tablica 6 Utjecaj temperature grijača glave preše kod izlaza pogače tijekom prešanja sjemenke koštice šljive na iskorištenje ulja

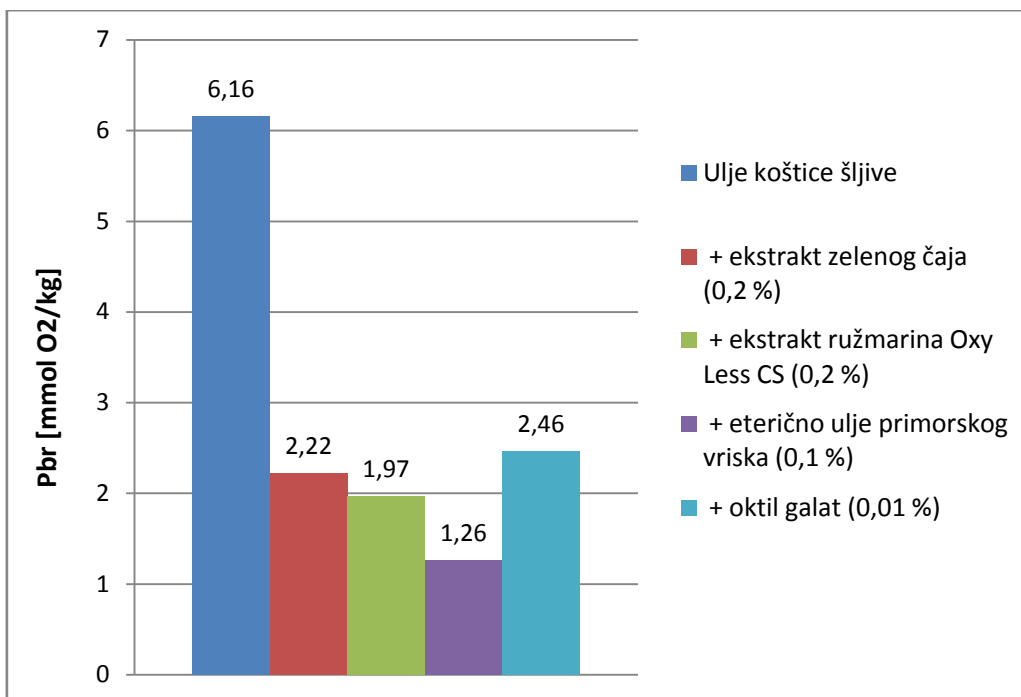
Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen ulja (28 dana sedimentacija i vakuum filtracija) (mL)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 12 mm F = 25 Hz T = 80 °C	0,3	70	37	44	224,72	18,51	6,79	48,98
N = 12 mm F = 25 Hz T = 90 °C	0,3	80	37	49	215,50	15,53	7,19	57,19
N = 12 mm F = 25 Hz T = 100 °C	0,3	90	44	71	206,99	14,67	7,08	59,56

Tablica 7 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja sjemenke koštice šljive usporedno s maksimalnim dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12)

Parametar kvalitete	Rezultat	Pravilnik o jestivim uljima i mastima (max. vrijednost)
Peroksidni broj, Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	7
Slobodne masne kiseline, SMK (%)	0,315	2
Udio vode (%)	0,085	0,4
Udio netopljivih nečistoća, (%)	0,455	0,1

Tablica 8 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja koštice šljive, sa i bez dodanog antioksidansa, određena Testom održivosti na 98 °C

Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr (mmol O ₂ /kg)										
		0. sat	1.sat	2.sat	3.sat	4.sat	5.sat	6.sat	8. sat	10. sat	15. sat	20. sat
Ulje koštice šljive	-	0	0	0,52	1,31	1,95	2,35	2,44	2,93	3,05	3,75	6,16
+ ekstrakt zelenog čaja	0,2		0	0,25	0,58	0,56	0,96	1,02	1,49	1,50	2,03	2,22
+ ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,2		0	0	0,24	0,49	0,54	0,47	0,76	1,01	1,02	1,97
+ eterično ulje primorskog vriska	0,1		0	0	0,45	0,47	0,51	0,49	0,49	0,76	1,01	1,26
+ oktil galat	0,01		0	0	0,56	0,77	0,74	1,14	1,19	1,38	1,59	2,46



Slika 20 Utjecaj dodatka različitih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost, izraženu kao vrijednost peroksidnog broja, hladno prešanog ulja sjemenke koštice šljive nakon 20 sati provođenja Testa održivosti na 98 °C

5. RASPRAVA

5.1. UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

Prije prešanja sjemenki koštice šljive na pužnoj preši određen im je udio vlage i udio ulja prema standardnim metodama. Udio vlage iznosio je 5,42 %, a izračunat je prema formuli (6) te je izražen kao srednja vrijednost od dva ponavljanja. Udio ulja iznosio je 36,28 % također izražen kao srednja vrijednost, a izračunat je prema formuli (5).

Tablica 4 prikazuje utjecaj veličine otvora glave preše, koji definira promjer pogače, na iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenke koštice šljive korištenjem 0,5 kg uzorka sjemenki. Prilikom korištenja nastavka za regulaciju promjera izlaza pogače od $N=5$ mm, pri frekvenciji elektromotora odnosno brzini okretanja pužnice preše od $F=25$ Hz te temperaturi grijača glave preše kod izlaza pogače od $T=100$ °C dobiven je volumen sirovog ulja 224 mL temperature 44 °C. Nakon sedimentacije koja je trajala 28 dana te vakuum filtracije dobiveno je 178 mL hladno prešanog ulja koštice šljive. Udio ulja koji je zaostao u pogači iznosio je 15,53 %, a udio vode 10,49 %. Stupanj djelovanja preše bio je 61,30 %.

Primjenom nastavka za izlaz pogače većeg promjera $N=8$ mm, uz konstantne ostale parametre $F=25$ Hz i $T=100$ °C te masu polazne sirovine od 0,5 kg, prešanjem je dobiven manji volumen sirovog ulja (186 mL), a temperatura sirovog ulja je iznosila 44 °C. Razlog tomu je što se prilikom primjene manjeg promjera nastavka za izlaz pogače, u prethodnom slučaju, postigao veći radni tlak koji je doveo do zagrijavanja same mase i većeg iskorištenja ulja. Volumen finalnog ulja nakon 28 dana sedimentacije i vakuum filtracije iznosio je 140 mL. Udio ulja zaostalog u pogači veći je nego u prethodnom slučaju, a bio je 19,96 %, dok je udio vode manji i iznosio je 10,22 %. Stupanj djelovanja preše u ovom slučaju bio je 50,26 %.

Nadalje, korišten je još veći promjer nastavka za izlaz pogače $N=10$ mm, dok su ostali parametri bili konstantni $F=25$ Hz i $T=100$ °C te masa polazne sirovine 0,5 kg. U tom slučaju volumen proizvedenog sirovog ulja bio je najveći i iznosio je 232 mL, a također i temperatura sirovog ulja bila je najviša i iznosila je 52 °C. U ovom slučaju budući da je temperatura sirovog ulja bila malo viša od 50 °C, a prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) hladno prešano ulje prilikom izlaza iz preše može imati temperaturu do 50 °C, ovaj uzorak ulja se može iskoristiti i deklarirati kao hladno prešano ulje jer je malo odstupanje od kriterija navedenog Pravilnika. Navedeni procesni paramteri prešanja: nastavak za izlaz pogače $N=10$

mm, frekvencija elektromotora $F=25$ Hz i temperatura grijača glave preše $T=100$ °C mogu biti korišteni prilikom proizvodnje hladno prešanog ulja koštice šljive. Sedimentacijom i vakuum filtracijom sirovog ulja dobiveno je i najviše finalnog hladno prešanog ulja volumena 200 mL te niži udio zaostalog ulja u pogači 14,97 %.

U **Tablici 5** prikazani su rezultati utjecaja frekvencije elektromotora odnosno brzine pužnice od 25, 30 i 35 Hz na iskorištenje ulja prilikom prešanja uz konstantne ostale parametre, $N=8$ mm i $T=100$ °C. Najveći volumen sirovog ulja (190 mL) i hladno prešanog ulja (158 mL) dobiven je pri frekvenciji od 35 Hz. Također, u pogači je zaostao manji udio ulja 19,64 %. Korištenjem, u ovom istraživanju, manjih frekvencija elektromotora (25 i 30 Hz) proizvedena je manja količina sirovog i finalnog ulja sjemenke koštice šljive.

Tablica 6 prikazuje utjecaj temperature grijača glave preše kod izlaza pogače na iskorištenje ulja prilikom prešanja sjemenke koštice šljive gdje je masa uzorka iznosila 0,3 kg. Temperature ispitivanja bile su 80 °C, 90 °C i 100 °C, a ostali parametri su bili konstanti i iznosili su $N=12$ mm i $F=25$ Hz. Tijekom zagrijavanja glave preše na 100 °C proizveden je najveći volumen sirovog ulja (90 mL), a također dobiven je i najveći volumen finalnog hladno prešanog ulja nakon 28 dana sedimentacije i vakuum filtracije (71 mL). Temperatura sirovog ulja iznosila je 44 °C. Uočeno je i da je udio ulja koji je zaostao u pogači najmanji prilikom primjene temperature glave preše od $T=100$ °C, a iznosio je 14,67 %. Također, u tom slučaju bio je i najmanji udio vode u pogači (7,08%). Stupanj djelovanja preše je 59,56 %. Ovaj dio istraživanja pokazuje da se porastom temperature glave preše s 80 °C na 90 °C i 100 °C povećava i iskorištenje ulja tijekom prešanja.

Hladno prešano ulje koštice šljive, proizvedeno prethodno navedenim eksperimentima, gdje se ispitivao utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja, pomiješano je u svrhu određivanja parametara kvalitete ulja prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Rezultati analiza prikazani su u **Tablici 7** gdje se može uočiti da su svi ispitivani parametri zadovoljili navedeni Pravilnik, osim udjela netopljivih nečistoća koji je iznosio 0,46 %, a maksimalno dopuštena vrijednost prema Pravilniku je 0,1 %. Udio netopljivih nečistoća može se najjednostavnije smanjiti dodatnom filtracijom ili centrifugiranjem tako da se može reći da je proizvedeno ulje dobre kvalitete. Parametri Pbr i SMK pokazuju da u sirovini nije došlo do procesa kvarenja ulja.

5.2. UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST

Tablica 8 i **Slika 20** prikazuju oksidacijsku stabilnost odnosno održivost proizvedenog hladno prešanog ulja sjemenke koštice šljive, sa i bez dodanih antioksidanasa, koja je određena Testom održivosti na 98 °C. Test se provodio 20 sati pri čemu je mjerena vrijednost peroksidnog broja (Pbr) i to svakih sat vremena tijekom prvih šest sati, zatim je izmjeren u osmom, desetom, petnaestom i dvadesetom satu testa.

Rezultati u **Tablici 8** pokazuju da je tijekom 20 sati provođenja Testa održivosti na 98 °C došlo do porasta vrijednosti Pbr kod svih ispitivanih uzoraka ulja. Nakon 20 sati testa ulje koštice šljive bez dodanog antioksidansa pokazuje Pbr 6,16 mmol O₂/kg što je vrijednost unutar granica propisanih Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), a to znači da je ulje izuzetno dobre kvalitete i otporno prema oksidacijskom kvarenju. Također, prilikom dodatka određenog antioksidansa može se primijetiti da je Pbr još niži tako da su dodani antioksidansi u ovom slučaju imali značajnu ulogu u zaštiti i usporavanju oksidacijskog kvarenja. Vrijednost Pbr bila je itekako niža u odnosu na kontrolni uzorak (ulje koštice šljive bez dodatka antioksidansa).

Dodatkom eteričnog ulja primorskog vriska u udjelu 0,1 % postignuta je najbolja zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja sudeći prema najnižoj vrijednosti peroksidnog broja nakon 20 sati provođenja Testa održivosti na 98 °C, Pbr je u tom slučaju iznosio 1,26 mmol O₂/kg. Nadalje, jako dobru zaštitu pružio je i ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS dodan u udjelu 0,2 %, gdje je vrijednost peroksidnog broja nakon 20 sati testa iznosila 1,97 mmol O₂/kg, što nije bilo značajno više u slučaju dodatka eteričnog ulja primorskog vriska. Ekstrakt zelenog čaja dodan u udjelu 0,2 % pružio je slabiju zaštitu za razliku od navedena prethodna dva antioksidansa, ali i dalje se može smatrati kao jako dobrim antioksidansom za stabilizaciju ovog ulja. Vrijednost peroksidnog broja u tom slučaju, nakon 20 sati provođenja testa, bila je 2,22 mmol O₂/kg. Najslabiju zaštitu pružio je sintetski antioksidans oktil galat dodan u udjelu 0,01 %, gdje je vrijednost peroksidnog broja bila 2,46 mmol O₂/kg na kraju testa.

Na **Slici 20** jasno se vidi utjecaj dodatka navedenih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost ulja te se može primijetiti da je ona značajno poboljšana. Iako, ulje sjemenke koštice šljive samo po sebi ima znatnu oksidacijsku stabilnost sudeći prema vrijednostima Pbr-a. Također,

primjećuje se da su dodani prirodni antioksidansi imali bolju funkciju u zaštiti od oksidacijskog kvarenja, nego sintetski antioksidans oktil galat.

Dodatak antioksidanasa u ulje ne bi smio utjecati na senzorske karakteristike samog ulja, poput boje, mirisa i okusa. Međutim, dodatak nekih antioksidanasa promijenio je neke karakteristike ulja nakon što su uzorci uspoređeni s kontrolnim uzorkom bez dodanog antioksidansa. Ekstrakt zelenog čaja promijenio je boju uzorka u crvenkastosmeđu, a ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS u svjetlonarančastu boju. Eterično ulje primorskog vriska dalo je ulju blagi miris karakterističan za navedeno eterično ulje. Potrebno je navesti kako su se ove promjene dogodile tek nakon provođenja Testa održivosti na 98 °C gdje je ulje tijekom 20 sati zagrijavano, ali ne i prilikom samog dodatka antioksidanasa u ulje.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju ispitivanja utjecaja procesnih parametara hladnog prešanja sjemenke koštice šljive na iskorištenje ulja, zatim određivanja osnovnih parametara kvalitete proizvedenog ulja te ispitivanjem oksidacijske stabilnosti proizvedenog hladno prešanog ulja koštice šljive, sa i bez dodatka antioksidansa, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Procesni parametri hladnog prešanja koštice šljive utječu na iskorištenje ulja.
2. Primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 10 mm proizveden je veći volumen sirovog ulja i hladno prešanog ulja u odnosu na nastavke 5 i 8 mm te je manji udio zaostalog ulja u pogači.
3. Frekvencija elektromotora utječe na količinu proizvedenog ulja. Primjenom frekvencije od 35 Hz dobivena je veća količina ulja, za razliku od primjene frekvencija od 25 i 30 Hz.
4. Porastom temperature glave preše sa 80 °C na 90 °C i 100 °C tijekom prešanja sjemenke koštice šljive dobiven je veći volumen sirovog ulja i hladno prešanog ulja, a samim time veće je i iskorištenje. Također, udio ulja zaostalog u pogači se smanjivao.
5. Prema ispitanim osnovnim parametrima kvalitete proizvedenog ulja i usporedbom s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) utvrđeno je da je proizvedeno hladno prešano ulje sjemenke koštice šljive odlične kvalitete.
6. Nakon provođenja Testa održivosti na 98 °C tijekom 20 sati, utvrđeno je da je proizvedeno hladno prešano ulje sjemenke koštice šljive izuzetno stabilno.
7. Dodatak ispitivanih antioksidanasa u ulje sjemenke koštice šljive dodatno poboljšava stabilnost ulja budući da je vrijednost peroksidnog broja bila niža od vrijednosti peroksidnog broja u uzorku čistog ulja bez dodatka antioksidansa.
8. Eterično ulje primorskog vriska u udjelu 0,1 % pokazalo je najbolju zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja, a nakon njega i ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS) dodan u udjelu 0,2 %. Dodatak ekstrakta zelenog čaja (0,2 %) i oktil galata (0,01 %) također je povećao stabilnost ulja sjemenke koštice šljive prema oksidacijskom kvarenju.

9. Dodatak prirodnih antioksidanasa (ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS i eterično ulje primorskog vriska) bolje je zaštitio ulje sjemenke koštice šljive od oksidacijskog kvarenja, za razliku od dodanog sintetskog antioksidansa oktil galata.

7. LITERATURA

- Bandoniene D, Pukalskas A, Venskutonis PR, Gruzdiene D: Preliminary screening of antioxidant stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80, 2000.
- Birdi KS: *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces*. Plenum Press, New York, 1989.
- Bockish M: *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Bemust, Sarajevo, 2008.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Ghiulai VM, Socaciu C, Jianu I, Ranga F, Fetea F: Identification and quantitative evaluation of amygdalin from apricot, plum and peach oils and kernels. *Buletin USAMV-CN* 62:246-253, 2006.
- Gordon MH: The development of oxidative rancidity in foods. U *Antioxidants in food*. Woodhead Publishing LTD, 2001.
- Grün I: Fats: Edible Fat and Oil Processing. U *Food Processing: Principles and Applications*, str. 353-360. Blackwell Publishing, 2004.
- Hassanein M: Studies on non-traditional oil: Detailed studies on different lipid profiles of some Rosaceae kernel oils. *Grasas y Aceites* 50:379-384, 1999.
- Hoffmann G: The Chemistry of Edible Fats. U *The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products*, str. 1-28. Academic Press, 1989.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje količine netopljivih nečistoća*. HRN EN ISO 663:2000.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Uljarice – Određivanje količine vode i hlapljivih tvari*. HRN EN ISO 665:2004.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje kiselinskog broja i kiselosti*. HRN EN ISO 660:2010.

HZN, Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje peroksidnog broja, Jodometrijsko određivanje točke završetka*. HRN EN ISO 3960:2010.

Jašić M: *Kemija hrane–Lipidi*. Tehnološki fakultet, Tuzla, 2009.
<http://www.tehnologijahrane.com/hemijahrane/lipidi> [23.08.2017.]

Laubli MW, Bruttal PA: Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS cd 12-57) and the Rancimat Method. *Journal of the American Oil Chemists Society* 63, 1986.

Mahmood A, Ahmed R, Kosar S: Phytochemical screening and biological activities of the oil components of *Prunus domestica* Linn. *Journal of Saudi Chemical Society* 13:273-277, 2009.

Mandić ML: *Znanost o prehrani*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2003.

Martin-Polvillo M, Marquez-Ruiz G, Dobarganes MC: Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of American Oil Chemists Society* 81, 2004.

Merill LI, Pike OA, Ogden LV, Dunn ML: Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with added Antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society* 85, 2008.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*, Narodne novine 41/12, 2012.

Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: *Pravilnik o prehrambenim aditivima*, Narodne novine 62/10, 2010.

Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*. Nastavni materijali, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2013.

O'Brien RD: *Fats and Oils: Formulating and Processing for Application*. CRC Press, Washington, 2004.

- Özcan MM, Unver A, Arslan D: A research on evaluation of some fruit kernels and/or seeds as raw material of vegetable oil industry. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 7(2):187-191, 2015.
- Percival M: Antioxidants. *Clinical nutrition insights*, NUT031 1/96 Rev. 10/98, 1996.
- Pićurić-Jovanović K, Vrbaski Ž, Milovanović M: Influence of the aqueous-enzymatic method on the oxidative stability of plum kernel oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 101:109-112, 1999.
- Rade D, Morkovčak Z, Štrucelj D: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*. Durieux, Zagreb, 2001.
- Rade D, Škevin D: *Maslinovo ulje i zdravlje – važnost maslinovog ulja u prehrani*. Popularni stručni članci iz područja PBN-a, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 2004.
- Schuler P: Natural Antioxidants Exploited Commercially. U *Food Antioxidants*. str.:99-170. Springer, 1990.
- Scrimgeour C: Chemistry of Fatty Acids. U *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, str 1-43. John Wiley & Sons Inc., 2005.
- Shahidi F: Antioxidants in food and food antioxidants. *Molecular Nutrition & Food Research* 44:158-163, 2000.
- Shahidi F: Natural antioxidants: an overview. U *Natural antioxidants. Chemistry, Health Effects and Applications*. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997.
- Shahidi F, Zhong Y: Antioxidants: Regulatory status. U *Bailey's Industrial Oil and Fats Products*. Newfoundland, Canada, 2005.
- Shebis Y, Iluz D, Kinel-Tahan Y, Dubinsky Z, Yehoshua Y: Natural Antioxidants: Function and Sources. *Food and Nutrition Sciences* 4:643-649, 2013.
- Silem A, Günter HO, Einfeldt J, Boualia A: The occurrence of mass transport processes during the leaching of amygdalin from bitter apricot kernels: detoxification and flavour improvement. *International Journal of Food Science and Technology* 41, 2006.

- Swain T, Hillis WE: The phenolic constituents of *Prunus domestica*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 10:63-68, 1959.
- Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu*. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1972.
- Umeljić V: *U svijetu cvijeća i pčela: atlas medonosnog bilja*. Split, 2004.
- Vidyasagar K, Arya SS, Premevali KS, Parihar DB, Nath H: *Journal of Science and Technology* 11, 73, 1974.
- Vučetin N: *Neobavezne informacije na komercijalnoj ambalaži*. Info pak, 2004.
- Wijerante SKS, Amarowicz R, Shahidi F: Antioxidant Acitivity of almonds and their by-products in Food Model Systems. *Journal of the American Oil Chemists Society* 83:2006.
- Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilisation pf edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 103, 2001.
- Yanishlieva-Maslarova NV, Heinonen IM: Sources of natural antioxidants: vegetables, fruits, herbs, spices and teas. U *Antioxidants in food*. Woodhead Publishing LTD, 2001.