

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD**

**HEMOMETRIJSKI PRISTUP  
OPTIMIZACIJI TEHNOLOŠKIH PARAMETARA  
PROIZVODNJE HLADNO PRESOVANOG ULJA  
SEMENA VISOKOOLEINSKOG SUNCOKRETA**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

**Mentori:**

**Prof. dr Spasenija Milanović**

**Prof. dr Sanja Podunavac-Kuzmanović**

**Kandidat:**

**Ranko Romanić, dipl. inž.**

**Novi Sad, 2015. godine**



UNIVERZITET U NOVOM SADU



TEHNOLOŠKI  
FAKULTET  
NOVI SAD

PREHRAMBENO INŽENJERSTVO

**HEMOMETRIJSKI PRISTUP  
OPTIMIZACIJI TEHNOLOŠKIH PARAMETARA  
PROIZVODNJE HLADNO PRESOVANOG ULJA  
SEMENA VISOKOOLEINSKOG SUNCOKRETA**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

Mentori:

Prof. dr Spasenija Milanović

Prof. dr Sanja Podunavac-Kuzmanović

Kandidat:

Ranko Romanić, dipl. inž.

Novi Sad, 2015. godine

## *Zahvalnica*

*Ovim putem želeo bih da se zahvalim mentorima prof. dr Spaseniji Milanović i prof. dr Sanji Podunavac-Kuzmanović na uloženom vremenu, trudu i pomoći prilikom obrade rezultata i pisanja ove doktorske disertacije. Ništa manju zahvalnost dužujem i prof. dr Evi Lončar. Poštovane profesorke, u najtežim trenucima bile ste mi najveća podrška. Dr Siniši Jociću i prof. dr Vladimiru Jomoviću zahvaljujem se na veoma korisnim savetima prilikom pisanja disertacije, a dr Strahinji Kovačeviću na ogromnoj pomoći prilikom obrade, prikazivanja i tumačenja rezultata ispitivanja. Na pomoći prilikom obezbeđenja i pripreme uzoraka za ispitivanje zahvaljujem se dr Siniši Jociću, Nadi Grbić, dipl. inž. tehnol. i Miroslavu Djurka.*

*I naravno, najveću zahvalnost dužujem najbližim članovima porodice na razumevanju, podršci i strpljenju ne samo ove, već i svih prethodnih godina.*

*Ranko Romanić  
septembar, 2015.*



**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD**

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Ranko Romanić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	Dr Spasenija Milanović, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu Dr Sanja Podunavac-Kuzmanović, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu
Naslov rada: NR	HEMOMETRIJSKI PRISTUP OPTIMIZACIJI TEHNOLOŠKIH PARAMETARA PROIZVODNJE HLADNO PRESOVANOG ULJA SEMENA VISOKOOLEINSKOG SUNCOKRETA
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	srp. / eng.
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2015.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 7, stranica: 191, slika: 73, tabela: 51, referenci: 172.
Naučna oblast: NO	Prehrambeno inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Prehrambeno-biotehnoške nauke Tehnologija prerade uljarica
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	visokooleinski suncokret, hladno presovano ulje, hemometrija, optimizacija, ljuska, nečistoće, oksidativna stabilnost
UDK	665.664.9+581.48]:543.068:66.011(043.3)
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad, 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>U okviru ove doktorske disertacije ispitani su i utvrđeni optimalni uslovi za proces ljuštenja semena suncokreta visokooleinskog tipa, kao sirovine za proizvodnju ulja. Sprovedena istraživanja su dala podatke o optimalnim vrednostima sadržaja vlage u semenu i pritiska vazduha u ljuštilici na osnovu kojih je utvrđen model za ljuštenje semena. Sprovedenim istraživanjima obuhvaćeno je i ispitivanje uticaja promenljivih tehnoloških parametara, sadržaja ljuske u opsegu od 0 do 20% i sadržaja nečistoća u opsegu od 0 do 10% na sastav i kvalitet hladno presovanih ulja i pogače, prinos ulja, oksidativnu stabilnost, senzorski kvalitet i boju hladno presovanih ulja semena suncokreta visokooleinskog tipa.</p> <p>Dobijeni rezultati su obrađeni primenom savremenih klasifikacionih (klaster analiza i analiza glavnih komponenta) i regresionih hemometrijskih metoda i postavljeni hemometrijski modeli čija bi primena doprinela proizvodnji hladno presovanog ulja vrhunskog kvaliteta i visoke oksidativne stabilnosti. Utvrđeno je da su definisani modeli statistički validni i da se mogu primeniti za optimizaciju tehnoloških parametara u proizvodnji hladno presovanog ulja semena suncokreta visokooleinskog tipa. Validnost postavljenih modela, odnosno kvalitet dobijenih korelacija su procenjeni na osnovu parametara unakrsne validacije.</p> <p>Maksimalna efektivnost ljuštenja semena suncokreta visokooleinskog tipa može se postići pri optimalnim uslovima tj. sadržaju vlage u</p>

	<p>semenu 6,0% i pritisku vazduha u ljuštici 800 kPa. Hladno presovano ulje semena suncokreta visokooleinskog tipa se, u pogledu sastava i kvaliteta ulja i pogače, prinosa ulja, oksidativne stabilnosti, senzorskog kvaliteta i boje ulja, može proizvoditi od semena koje sadrži 10-20% ljuske i 0-5% nečistoća.</p>
<p>Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP</p>	26.03.2015.
<p>Datum odbrane: DO</p>	
<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>predsednik: Dr Eva Lončar, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član (mentor): Dr Spasenija Milanović, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član (mentor): Dr Sanja Podunavac-Kuzmanović, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član: Dr Siniša Jocić, naučni savetnik, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad</p>

University of Novi Sad  
Faculty of Technology Novi Sad  
Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Ranko Romanić
Mentors: MN	Dr. Spasenija Milanović, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad Dr. Sanja Podunavac-Kuzmanović, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
Title: TI	CHEMOMETRIC APPROACH TO THE OPTIMIZATION OF THE PRODUCTION OF COLD PRESSED OIL FROM HIGH-OLEIC SUNFLOWER SEEDS
Language of text: LT	Serbian (latin)
Language of abstract: LA	eng. / srp.
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	AP Vojvodina
Publication year: PY	2015.
Publisher: PU	Author reprint
Publication place: PP	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Physical description: PD	Chapters: 7, pages: 191, figures: 73, tables: 51, references: 172.
Scientific field SF	Food engineering
Scientific discipline SD	Food-biotechnical sciences Oilseeds processing technology

Subject, Key words SKW	high-oleic sunflower seeds, cold pressed oil, chemometrics, optimization, hull, impurities, oxidative stability
UC	665.664.9+581.48]:543.068:66.011(043.3)
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad, 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Note: N	None
Abstract: AB	<p>In this dissertation the optimal conditions for the dehulling process of high-oleic sunflower seeds, as raw material for oil production, were tested and determined. The conducted studies provided data for the optimal values of moisture content in the seed and the air pressure in the seed dehulling machine, what presented the base for determination of the dehulling model. Also, conducted studies examine the effect of variable technological parameters, such as content of hull (ranging from 0 to 20%) and the impurities content (ranging from 0 to 10%) on the composition and quality of oil and cake, oil yield, oxidative stability, sensory quality and colour of cold pressed high-oleic sunflower oil.</p> <p>The obtained results were analyzed by modern classification (cluster analysis and principal component analysis) and regression chemometrics methods, and chemometric models whose implementation could contribute to the production of cold pressed oil of high quality and high oxidative stability were set. It was found that the defined mathematical models are statistically valid and that they could be used to optimize the technological parameters of production of cold pressed high-oleic sunflower oil. The validity of the set models, that is the quality of obtained correlations, were estimated based on the parameters of cross-validation.</p> <p>The maximum effectiveness of high-oleic sunflower seeds dehulling can be achieved under optimal conditions, i.e. when the moisture content in seed is 6,0% and when the air pressure in seed dehulling machine is 800 kPa. Regarding composition and quality of the oil and cake, oil yield, oxidative stability, sensory quality and color, cold pressed high-oleic sunflower oil could be produced from seed containing 10-20% hull and 0-5% impurities.</p>
Accepted on Senate on: AS	26.03.2015.



Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>president: Dr. Eva Lončar, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member (mentor): Dr. Spasenija Milanović, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member (mentor): Dr. Sanja Podunavac-Kuzmanović, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: Dr. Siniša Jocić, Full Research Professor, Institute of Field and Vegetable Crops, Novi Sad</p>



# SADRŽAJ

<b>I. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>II. PREGLED LITERATURE .....</b>	<b>3</b>
<b>II.1. Suncokret.....</b>	<b>3</b>
II.1.1. Istorijat gajenja suncokreta.....	4
II.1.2. Karakteristike biljke i semena suncokreta.....	5
II.1.3. Uticaj pojedinih faktora na prinos i sastav ulja suncokreta.....	7
II.1.4. Proizvodnja i potrošnja semena i ulja suncokreta .....	8
<b>II.2. Modifikacija sastava masnih kiselina .....</b>	<b>10</b>
II.2.1. Oplemenjivanje suncokreta.....	10
II.2.2. Sastav masnih kiselina .....	11
II.2.3. Ulje visokooleinskog suncokreta.....	12
II.2.4. Primena ulja visokooleinskog suncokreta .....	15
II.2.5. Perspektive gajenja visokooleinskog suncokreta u svetu i kod nas .....	17
<b>II.3. Vrste kvarenja ulja i masti.....</b>	<b>17</b>
II.3.1. Hidroliza .....	18
II.3.2. Oksidacija.....	19
II.3.2.1. Fotooksidacija.....	19
II.3.2.2. Autooksidacija.....	20
II.3.2.3. Faktori koji utiču na oksidaciju .....	23
II.3.2.4. Određivanje stepena oksidacije.....	24
II.3.2.5. Metode za određivanje oksidativne stabilnosti.....	27
II.3.2.6. Oksidativna stabilnost pri povišenim temperaturama.....	29
II.3.3. Reverzija .....	34
<b>II.4. Jestiva nerafinisana ulja .....</b>	<b>34</b>
II.4.1. Tehnologija proizvodnje jestivih nerafinisanih ulja.....	35
II.4.2. Faktori koji utiču na kvalitet hladno presovanih ulja .....	36
<b>II.5. Hemometrijske metode u analizi podataka .....</b>	<b>38</b>
II.5.1. Koncept multivarijacione analize podataka i primena u tehnologiji ulja .....	39
II.5.1.1. Linearna regresija i metoda odzivnih površina.....	41



---

II.5.1.2. Analiza korelacije.....	43
II.5.1.3. Validacija modela.....	43
II.5.1.4. Klaster analiza.....	46
II.5.1.5. Analiza glavnih komponenta.....	48
<b>III. EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>50</b>
<b>III.1. Plan rada .....</b>	<b>50</b>
<b>III.2. Materijal.....</b>	<b>51</b>
III.2.1. Ljuštenje semena suncokreta.....	51
III.2.2. Proizvodnja hladno presovanih ulja i pogače od semena suncokreta.....	53
<b>III.3. Metode ispitivanja.....</b>	<b>56</b>
III.3.1. Analize osnovnog hemijskog kvaliteta i pogače.....	56
III.3.1.1. Sadržaj ulja.....	56
III.3.1.2. Sadržaj vlage.....	56
III.3.1.3. Prinos ulja prilikom presovanja.....	56
III.3.1.4. Sastav masnih kiselina.....	57
III.3.2. Tehničko-tehnološke karakteristike semena.....	57
III.3.3. Određivanje efektivnosti ljuštenja semena.....	57
III.3.4. Određivanje kvaliteta ulja.....	58
III.3.4.1. Sadržaj vlage.....	58
III.3.4.2. Kiselinski broj.....	58
III.3.4.3. Peroksidni broj.....	58
III.3.4.4. Anisidinski broj.....	58
III.3.4.5. Specifične apsorbancije.....	58
III.3.4.5.1. Odnos specifičnih apsorbancija.....	59
III.3.4.5.2. Step konjugacije.....	59
III.3.4.6. Oksidativna vrednost.....	59
III.3.5. Određivanje oksidativne stabilnosti ulja.....	59
III.3.5.1. Rancimat test.....	59
III.3.5.2. Schaal-oven test.....	59
III.3.6. Ispitivanje nutritivne vrednosti ulja.....	60
III.3.6.1. Sadržaj ukupnih tokoferola i tokotrienola.....	60
III.3.6.2. Sadržaj ukupnih fenolnih materija.....	60
III.3.6.3. Antioksidativna aktivnost.....	61
III.3.7. Senzorsko ispitivanje ulja.....	62
III.3.8. Određivanje boje ulja.....	62
III.3.8.1. Instrumentalno merenje boje.....	62
III.3.8.2. Sadržaj pigmenata.....	63
<b>III.5. Statistička obrada rezultata.....</b>	<b>64</b>
<b>IV. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>65</b>

---



<b>IV.1. Kvalitet, tehničko-tehnološke karakteristike i sastav semena i ulja suncokreta .....</b>	<b>65</b>
<b>IV.2. Sastav masnih kiselina ulja semena suncokreta .....</b>	<b>70</b>
<b>IV.3. Oksidativna stabilnost ulja suncokreta visokooleinskog tipa.....</b>	<b>72</b>
IV.3.1. Promene oksidativne vrednosti i stepena konjugacije .....	72
IV.3.2. Hemometrijska analiza oksidativne stabilnosti.....	79
<b>IV.4. Efektivnost ljuštenja semena suncokreta .....</b>	<b>88</b>
IV.4.1. Efikasnost ljuštenja - E kriterijum .....	89
IV.4.2. Kvalitet ljuštenja - K1 i K2 kriterijumi .....	91
IV.4.3. Klaster analiza efektivnosti ljuštenja.....	95
IV.4.4. Optimizacija ljuštenja.....	98
<b>IV.5. Uticaj ljuske i nečistoća na kvalitet hladno presovanih ulja i pogače nakon proizvodnje .....</b>	<b>101</b>
IV.5.1. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na kvalitet hladno presovanih ulja ...	102
IV.5.1.1. Klaster analiza .....	102
IV.5.1.2. Analiza glavnih komponenata.....	103
IV.5.2. Predviđanje kvaliteta hladno presovanih ulja.....	105
IV.5.2.1. Metodologija odzivnih površina.....	105
IV.5.2.2. Višestruka linearna regresiona analiza .....	109
IV.5.3. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na nutritivnu vrednost i antioksidativnu aktivnost hladno presovanih ulja .....	112
IV.5.3.1. Klaster analiza .....	112
IV.5.4. Predviđanje nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti hladno presovanih ulja .....	114
IV.5.4.1. Višestruka linearna regresiona analiza .....	114
IV.5.5. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na kvalitet pogače i prinos hladno presovanih ulja .....	116
IV.5.5.1. Klaster analiza .....	116
IV.5.5.2. Analiza glavnih komponenata.....	117
IV.5.6. Predviđanje kvaliteta pogače i prinosa hladno presovanih ulja.....	118
IV.5.6.1. Višestruka linearna regresiona analiza .....	118
<b>IV.6. Uticaj ljuske i nečistoća na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja .....</b>	<b>120</b>
IV.6.1. Klaster analiza i analiza glavnih komponenata uticaja sadržaja ljuske i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja .....	121
IV.6.2. Promene peroksidnog broja .....	129
IV.6.3. Promene anisidinskog broja.....	131
IV.6.4. Promene oksidativne vrednosti.....	133
IV.6.5. Promene odnosa dieni/trieni.....	135



---

**IV.7. Uticaj ljuske i nečistoća na senzorska svojstva i instrumentalno određenu boju hladno presovanih ulja..... 137**

IV.7.1. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na senzorska svojstva hladno presovanih ulja .....	137
IV.7.1.1. Klaster analiza .....	140
IV.7.1.2. Analiza glavnih komponenata.....	141
IV.7.1.3. Predviđanje senzorskih svojstava hladno presovanih ulja pomoću višestruke linearne regresione analize .....	143
IV.7.2. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na instrumentalno određenu boju hladno presovanih ulja.....	144
IV.7.2.1. Klaster analiza .....	149
IV.7.2.2. Analiza glavnih komponenata.....	150
IV.7.2.3. Predviđanje boje hladno presovanih ulja pomoću višestruke linearne regresione analize .....	151

**V. ZAKLJUČAK..... 155**

**VI. LITERATURA ..... 157**

**VII. PRILOG ..... 169**



## I. UVOD

Jestiva ulja su u ishrani ljudi glavni izvor energije, esencijalnih masnih kiselina, liposolubinih vitamina i drugih bioaktivnih sastojaka (fitosterola, karotenoida, polifenola). Rasprostranjenost rafiniranih biljnih ulja u ishrani ljudi je i dalje ogromnih razmera. Međutim, istraživanja u okviru ove doktorske disertacije inicirana su činjenicom da hladno presovana ulja, zbog specifičnog sastava i kvaliteta, zauzimaju sve značajniju poziciju u proizvodnji jestivih (nerafiniranih) ulja, odnosno sve su zastupljenija u proizvodnji hrane, uopšte. Potrošači, ali i proizvođači ove vrste ulja još uvek nisu dovoljno upoznati sa elementima koji su karakteristični za kvalitet krajnjeg proizvoda, a naročito sa kvalitetom sirovine namenjene za dobijanje ulja i pojedinim tehnološkim parametarima u njegovoj proizvodnji.

Seme suncokreta je među prvim i najznačajnijim sirovinama od kojih se proizvodi hladno presovano ulje. Vremenom su se u proizvodnju uvele i druge sirovine, npr. seme tikve goliće, soje, uljane repice, susama, lana, plod arašida, jezgro lešnika, badema, oraha i dr. Kada je suncokret u pitanju, jedno od stalnih nastojanja oplemenjivača je bilo da stvore hibride s takvim karakteristikama koje, pored visokog prinosa ulja, obezbeđuju njegov visok kvalitet i visoku nutritivnu vrednost, odnosno visoku oksidativnu stabilnost i održivost. To je postignuto modifikacijom sastava masnih kiselina ulja, odnosno modifikacijom sadržaja i sastava pojedinih minornih sastojaka, pre svega alfa-, beta-, gama- i delta-tokoferola, kao najznačajnijih bioaktivnih komponenata prisutnih u ulju. Na ovaj način izbor sirovina za dobijanje ulja je proširen hibridima suncokreta namenjenim za proizvodnju semena i ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline (75-90,70%), tzv. visokooleinski tip, odnosno semena i ulja sa dominantnim sadržajem oleinske kiseline (43,1-71,8%), tzv. srednjeoleinski tip (Codex-Stan, 1999; Pravilnik, 2006). Danas je veoma širok, rasprostranjen i lako dostupan sortiment hibrida suncokreta namenjenih za proizvodnju semena i ulja visokooleinskog, odnosno srednjeoleinskog tipa. Ulje dobijeno iz semena suncokreta visokooleinskog tipa je najbogatije mononezasićenom oleinskom kiselinom, u odnosu na ostala jestiva ulja. Ulje visokooleinskog tipa, u odnosu na ulje već tradicionalno gajenog, standardnog linolnog tipa suncokreta, sadrži i do tri puta veće količine oleinske kiseline (Merrill i sar., 2008; Roman i sar., 2013; List, 2015).

Hladno presovano ulje iz sirovine (semena suncokreta) dobija se isključivo izdvajanjem mehaničkim postupcima, često nazvanim „ceđenje semena”, pa čak i „ceđenje ulja”, odnosno delovanjem sile na prethodno pripremljeno seme, tj. presovanjem semena. Presovano ulje se dekantira i/ili filtrira, a bilo kakvi drugi postupci u cilju naknadne obrade ulja se ne primenjuju, niti su dozvoljeni. Dobijeni proizvod, jestivo nerafinisano - hladno presovano ulje, ima



specifična senzorska svojstva poreklom od izvorne sirovine - semena suncokreta, kvalitet koji direktno zavisi od kvaliteta i načina pripreme semena za presovanje i uslova presovanja, kao i očuvane bioaktivne komponente u nepromenjenom obliku.

Iako se stiče utisak da je proizvodnja hladno presovanog ulja semena suncokreta lak zadatak, to u mnogome nije tako. Proizvođači ovih ulja, često i ne prepoznaju sve potencijalne probleme. Obezbeđenje sirovine odgovarajućeg vrhunskog kvaliteta za ulja prethodno opisanih karakteristika je jedna od prvih prepreka. Seme visokooleinskog suncokreta je seme uljanog tipa i sadrži najčešće 20-25% ljuške (Brkić, 2004; Dimić, 2005). Udeo nečistoća u semenu je proizvodna karakteristika, uslovljen je pre svega tehnologijom proizvodnje semena i može da varira u širem opsegu, čak i do 10%. Pripremom semena ljuštenjem i čišćenjem postiže se: (1) bolje očuvanje kvaliteta ulja u semenu tokom skladištenja, (2) obezbeđenje kvalitetnijeg hladno presovanog ulja i (3) veći prinos ulja prilikom presovanja.

Ljuštenje semena suncokreta je izuzetno značajno za dobijanje kvalitetnog sirovog, a posebno jestivog nerafinisanog - hladno presovanog ulja. Ljuska se odstranjuje ljuštenjem pomoću ljuštilica koje rade na različitim principima. Kod visokouljnih hibrida, ljuska je veoma tanka i čvrsto priljubljena uz jezgro, pa je ljuštenje ovakvog semena znatno otežano. Nečistoće prisutne u semenu najčešće su semena raznih vrsta korovskih biljaka, ostaci delova biljke suncokreta, zatim tzv. „masna” prašina i dr., i uklanjaju se prosejavanjem, aspiracijom i sl. Ljuska, a naročito nečistoće mogu dovesti i do povećanog sadržaja pojedinih štetnih materija u hladno presovanom ulju. Ljuštenje i čišćenje imaju za cilj da se sadržaj ljuške „podesi” do optimalne vrednosti, a sadržaj nečistoća svede na minimum. Sa druge strane, ljuska prisutna u semenu koje se presuje, neretko doprinosi olakšanom presovanju, kao i povećanju sadržaja pojedinih bioaktivnih komponenata u dobijenom ulju. Od sadržaja nečistoća, a pre svega od sadržaja ljuške u semenu, zavisi i količina „zaostalog” ulja u pogači, nakon presovanja. Navedene činjenice su veoma česte nepoznanice proizvođačima jestivih nerafinisanih - hladno presovanih ulja.

Imajući u vidu dosadašnja naučna saznanja cilj ove doktorske disertacije je da se ispituju i utvrde optimalni uslovi za proces ljuštenja semena suncokreta visokooleinskog tipa. Istraživanja pojedinih tehnoloških parametara u proizvodnji hladno presovanog ulja treba da daju podatke o optimalnim vrednostima parametara za ljuštenje semena na osnovu kojih bi se utvrdio model za ljuštenje, sa aspekta sadržaja vlage u semenu i pritiska vazduha u ljuštilici. Takođe, cilj je i izučavanje uticaja promenljivih tehnoloških parametara, sadržaja ljuške u opsegu od 0 do 20% i sadržaja nečistoća u opsegu od 0 do 10% na prinos ulja prilikom presovanja i kvalitet hladno presovanih ulja semena hibrida suncokreta visokooleinskog tipa iz domaćeg sortimenta. Krajnji cilj je da se utvrde zavisnosti između brojnih parametara hemijskog i senzorskog kvaliteta proizvedenih ulja i variranih tehnoloških parametara. Na taj način će biti omogućeno razvijanje matematičkih modela čija će primena obezbediti dobijanje hladno presovanog ulja vrhunskog kvaliteta i visoke oksidativne stabilnosti.



## II. PREGLED LITERATURE

### II.1. Suncokret

Suncokret (*Helianthus annuus* L.) prema sistematizaciji pripada porodici *Asteraceae*, rodu *Helianthus* (slika II.1). U rodu *Helianthus* se razlikuje više vrsta od kojih su neke jednogodišnje, a druge višegodišnje. Komercijalno je najznačajnija jednogodišnja vrsta *Helianthus annuus* L., obični suncokret i čičoka (*Helianthus tuberosus* L.) koji je od manjeg značaja, a koristi se kao hrana za životinje i za proizvodnju alkohola. Kalifornijsko-teksaški varijeteti suncokreta imaju razgranato stablo i pancirni sloj, a srebrnasti varijeteti su otporni prema rđi. Zbog tih svojih osobina obe grupe varijeteta se primenjuju u selekciji. Najznačajniji je uljani suncokret. Pored njega u Nemačkoj su stvorene sorte od kojih se koristi isključivo zelena masa za ishranu životinja. U poslednje vreme se stvaraju sorte pogodne i za ishranu ptica. Jezgro karakteriše veći procenat proteina, a ljuska se lako odvaja od jezgra (Todorović i Komljenović, 2010).



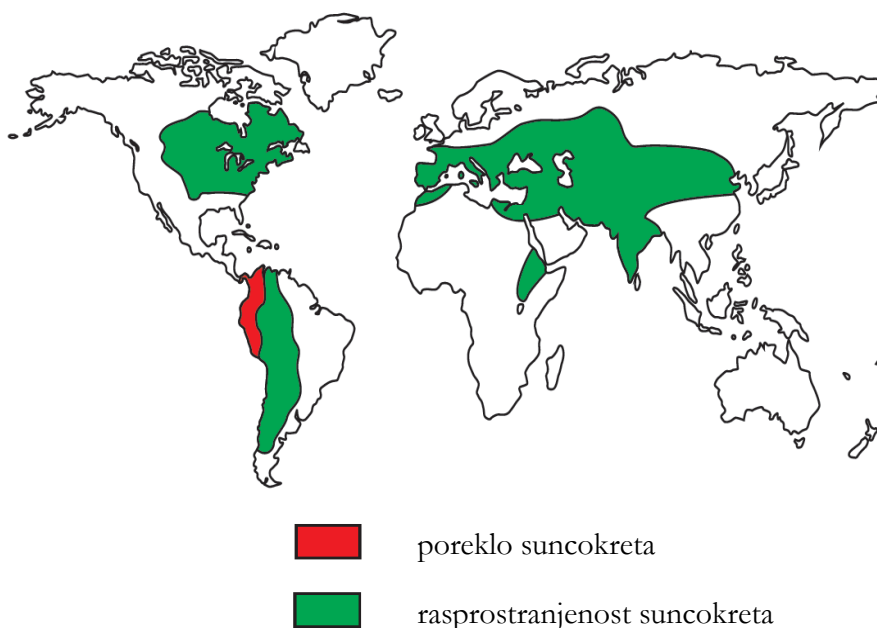
Slika II.1. Suncokret (*Helianthus annuus* L.) ([www.nsseme.com](http://www.nsseme.com))





### II.1.1. Istorijat gajenja suncokreta

Suncokret je jedna od najstarijih uljanih kultura koja potiče iz severne Amerike. Tradicionalno su ga gajili Indijanci, a po arheološkim nalazima bio je rasprostranjen po centralnoj Americi (Peru i Meksiko), i na severu Arizone (slika II.2). Suncokret je pripitomljen pre kukuruza. Pripadnici pojedinih plemena su seme konzumirali direktno ili su ga mešali sa obrokom koji je bio pripreman kao neka vrsta hleba. Takođe su praktikovali da glave biljke kuvaju ili da melju korenje, kako bi ih koristili kao melem za bolesti ili prilikom ujeda. Ulje koje su cedili iz semena koristili su za pripremanje masti za telo i kosu. Seme, latice i polen upotrebljavali su za pripremanje „šminke” za lice i telo i za bojenje tkanina (Grompone, 2005; Todorović i Komljenović, 2010).



Slika II.2. Poreklo i rasprostranjenost suncokreta (Todorović i Komljenović, 2010)

Suncokret su u Evropu doneli španski osvajači koji su se vratili na stari kontinent početkom 1500. godine. Počev od Španije, usevi suncokreta velikom brzinom raširili su se po Francuskoj i Italiji, kao i severnoj i istočnoj Evropi. U početku, suncokret se gajio kao ukrasna biljka po baštama i vrtovima. Seme se grickalo, a njime su hranili i ptice. U nekoliko regija njegovo lišće se koristilo za pušenje, latice su konzumirane u salatama ili su se koristile za proizvodnju prehrambenih boja, lekovitog semena ili ulja za pripremu jela. Ali ono što je možda najviše zainteresovalo prve uzgajivače, bili su veliki i blistavo žuti cvetovi, uvek okrenuti ka suncu. Tako je ime roda - *Helianthus*, nastalo od grčke reči *helios*, što znači sunce i *anthos*, što znači cvet. Na isti način nastala su njegova imena i na španskom, engleskom, francuskom i nemačkom jeziku: *girasol*, *sunflower*, *tournesol* i *sonnenblumen* (Grompone, 2005).

Kao sirovina za proizvodnju hrane, suncokret je značajno prihvaćen u Rusiji gde je pravoslavna crkva za vreme velikog posta zabranjivala neke namirnice. Na listi dozvoljenih, međutim, nalazilo se seme i ulje suncokreta, što je doprinelo njihovoj popularizaciji (Dimić, 2005).



Suncokret se velikom brzinom raširio i po Rusiji, a najraniji zapisi o uzgajanju datiraju iz 1770. godine. Ceđenje ulja iz semena se prvi put predlaže 1779. godine prema zapisima Ruske akademije. Obradive površine povećale su se velikom brzinom, kao rezultat razvoja industrije ceđenja suncokretovog ulja, gde je u to vreme Rusija bila prvi i najveći proizvođač suncokreta. Kada je prepoznata vrednost useva suncokreta, 1880. godine započeta je komercijalna proizvodnja na preko 150.000 hektara, a dostigla je vrednost od jednog miliona hektara do 1910. godine. Suncokret je bio glavni ruski usev već na početku 20. veka. Od 1912. godine naučnik Pustavojt (Пуставойт) je započeo istraživanje u Krasnodaru koji je od 1924. godine postao ruski istraživački centar za selekciju uljanog semena. Njegov rad doveo je do napretka po količini ulja i semena. Prosečna količina ulja ruskog proizvođača bila je 330 g ulja po kilogramu semena 1940. godine, a dostigla je vrednost od 550 g ulja po kilogramu u tehnici ceđenja koju je razvio Pustavojt 1965. godine (Grompone, 2005).

Oplemenjivanje suncokreta na naučnim osnovama odvija se već više od jednog veka. Razvoju oplemenjivanja doprineo je veliki broj naučnika u svetu. Vidan doprinos u prvoj polovini dvadesetog veka dali su ruski oplemenjivači. U drugoj polovini dvadesetog veka razvoju oplemenjivanja ove uljarice, posebno stvaranju hibrida, doprineli su oplemenjivači iz više zemalja. Izgradnji modela hibrida i određivanju glavnih pravaca u oplemenjivanju suncokreta u pogledu produktivnosti doprineli su istraživači iz Francuske, SAD, Nemačke i Rumunije. Značajne rezultate postigli su i naši stručnjaci (Dimić, 2005).

U našoj zemlji suncokret se počeo uzgajati u Vojvodini za vreme I Svetskog rata. Intenzivnija proizvodnja započinje 1930. godine i posle II Svetskog rata, a posle 1960. godine Jugoslavija se svrstavala u red većih svetskih proizvođača. Novosadski hibridi su danas poznati i priznati širom sveta (Marinković i sar., 2003; Fernandez-Martinez i sar., 2004; Jocić i sar., 2004; Marinković i sar., 2014).

Od samog početka, pa do danas, razvoj proizvodnje suncokreta je kontinualan. Pojavom novih hibrida znatno je povećan prinos semena i ulja. Današnji komercijalni hibridi imaju sadržaj ulja i preko 50% (Dimić, 2005; Marinković i sar., 2014).

### II.1.2. Karakteristike biljke i semena suncokreta

Koren suncokreta je vretenast, jako razgranat po čitavoj dubini (u dubinu prodira 2 do 3 m). Zbog dubokog korena i sposobnosti da upije vodu i štetne materije, suncokret se često koristi za isušivanje močvarnog tla i čišćenje zagađenog tla (otpadnih voda, olova, radioaktivnih materija). Stablo izrasta iz korena kao razgranato ili jednostavno, svetlozelene boje je ispunjeno prozirnom srčikom. Stablo dostiže visinu od 1,2 do 2,3 m. Suncokret cveta od juna do septembra. Kod divljeg suncokreta razvijaju se nekoliko velikih glavičastih cvetova pojedinačno na vrhovima stabljike i ogranaka. Središte cvetne glavice čine sitni žutosmeđi ili crvenosmeđi cevasti cvetovi (700 do 4000 na jednom cvetu), a okružuju ih žute jezičaste laticice, duge i do 10 cm. Laticice nemaju reproduktivnu funkciju osim što služe kao signal za pčele i druge insekte tokom oprašivanja cvetova. Iz središnjih cvetova suncokreta razvijaju se ovalni i pljosnati, crni ili prošarani plodovi. Unutar svakog ploda nalazi se po jedna svetlosiva semenka, bogata uljem, proteinima, vitaminima, mineralima i balastnim materijama (Grompone, 2005; Todorović i Komljenović, 2010).

Ahenija, seme suncokreta, šiljato je na vrhu i zaobljeno u osnovi. Veličina semena varira od 10-15 mm u dužini i 4-12 mm u širini. Spoljni omotač, perikarp ili ljuska, predstavlja



18-45% ukupne mase ahenije (Grompone, 2005). Sadržaj ljuske kod oleinskog tipa semena je manji nego kod linolnog, kreće se u granicama od 19 do 22%, dok kod linolnog iznosi 23,5%. Istovremeno, ljuska je tanja i njena debljina u proseku iznosi 0,22 mm. Boja ljuske varira od totalno bele do crne, sa sivim ili braon prugama. Debljina i struktura ljuske, kao i druge karakteristike semena, zavise od raznovrsnosti i uslova u ambijentu u kome rastu. Ljuska se uglavnom sastoji od vlaknastih supstanci, lignina i celuloznih materija u jednakom odnosu. Beli omotač koji nalikuje papiru i nalazi se odmah ispod perikarpa, omotač semena, sastoji se iz tri parenhimska sloja, gde je unutrašnji sloj sunderast po teksturi. Endosperm se sastoji iz jednog sloja ćelija bogatih proteinima, čvrsto pričvršćenim za ljusku i embrion, često zvan jezgro. Embrion se sastoji iz dva kotiledona pričvršćena za izbočeni korenak (Todorović i Komljenović, 2010).

Postoje dva osnovna tipa suncokreta: (1) uljani tip semena i (2) proteinski - konzumni tip, koji se najčešće koristi u proizvodnji konditorskih proizvoda. Za hibride uljanog semena karakteristično je uglavnom crno seme sa tankom ljuskom (koje predstavlja 20-25% ukupne mase semena), a sadržaj ulja je iznad 40%. Seme proteinsko-konzumnog tipa je nešto drugačije: ima krupnije seme sa debljom najčešće crno-belom ljuskom (što predstavlja 40-45% ukupne mase semena), koja je slabo pričvršćena za jezgro i lako se odstranjuje. Ovo seme sadrži oko 30% ulja (Grompone, 2005).

Veličina uljanog semena varira u zavisnosti od useva i pozicije semena u glavi (cvetu), s tim da su periferna semena veća. Osim toga što utiče na sadržaj ulja, pozicija semena u cvetu utiče na sastav masnih kiselina. Semena bliža unutrašnjosti cveta sadrže manje ulja nego ona u srednjim ili perifernim zonama. Sadržaj linolne (C 18:2) i palmitinske kiseline (C 16:0) se povećava, a sadržaj oleinske kiseline (C 18:1) se smanjuje od periferije ka centru cveta (Grompone, 2005).

Masa hiljadu zrna se kreće u rasponu od 30 do 80 g. Seme visokooleinskog suncokreta je nešto sitnije u odnosu na linolni tip, ima manji udeo tanje ljuske, što se manifestuje manjom specifičnom masom i manjom masom 1000 zrna (Brkić, 2004; Todorović i Komljenović, 2010).

Po tehničko-tehnološkim karakteristikama oleinskog suncokreta postoje izvesne razlike u zavisnosti od mesta uzgoja. Prosečne vrednosti litarske mase su 0,43 kg dm<sup>-3</sup>, a specifične mase 0,69 kg dm<sup>-3</sup>, dok je masa 1000 zrna 47,82 g (Brkić, 2004).

Jezgra suncokreta uljanog tipa sadrže skoro svo ulje semena, pored proteinskih materija i ugljenih hidrata. Jezgro predstavlja 70% semena, sa sadržajem ulja od oko 55%, što se svodi na 40% u odnosu na celo seme. Sadržaj proteina varira od 20 do 35%, i dostiže čak i 57% računajući bez ulja i vode (Grompone, 2005).

Domaći hibridi suncokreta, tzv. uljani tip suncokreta, koji su u širokoj proizvodnji, odlikuju se veoma visokim sadržajem ulja, preko 50%, zahvaljujući znanju i zalaganju naših oplemenjivača (Dimić, 2005; Cvejić i sar., 2014; Marinković i sar., 2014; Miklič i sar., 2014). Genetski potencijal prinosa semena je oko 7 t ha<sup>-1</sup>, a prinos ulja preko 3 t ha<sup>-1</sup>. Glavni ciljevi u daljem oplemenjivanju suncokreta, osim permanentnog povećanja prinosa semena i ulja, usmeravaju se i na različiti kvalitet ulja, što se postiže izmenjenim sastavom masnih kiselina i promenom odnosa pojedinih izomernih oblika tokoferola u ulju (Škorić, 2002; Cvejić i sar., 2014).

Zahvaljujući intenzivnom radu na selekciji, kod uljanog suncokreta postoje dva tipa (Dimić, 2005; Cvejić i sar., 2014):



- (1) **standardni-linolni tip**, kod kojeg je u sastavu ulja zastupljena **linolna kiselina** u količinama od oko 55 do 75%, i
- (2) **oleinski tip**:
  - visokooleinski, kod kojeg je u sastavu ulja visok sadržaj **oleinske kiseline**, od oko 80 do preko 90%
  - srednjeoleinski, kod kojeg u sastavu dominira **oleinska kiselina** sa sadržajem od oko 60 do 65%.

### II.1.3. Uticaj pojedinih faktora na prinos i sastav ulja suncokreta

Spoljašnji faktori, kao što su temperatura, svetlost, količina vlage i dr. utiču na sastav ulja u semenu suncokreta. Tokom istraživanja uticaja klimatskih uslova (temperaturna razlika između dana i noći u Kanadi, Minesoti i Kaliforniji) na sastav suncokretovog ulja, zaključeno je da se sadržaj linolne kiseline smanjuje proporcionalno sa porastom temperature vazduha (Grompone, 2005).

Prosečna temperatura od cvetanja do sazrevanja je jedan od glavnih faktora koji utiču na sastav masnih kiselina suncokretovog ulja. Odnos oleinska/linolna kiselina je u korelaciji sa prosečnom temperaturom za različite suncokrete dobijene na plantažama širom Španije. Povećanje temperature rezultira padom sadržaja linolne i povećanjem sadržaja oleinske kiseline. Sadržaj linolne kiseline se kreće od 48,7% u semenu gajenih u toplijim vremenskim uslovima na jugu Španije, do 70,2% za plantaže u hladnijim krajevima. Pored toga odnos sadržaja linolne i oleinske kiseline nije konstantan sa temperaturom, povećanje oleinske kiseline veće je od pada linolne kiseline, što je povezano sa smanjenjem sadržaja stearinske kiseline, usled konverzije stearinske kiseline (C 18:0) u oleinsku kiselinu. Navedena konverzija se odnosi na efekat temperature na aktivnost enzima desaturaze na konverziju oleinske u linolnu kiselinu (Grompone, 2005).

Istraživanja sprovedena na usevima suncokreta gajenih u komorama sa kontrolisanom temperaturom 20/10°C (dan/noć) i 30/20°C (dan/noć) sa jednakim intenzitetom svetlosti i fotoperiodom, pokazala je smanjenje odnosa linolna/oleinska kiselina sa povećanjem temperature. Povećanje temperature, takođe dovodi do blagog pada sadržaja stearinske kiseline. Slične rezultate su dobili istraživači iz različitih zemalja, kao što su Francuska, Italija, Japan, SAD i Kanada. Među nekoliko studija sprovedenih u različitim regionima sveta, sastav suncokretovog semena je određen za šest različitih regiona (Santalla i sar., 1993). U obzir su uzimane različite geografske širine, u zavisnosti od regiona, srednja temperatura u toku perioda razvoja semena smanjivala se od 28°C na severu do 20°C na jugu. Zaključeno je da se sadržaj linolne kiseline smanjuje, a sadržaj oleinske kiseline raste sa porastom temperature (Grompone, 2005).

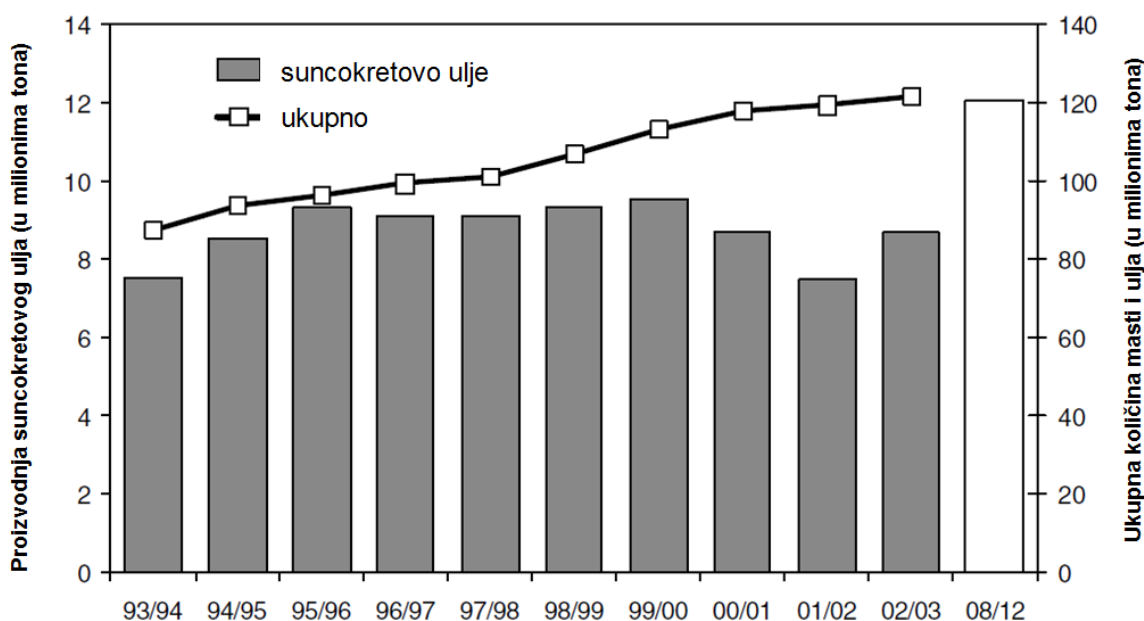
Nedavno dobijena nova sorta sa visokim sadržajem oleinske kiseline, daje ulje pogodne oksidativne stabilnosti i boljih karakteristika od dosadašnjih standardnih genotipova. U području Mediterana gde se često javlja deficit vlage, rane setve i navodnjavanje koriste se za prevazilaženje ovih ograničenja životne sredine. Literaturni podaci o dejstvu agronomске tehnike na kvalitet ulja suncokreta su oskudni. Praćen je efekat vodnog režima na prinos semena i kvalitet ulja visoko oleinskog hibrida u mediteranskom području. U tom istraživanju praćena su dva srednje oleinska hibrida (Platona i Vip70) zasejana u proleće u različito vreme, u južnoj Italiji, gajeni u dva režima (navodnjavane i bez navodnjavanja) 1996 i 1997. godine.



Na prinos i na glavne komponente kvaliteta uticaj navodnjavanja je pozitivan. Sa obzirom na sastav masnih kiselina, pri navodnjavanju došlo je do smanjenja sadržaja oleinske i stearinske kiseline i povećanja linolne i palmitinske kiseline. U ranoj setvi sadržaj oleinske i palmitinske kiseline je smanjen, dok se sadržaj linolne i stearinske kiseline povećava. Smanjenje odnosa oleinska/linolna kiselina posmatranih u ranoj setvi i pri režimu navodnjavanja, sugerise moguću ulogu temperature na aktivnost oleat desaturaze u razvoju semena (Flagella, 2002).

#### II.1.4. Proizvodnja i potrošnja semena i ulja suncokreta

Razvoj svetske proizvodnje suncokretovog ulja u periodu od 1993-2003. godine u poređenju sa ukupnom svetskom proizvodnjom ulja i masti prikazan je na histogramu, slika II.3. Na ovoj slici prikazane su i projektovane vrednosti za period 2008-2012. godine. Vidi se da je u ovom periodu trend u proizvodnji suncokretovog ulja bio konstantna vrednost, koja je blago opadala do 2001/2002 godine). Ukupna proizvodnja ulja i masti imala je tendenciju znatnog porasta (Grompone, 2005; Gunstone, 2005; Gunstone, 2013).



Slika II.3. Svetska proizvodnja suncokretovog ulja u poslednje dve decenije u poređenju sa ukupnom proizvodnjom ulja i masti (Grompone, 2005; Gunstone, 2013)

U tabeli II.1 prikazani su podaci o proizvodnji i prometu semena i ulja suncokreta u periodu od 2008/2009 do 2014/2015 godine (FAO, 2010; List, 2015). Pored zemalja EU, poslednjih godina Ukrajina, Rusija, Argentina i Turska se svrstavaju među najznačajnije zemlje po proizvodnji i prometu semena i ulja suncokreta.

**Tabela II.1.** Proizvodnja i promet (u milionima tona) semena i ulja suncokreta u svetu u periodu od 2009/2010 do 2014/2015 godine (List, 2015)

	2009/2010	2010/2011	2011/2012	2012/2013	2013/2014	2014/2015
<b>Proizvodnja semena suncokreta</b>						
Argentina	2,3	3,7	3,3	3,6	3,0	2,5
Rusija	6,4	5,4	9,6	6,7	10,0	9,0
Turska	0,8	1,0	0,9	1,1	1,4	1,2
Ukrajina	6,5	8,4	10,5	9,0	11,5	10,0
EU	6,9	6,9	8,3	6,9	8,5	8,8
Ostale	7,4	8,0	7,4	7,6	8,3	8,4
<b>Proizvodnja ulja suncokreta</b>						
Argentina	1,0	1,6	1,4	1,4	1,3	1,1
Rusija	2,5	2,1	3,6	2,6	3,6	3,6
Turska	0,6	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9
Ukrajina	2,6	3,3	4,4	3,7	4,5	4,3
EU	2,4	2,6	2,9	2,6	2,9	3,1
Ostale	2,3	2,0	2,1	2,2	2,4	2,4

\* prema podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu UN-a (FAO - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*), 2010. godine i Ministarstva za poljoprivredu SAD-a (USDA - *United States Department of Agriculture*), novembar 2014. godine

Svetska proizvodnja semena i ulja suncokreta je od 1950. godine u stalnom porastu, sa nešto nižom stopom rasta poslednjih nekoliko godina. Od ukupne globalne proizvodnje uljarica (528,4 miliona tona u 2014/2015), seme suncokreta predstavlja samo 7,6%. U 2014/2015, proizvodnja suncokreta je bila oko 40,2 miliona tona. Prema podacima Ministarstva za poljoprivredu SAD-a (USDA), ulje suncokreta se po količinama proizvedenim u svetu u periodu 2014/2015 godine, nalazi na četvrtom mestu među devet najzastupljenijih vrsta ulja (List, 2015). Proizvedene količine ulja suncokreta su 15,6 miliona tona, posle proizvedenih količina palminog (63,3 miliona tona), sojinog (46,9 miliona tona) i ulja uljane repice (26,5 miliona tona).

U periodu od 2001/2002 do oktobra 2014. godine, prosečne cene četiri najzastupljenije sirovine za proizvodnju ulja (uljana palma, soja, uljana repica i suncokret) na malezijskoj i roterdamskoj berzi su, i pored značajnih variranja u pojedinim godinama, na približno istom



nivou: za uljanu palmu 803, za soju 950, za uljanu repicu 654 i za suncokret 929 američkih dolara po toni (List, 2015).

Među najznačajnije proizvođače suncokreta u srednjoj Evropi spada i naša zemlja sa permanentnim nastojanjima daljeg povećanja obima proizvodnje (Dimić i sar., 2003; Čurović, 2014).

Proizvodnja semena i ulja suncokreta kod nas u periodu od 2010. do 2013. godine prikazana je u tabeli II.2. U proizvodnji uljarica u Republici Srbiji, najzastupljenija je proizvodnja suncokreta koja je u 2013. godini bila na rekordnom nivou od preko 619.000 tona. U toj godini bio je i rekordan otkup suncokreta, ali otkupljene količine još uvek nisu u potpunosti zadovoljavale kapacitete prerade naše industrije ulja (Čurović, 2014).

**Tabela II.2.** Proizvodnja semena i ulja suncokreta u periodu od 2010. do 2013. godine u Republici Srbiji (Čurović, 2014)

Godina	Ukupna proizvodnja semena (tona)	Ukupna proizvodnja ulja (tona)
2010	370 625	148 000
2011	493 000	195 000
2012	415 500	166 000
2013	619 500	215 000

## II.2. Modifikacija sastava masnih kiselina

### II.2.1. Oplemenjivanje suncokreta

Osnovni pravac u oplemenjivačkom programu je stvaranje hibrida sa visokim prinom semena i ulja, otpornih prema dominantnim bolestima i suši. Pored toga stvaraju se hibridi za posebne namene (Fernandez-Martinez i sar., 2004; Jocić i sar., 2004; Miklič i sar., 2008; Labalette i sar., 2012; Cvejić i sar., 2014):

- sa različitim kvalitetom ulja (visok sadržaj oleinske kiseline i izmenjen sastav i sadržaj tokoferola),
- konzumni (smanjen sadržaj ulja, a povećan sadržaj proteina),
- za ishranu živine i ptica,
- tolerantni prema određenim grupama herbicida (grupa imidazolinona) i tribenuron metilu i



- dekorativni (za gajenje u vrtovima i parkovima, za rezano cveće i gajenje u saksijama).

Tokom skoro 50 godina intenzivnog rada na oplemenjivanju suncokreta, u Institutu za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu, stvoreno je više od 180 hibrida suncokreta od kojih su 58 priznati u Republici Srbiji, a preko 130 u inostranstvu (Miklić i sar., 2008; www.nsseme.com).

Ranije se sastav masnih kiselina biljnih ulja usko povezivao sa njihovim poreklom. Tako se smatralo da je profil masnih kiselina suncokretovog ulja definisan uticajem prirodnih faktora. Trenutna praksa je, međutim, široko bazirana na proizvodnji semena uljanih kultura sa modifikovanim sastavom masnih kiselina. Do danas je, za to razvijeno i u primeni je nekoliko različitih postupaka. Genetska raznolikost divljeg suncokreta dozvoljava istraživačima da dobiju različite nove vrste sa specifičnim karakteristikama. Ministarstvo za poljoprivredu SAD-a (USDA), odnosno Poljoprivredni istraživački institut (ARS - *Agriculture Research Service*) razvio je program za klasifikaciju divljeg suncokreta prema sadržaju ulja i sastavu masnih kiselina (Grompone, 2005).

## II.2.2. Sastav masnih kiselina

Kako u svetu, tako i kod nas oplemenjivači nastoje da stvore hibride suncokreta različitog kvaliteta ulja. Sadržaj viših masnih kiselina, odnosno njihov međusobni odnos, je jedan od osnovnih parametara koji određuju kvalitet ulja. Standardno ulje suncokreta sadrži linolnu (62-72%), oleinsku (15-25%), palmitinsku (5-7%), stearinsku (4-6%) i nekoliko drugih viših masnih kiselina u tragovima (Purdy, 1985; Purdy, 1986; Dimić, 2005; Grompone, 2005; Miklić i sar., 2008; Cvejić i sar., 2014).

Zahvaljujući zdravstvenim i nutritivnim aspektima jestivih ulja kojima se poklanja sve veća pažnja, postalo je važno da se kreira ulje željenog sastava, kojim se pospešuje njegova stabilnost i poboljšava nutritivna vrednost. Standardno suncokretovo ulje smatra se „zdravim” uljem, jer sadrži visok nivo esencijalne (linolne) masne kiseline i vitamin E ( $\alpha$ -tokoferol), najznačajniji prirodni biološki antioksidans, koji deluje u procesima *in vivo*, dok je udeo zasićenih masnih kiselina mali (Holló i sar., 1998; Dimić, 2005).

Kod hibrida suncokreta oleinskog tipa, glavni specifični zahtev je visok sadržaj oleinske kiseline u ulju. Prema usvojenim kriterijumima minimalni sadržaj oleinske kiseline treba da je 80% (Codex-Stan, 1999; Pravilnik, 2006). Ciljevi su sasvim suprotni kod visokolinolnog tipa gde je visok sadržaj linolne kiseline u ulju, iznad 70%. U oba slučaja potrebno je znati da je visok sadržaj oleinske, odnosno linolne kiseline u ulju kontrolisan dominantnim genima. Od 1992. godine u SAD, Nacionalna asocijacija za suncokret (NSA - *National Sunflower Association*) podržava program uzgoja, razvijen od strane istraživača suncokreta sa redukovanim sadržajem zasićenih masnih kiselina u sastavu ulja. Takođe, postale su dostupne i zalihe genetskog materijala suncokreta sa redukovanim sadržajem palmitinske i stearinske kiseline. One su nastale kroz kontinualnu selekciju, počev od suncokreta koji je prikupljen u Egiptu još oko 1950. godine (Haumann, 1998).

Sa perspektivom pronalaženja novih načina upotrebe biljnih ulja, sadržaj zasićenih masnih kiselina, takođe može biti povećan. Tri visokostearinska hibrida suncokreta, koja imaju 14, 15, pa i do 28% stearinske kiseline u ulju su okarakterisani. Time bi se povećanje udela





čvrste faze (čvrstih triacilglicerola) moglo postići i u ulju u kojem nije primenjen postupak hidrogenacije (Grompone, 2005).

U Rusiji je razvijeno suncokretovo seme sa visokim sadržajem oleinske kiseline tretiranjem standardnog semena hemijskim mutagenom (dimetil-sulfatom). Kroz program selektivnog uzgoja kod određenog broja biljaka dobijeno je seme koje sadrži 80-90% oleinske kiseline. Kharachenko je, takođe u Rusiji, istraživao standardno potomstvo Peredovik-a i Pervenec-a, dobijeno tretmanom semena prethodne vrste hemijskim mutagenom (Purdy, 1985). Fick (1989) je razvio uzgoj potomstva Pervenec-a na plantažama u SAD, Argentini i Čileu i inkorporirao je dominantne gene u hibride koji su pogodni za tržišnu proizvodnju. Visokooleinsko seme se prvi put komercijalno uzgajalo za tržište u SAD 1984. godine (Purdy, 1985; Purdy, 1986).

Visokooleinsko suncokretovo ulje u Australiji se prodaje pod imenom „Sunola”-zaštićeno ime „Meadow Lea Foods”-a. Seme je dobijeno od strane australijskih uzgajivača tradicionalnim metodama selektivnog uzgoja. Sastav masnih kiselina ulja je: 85% mononezasićenih, 8% polinezasićenih i 7% zasićenih masnih kiselina (Grompone, 2005).

Dalji pristup modifikovanom suncokretovom ulju napravila je kanadska poljoprivredna istraživačka stanica u „Saskatoon-u” („Saskatchewan”) razvojem dve vrste patuljastog suncokreta koji brzo zri, zaštićenog, takođe pod imenom „Sunola. Jedan od ova dva tipa je standardni visokolinolni suncokret, koji se na tržištu prvi put pojavljuje 1993. godine. Hibrid je specijalno proizveden za uzgajivače u regijama zapadne Kanade gde uzgoj suncokreta nije postojao zbog kratke sezone rasta. U sastavu masnih kiselina ovog ulja je 72-74% linolne kiseline (zbog hladnijih uslova uzgoja), 14% oleinske kiseline i 12% zasićenih masnih kiselina. Drugi hibrid je visokooleinski suncokret čija je proizvodnja započeta 1995. godine. Sastav masnih kiselina je sledeći: 87% oleinske kiseline, 5% linolne kiseline i 7-8% ukupnih zasićenih masnih kiselina. Seme ove vrste je sitnije nego seme standardnog suncokreta, a ljuska nešto svetlija i sa uskim prugama (Haumann, 1998).

Sadržaj ulja u semenu visokooleinskog suncokreta podvrste Pervenec, uzgojene u tri regiona SAD-a varira od 43,3 do 47,9% (računato na suhu materiju), gde je ljuska zastupljena 24-33% u ukupnoj masi semena (Purdy, 1986).

Kod nas su, među prvima u Evropi, stvoreni hibridi sa visokim sadržajem oleinske kiseline, pri čemu je najpoznatiji NS-Olivko, kod kojeg je sadržaj ulja u semenu od 47 do 50%, a sadržaj oleinske kiseline u ulju prelazi 80%. Ovaj hibrid je priznat i u Italiji pod imenom Soleado. Osim NS-Olivka naši oleinski hibridi su i Goleador, NS-Delija i NS-Oliva (Dimić, 2005, Miklič i sar., 2008; Cvejić i sar., 2014).

### II.2.3. Ulje visokooleinskog suncokreta

Veruje se, da su povećanje lipoproteinskog holesterola niske gustine (LDL-H - *Low-density lipoprotein*) i smanjenje lipoproteinskog holesterola visoke gustine (HDL-H - *High-density lipoprotein*) rizični faktori za pojavu kardiovaskularnih oboljenja. Ishrana bogata zasićenim masnoćama povećava sadržaj i ukupnog i LDL holesterola u plazmi. Standardno suncokretovo ulje koje je bogato linolnom kiselinom se smatra nutritivno visokovrednim, zbog visokog sadržaja polinezasićenih masnih kiselina (PUFA - *Polyunsaturated fatty acid*) i



relativno niskog sadržaja zasićenih masnih kiselina (SFA - *Saturated fatty acid*) (Grompone, 2005).

Kada se zasićene masne kiseline u ishrani zamene polinezasićenim dolazi do smanjenja ukupnog holesterola i LDL-H. Međutim, veliki unos polinezasićenih masnih kiselina dovodi do smanjenja i HDL-H. Ovu teoriju dokazuje činjenica da, na osnovu nerealno visokog sadržaja PUFA u ishrani, odnos polinezasićenih i mononezasićenih masnih kiselina (MUFA - *Monounsaturated fatty acid*), tj. PUFA/MUFA je veći od 3. Utvrđeno je i, statistički izvesno beznačajno, smanjenje vrednosti HDL-H u realnim dijetama sa visokim nivoom PUFA. Povećan unos MUFA, takođe dovodi do smanjenja ukupnog holesterola i nivoa LDL-H bez smanjenja HDL-H, čak i sa poprilično visokim vrednostima unosa MUFA. Kako je oleinska kiselina stabilnija na oksidativne promene nego linolna, konzumiranje ulja sa visokim sadržajem MUFA ima veće prednosti u odnosu na ulja sa višim sadržajem PUFA (slika II.4). Preporučuje se i izbegavanje hrane koja sadrži oksidovane lipide, pošto isti mogu biti inicijatori patoloških procesa. U pogledu navedenih razmatranja započete su nove genetske strategije razvoja suncokreta sa visokim sadržajem oleinske kiseline (Grompone, 2005; Carlos Alonso, 2014).

MASNE KISELINE		ZASIĆENE		NEZASIĆENE			
		C 16:0	C 18:0	MONO-	POLI-		TRANS
				C 18:1	C 18:2	C 18:3	trans
HOLESTEROL	DOBAR	↑	→	↑	↓	↓	↓
	LOŠ	↑	→	↓	↓	↓	↑
	UKUPNI	↑	→	↓	↓	↓	↑
ODNOS LOŠ/DOBAR		↑	→	↓	→	→	↑

Slika II.4. Sumarni prikaz uticaja masnih kiselina na nivo holesterola plazme (Carlos Alonso, 2014)

Genetski modifikovano visokooleinsko suncokretovo ulje pokazuje veću oksidativnu stabilnost tokom skladištenja od suncokretovog ulja standardnog tipa. Slično tome, i analiza rezultata termičke stabilnosti ukazuje na veću stabilnost visokooleinskog suncokretovog ulja od suncokretovog ulja standardnog tipa. Oksidativna i termička stabilnost jestivih ulja je u vezi



sa sadržajem linolne i linolenske kiseline (C 18:3). Smanjeni sadržaji linolne i linolenske kiseline rezultuju povećanjem stabilnosti ulja (Smith i sar., 2007).

Iako je sadržaj oleinske kiseline u visokooleinskom ulju visok, kao i u maslinovom ulju, maslinovo ulje ima više zasićenih masnih kiselina. Sastav triacilglicerola ovih ulja se znatno razlikuje (tabela II.3). Triacilglicerol OOO (sa O je označena oleinska masna kiselina) je najzastupljeniji u oba ulja, ali je u suncokretu sa visokim sadržajem oleinske kiseline njegov sadržaj veći. Maslinovo ulje, sa druge strane, ima veći udeo triacilglicerola POO (sa P je označena palmitinska masna kiselina). Dalja razlika, ogleda se u masnim kiselinama koje se nalaze na drugim pozicijama osim *sn*-2 pozicije, što je slučaj sa oleinskom kiselinom kod oba ulja. Osim toga, suncokret sa visokim sadržajem oleinske kiseline ima veći sadržaj linolne kiseline na *sn*-2 poziciji OLL (sa L je označena linolna masna kiselina), a maslinovo ulje ima više  $\alpha$ -linolenske kiseline (Gurr, 2009).

**Tabela II.3.** Sastav glavnih triacilglicerola u maslinovom ulju i visokooleinskom suncokretovom ulju (Grompone, 2005; Gurr, 2009)

Najzastupljeniji triacilgliceroli	Maslinovo ulje (%)	Visokooleinsko suncokretovo ulje (%)
OOO	49,9	65,1
POO	30,5	12,1
OLL	0,3	3,1

P - palmitinska kiselina, O - oleinska kiselina, L - linolna kiselina

Maslinovo ulje, ipak sadrži više zasićenih masnih kiselina. Druga velika razlika između ovih ulja je miris i ukus. Maslinovo ulje se po aromi razlikuje, kako od ulja suncokreta sa visokim sadržajem oleinske kiseline, tako i od ostalih ulja (Grompone, 2005; Gurr, 2009).

Devičansko maslinovo ulje, koje preferiraju mnogi gurmani širom sveta, smatra se najboljim uljem. Sličnost u sastavu masnih kiselina visokooleinskog suncokretovog ulja i maslinovog ulja može dovesti do pojave slučajeva „falsifikovanja” ili prevare u pogledu razlike u cenama ova dva ulja. „Falsifikovana” ulja se teško prepoznaju korišćenjem konvencionalnih analitičkih metoda. Vrsti ulja se može ući u trag ispitivanjem sastava triacilglicerola, sastava sterola i dr. (Grompone, 2005)

U tabeli II.4 dat je prikaz sastava triacilglicerola visokooleinskog i standardnog suncokretovog ulja, praktično bez prisustva zasićenih masnih kiselina na *sn*-2 poziciji, i kod jednog i kod drugog ulja (Álvarez-Ortega, 1997; Gurr, 2009).

**Tabela II.4.** Sastav masnih kiselina i triacilglicerola (standardnog i visokooleinskog suncokretovog ulja)

Masna kiselina (% m/m)	Standardno ulje	Visokooleinsko ulje
16:0	6,8	5,3
18:0	5,0	3,8
18:1	31,4	88,3
18:2	55,4	1,4
<b>Triacilglicerol, <i>sn-1+sn-3</i></b>		
16:0	9,2	5,1
18:0	6,1	5,8
18:1	34,0	87,4
18.2	50,7	1,6
<b>Triacilglicerol, <i>sn-2</i></b>		
16:0	0,5	0,3
18:0	0,4	-
18:1	34,7	98,6
18:2	64,2	1,1

#### II.2.4. Primena ulja visokooleinskog suncokreta

U odnosu na ulje dobijeno iz tradicionalnog standardnog tipa suncokreta, ulje oleinskog tipa sadrži 40 puta manji udeo linolne kiseline i 3 puta veći udeo oleinske kiseline (Škorić i sar., 1994; Cvejić i sar., 2014).

Oksidacija ulja tokom njegovog čuvanja ili primene, implicira čitav niz nepoželjnih reakcija kao što su: polimerizacija, hidroliza, izomerizacija itd. Količina produkata koji nastaju ovim reakcijama direktno zavisi od stepena nezasićenosti masnih kiselina u ulju (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline pokazuju visoku oksidativnu stabilnost, kao jednu od veoma bitnih pozitivnih karakteristika ulja. Zahvaljujući tome ovo ulje može, da se više puta koristi u pojedinim tehnološkim procesima, bez promena ili sa minimalnim promenama njegovog kvaliteta, a kod samog finalnog proizvoda doprinosi njenoj boljoj održivosti. Dobra održivost ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline je višestruko potvrđena (Smith i sar., 2007; Merrill i sar., 2008), pa se ova ulja posebno preporučuju i za prženje. Kako



pržena hrana neminovno upija „masnoću” u kojoj se prži, izbor i kvalitet „masnoće” je izuzetno značajan (Dimić i sar., 2008).

Visokooleinsko ulje se u prehrambenoj industriji, osim za prženje („brza hrana”, razne semenke, krompir i dr.), koristi i kao komponenta pojedinih vrsta hrane (konditorski i pekarski proizvodi, instant supe, infant formule i razni modificirani mlečni napici, margarin, majonez, sosovi, prelive i dr.), ali i za zaštitu pojedinih proizvoda njegovim nanošenjem na površinu u vidu tankog sloja (žita, fini pekarski proizvodi, suvo voće, razne semenke, začini i dr.) (Pajin i Jovanović, 2003; Grompone, 2005).

Zbog povoljnih fizičko-hemijskih karakteristika kao i cene, ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline se koriste i u kozmetici. Naime, ona su znatno jeftinija od mnogih drugih ulja ili masti, koja se inače koriste za izradu kozmetičkih preparata, takođe proizvodima daju dobru održivost, a nisu iritantna (Fitch, 1994).

U tabeli II.5 navedene su neke mogućnosti primene visokooleinskog tipa suncokretovog ulja u prehrambenoj industriji (Gunstone, 2002; Pajin i Jovanović, 2003; Dimić, 2005).

**Tabela II.5.** Mogućnosti primene visokooleinskog tipa suncokretovog ulja u prehrambenoj industriji

Način primene ulja		
Za prženje/pečenje	Kao komponenta proizvoda	U obliku <i>spray-a</i> za
- „brze hrane”	- peciva, kolača,	- žitarice
- badema, lešnika,	krepera, biskvita	- keks / krekeri
kikirikija	- sosova, prelive	- suvo voće
- drugih semenki	- konditorskih proizvoda	- bademe, lešnike
- kokica	- instant supa	- druge semenke
- mesa	- infant formula - hrane	- začine - nosioce boje
- pomfrita (krompira)	za bebe	i arome
	- raznih modificiranih mlečnih napitaka	
	- sireva i drugih mlečnih proizvoda	
	- margarina	
	- majoneza	



## II.2.5. Perspektive gajenja visokooleinskog suncokreta u svetu i kod nas

U proizvodnji uljarica, na prvom mestu je proizvodnja soje, koja se u najvećoj meri gaji u SAD, Brazilu i Argentini. Sledi proizvodnja uljane repice koja se najviše uzgaja u zemljama EU, Kanadi, Kini i Indiji, a zatim sledi proizvodnja pamuka, arašida i suncokreta. Većina proizvedenih količina uljarica se ne prerađuje u zemljama uzgoja, već se izvozi, tako Kina npr. najviše uvozi soju. Uljana repica uvozi se iz Kanade u zemlje EU, Kinu i Japan. Poslednjih 10 godina promet uljarica, kada su u pitanju izvezene količine, je porastao sa 51,1 na 96,2 miliona tona. U periodu od 2009/2010 do 2013/2014, takođe, se beleži i porast u prometu semena suncokreta (Gunstone, 2011; List, 2015).

Suncokret je jedna od četiri vodeće uljarice u svetu. Naša zemlja spada među najznačajnije proizvođače suncokreta u Srednjoj Evropi. Suncokret u je u Republici Srbiji već tradicionalna uljana kultura, koja godinama ostvaruje solidne prosečne prinose semena i ulja. Površine pod suncokretom su uglavnom godinama iste, iako će u budućnosti zavistiti od ekonomske dobiti u poređenju sa uljanom repicom i sojom, kulturama u stalnom porastu i sa značajnom potražnjom. Industrija ulja Republike Srbije je do sada bila orijentisana praktično samo na domaće tržište ili na manja tržišta u okruženju, ali sigurno da postoji perspektiva veće izvozne orijentacije. Ukoliko se ispune očekivanja, da zemlje EU ne budu u mogućnosti da obezbeđuju dovoljne količine sirovina za proizvodnju biodizela, biće prinuđene da jedan deo obezbede iz uvoza (Dozet i Vuković, 2007). Prema očekivanjima 2020. godine više od polovine proizvedenih količina suncokreta na svetskom nivou će biti suncokret visokooleinskog tipa (Labalette, 2012).

Sortiment suncokreta, kod nas je, do pre nekoliko godina bio isključivo domaćeg porekla. U periodu 2005-2007. godine situacija se značajno promenila. Učešće stranih kompanija u ukupnom sortimentu suncokreta u 2005. godini je bilo praktično zanemarljivo. U 2007. godini taj udeo je oko 40%. Konkurentnost, izbor rodnijih i stabilnijih hibrida značajno može da unapredi proizvodnju suncokreta u Srbiji i doprinese stabilnijoj i profitabilnijoj proizvodnji (Dozet i Vuković, 2007). Danas, praktično ne postoji kompanija prisutna na tržištu Republike Srbije ili regiona, koja se bavi oplemenjivanjem i selekcijom suncokreta, odnosno distribucijom semena koja u svom asortimanu nema bar jedan hibrid namenjen proizvodnji semena visokooleinskog tipa ([www3.syngenta.com](http://www3.syngenta.com)).

Prehrambena industrija se uglavnom zadovoljava uljem u čijem je sastavu sadržaj oleinske kiseline iznad 80%, najčešće od 84 do 87%. Međutim, postoje grane industrije koje su veoma zainteresovane i za razvoj tzv. super visokooleinskog tipa suncokreta gde je sadržaj oleinske kiseline u ulju veći od 90%. To su pre svega tzv. oleo-hemijska industrija, industrija maziva i sl. Istraživanja su pokazala da je moguće stvoriti i takve tipove suncokreta. Osnovni problem koji se pojavljuje jeste stabilnost sadržaja oleinske kiseline koja zavisi od faktora spoljne sredine, pre svega temperature (Dozet i Vuković, 2007).

## II.3. Vrste kvarenja ulja i masti

Biljna ulja i masti podležu raznim promenama tokom proizvodnje, čuvanja, distribucije i korišćenja, jer veoma brzo dolazi do nepoželjnih pojava usled: (1) hemijskih reakcija, kao neenzimskih procesa, i usled (2) enzimskih i mikrobioloških procesa, koje imaju za posledicu



kvarenje ulja. Koje će promene nastati u ulju, i u kojoj meri će doći do kvarenja ulja, zavisi od vrste i od uslova čuvanja i primene ulja. Posledice ovih reakcija su stvaranje razgradnih produkata, koji daju neprijatan miris i ukus, i koji su štetni po ljudsko zdravlje. Enzimski i mikrobiološki procesi se manifestuju kao hidrolitička razgradnja i  $\beta$ -ketooksidacija. Hemijske reakcije koje se javljaju u ulju tokom kvarenja su oksidacija (fotooksidacija, autooksidacija) i reverzija (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Dimić i Turkulov, 2000).

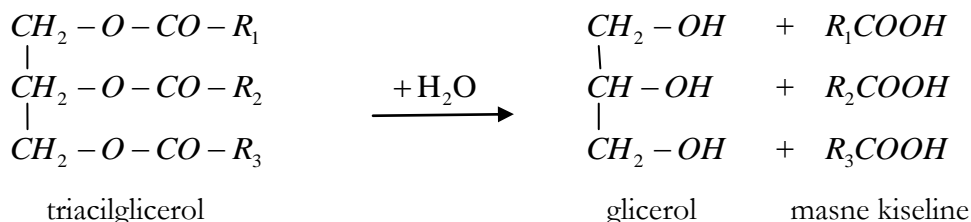
Hidroperoksidi, koji su glavni produkti oksidacije, razlažu se na međuprodukte, kao što su estri, aldehidi, alkoholi, ketoni, laktoni i ugljovodonici. Ovi međuprodukti negativno utiču na miris i ukus, na hranljivu vrednost i ukupni kvalitet namirnice. Pored toga, određeni produkti oksidacije su potencijalno toksični i u relativno niskim koncentracijama. Oksidacija ulja se može utvrditi preko: potrošnje kiseonika, peroksidnog broja, sadržaja isparljivih jedinjenja, sadržaja konjugovanih diena, ali i preko senzorskih svojstava (mirisa i ukusa) (Smith i sar., 2007).

Sadržaj oleinske, linolne i linolenske kiseline u ulju utiče na njegovu oksidativnu stabilnost. Pošto standardno suncokretovo ulje može imati i do 70% linolne kiseline veoma je podložno lipidnoj oksidaciji. Zagrevanjem se ubrzavaju reakcije oksidacije, što je veliki problem za proces prženja. Istraživanja iz 2001. godine pokazala su da se korišćenjem visokooleinskog suncokretovog ulja može smanjiti rizik od koronarnih bolesti smanjenjem lipoproteina niske gustine (LDL) osetljivih na oksidaciju. Modifikacijom sastava masnih kiselina u suncokretovom ulju, smanjuje se sadržaj linolne kiseline uz povećanje sadržaja oleinske kiseline, i time se može povećati oksidativna stabilnost u toku skladištenja i prženja, što dovodi do unapređenja zdravstvenog stanja potrošača (Grompone, 2005).

### II.3.1. Hidroliza

Do hidrolize ili hidrolitičke razgradnje ulja dolazi u prisustvu vode, lipolitičkih enzima i uz odgovarajuće uslove temperature i prisustva katalizatora. Dejstvo enzima je izraženo do određenih temperatura, po nekim autorima je to do 55°C, ili do 80°C. Na višim temperaturama dolazi do inaktivacije enzima te je kvarenje enzimima sprečeno. Hidroliza je karakteristična za sirovo ulje, maslac i margarin, kao i proizvode sa većim sadržajem vode (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Kod hidrolize dolazi do raskidanja estarskih veza u triacilglicerolima, pri čemu nastaje glicerol i slobodne masne kiseline prema sledećoj reakciji:



Do reakcije hidrolize dolazi i tokom procesa prženja u reakciji između ulja i vode. Ulje i voda se ne mešaju pri nižim temperaturama, ali pri temperaturama iznad 100°C, a do 213°C i



pri određenom pritisku dolazi do reakcije između njih i nastajanja novih jedinjenja, tj. slobodnih masnih kiselina (SMK) (Gupta, 2005).

Posledica hidrolize je povećanje kiselosti ulja. Takođe hidrolizom nastaju i mono- i digliceridi. Stepenn nastalih hidrolitičkih promena može se pratiti određivanjem sadržaja slobodnih masnih kiselina (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

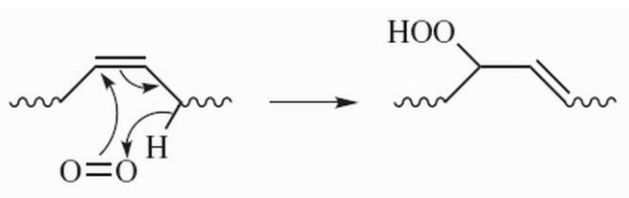
## II.3.2. Oksidacija

### II.3.2.1. Fotooksidacija

Svetlost, u prisustvu kiseonika, potpomaže oksidaciju nezasićenih masnih kiselina u ulju. Zračenje u UV oblasti prouzrokuje razlaganje prisutnih hidroperoksida, peroksida, karbonilnih i drugih jedinjenja koja sadrže kiseonik, uz stvaranje radikala koji iniciraju autooksidaciju. Fotooksidacija pri talasnim dužinama bliskim ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti moguća je uz prisustvo komponenata (jedinjenja) osetljivih na delovanje svetlosti, tzv. „sensitizera”. Prirodno, u ulju su prisutni pigmenti kao što su hlorofili, hematoporfirini, riboflavin, odnosno boje eritrozini, metilensko plavo i sl., koje su osetljive na prisustvo svetlosti, deluju kao „sensitizeri” i potpomažu oksidaciju po nekoliko različitih mehanizama (Scrimgeour, 2005).

Poznato je da hlorofil deluje kao antioksidans u odsustvu svetlosti, ali i kao „sensitizer” i prooksidans u prisustvu svetlosti. Karotenoidi, s druge strane efikasno sprečavaju oksidaciju i ističu se kao dobri antioksidansi u prisustvu svetlosti. Međutim, hlorofile i karotenoide karakterišu konjugovane dvostruke veze, te su oni u prisustvu slobodnih radikala jako nestabilna jedinjenja, što ima za posledicu njihovu razgradnju i pokretanje novih lančanih reakcija oksidacije. Hlorofil a i b, kao i feofitin a i b su prisutni u velikim količinama jedino u hladno presovanom maslinovom ulju. Feofitin je zastupljen u dominantnim količinama, dok su u manjoj meri prisutni karotenoidi, uključujući lutein, neoksantin, violaksantin, luteoksantin, anteraksantin, mutatoksanin i  $\beta$ -kriptoksantin. (Kamal-Eldin, 2006).

Prema jednom od mehanizama, „sensitizeri” dovode do odvajanja vodonika ili samo elektrona iz dvostrukih veza nezasićenih masnih kiselina i nastajanja slobodnih radikala koji dalje iniciraju lančane reakcije kao kod autooksidacije. Antioksidansi ne mogu sprečiti ili zaustaviti fotooksidaciju, te dalje nastaju novi produkti oksidacije. Po drugom mehanizmu, energija „sensitizera” se prenosi na molekularni kiseonik i prevodi ga u slobodno stanje. Slobodni kiseonik veoma brzo reaguje sa nezasićenim masnim kiselinama gradeći hidroperokside, a dvostruke veze pri tome prelaze u trans položaj, što prikazuje slika II.5 (Scrimgeour, 2005).



**Slika II.5.** Reakcija kiseonika na dvostruku vezu masne kiseline (Scrimgeour, 2005)



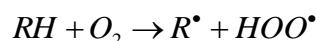
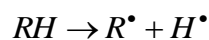


Reakcije fotooksidacije su mnogo brže od reakcija autooksidacije. Reakcija linolne kiseline sa singlet kiseonikom je 1500 puta brža od reakcije sa molekulskim triplet kiseonikom. Kod fotooksidacije monoena i poliena manje su razlike nego što je to uočljivo kod autooksidacije. Relativni odnos brzina fotooksidacije kod oleinske, linolne, linolenske i arahidonske kiseline je, redom kako su navedene 1,0:1,7:2,6:3,1 (Scrimgeour, 2005).

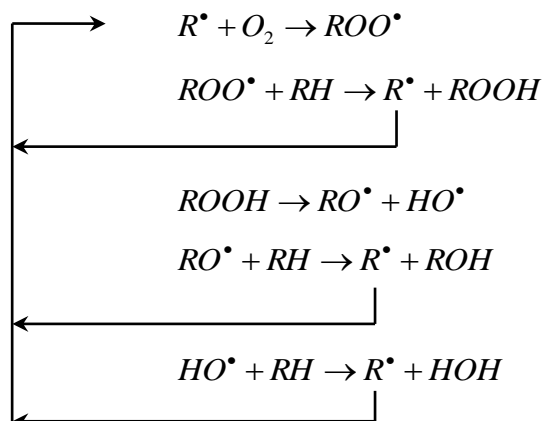
### II.3.2.2. Autoksidacija

Oksidacija ulja i masti je ustvari autooksidacija. To su lančane reakcije slobodnih radikala kiseonika i masnih kiselina. Razlikuju se sledeće faze ovih reakcija: inicijacija, propagacija i terminacija.

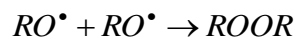
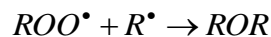
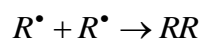
#### (I) Inicijacija



#### (II) Propagacija



#### (III) Terminacija

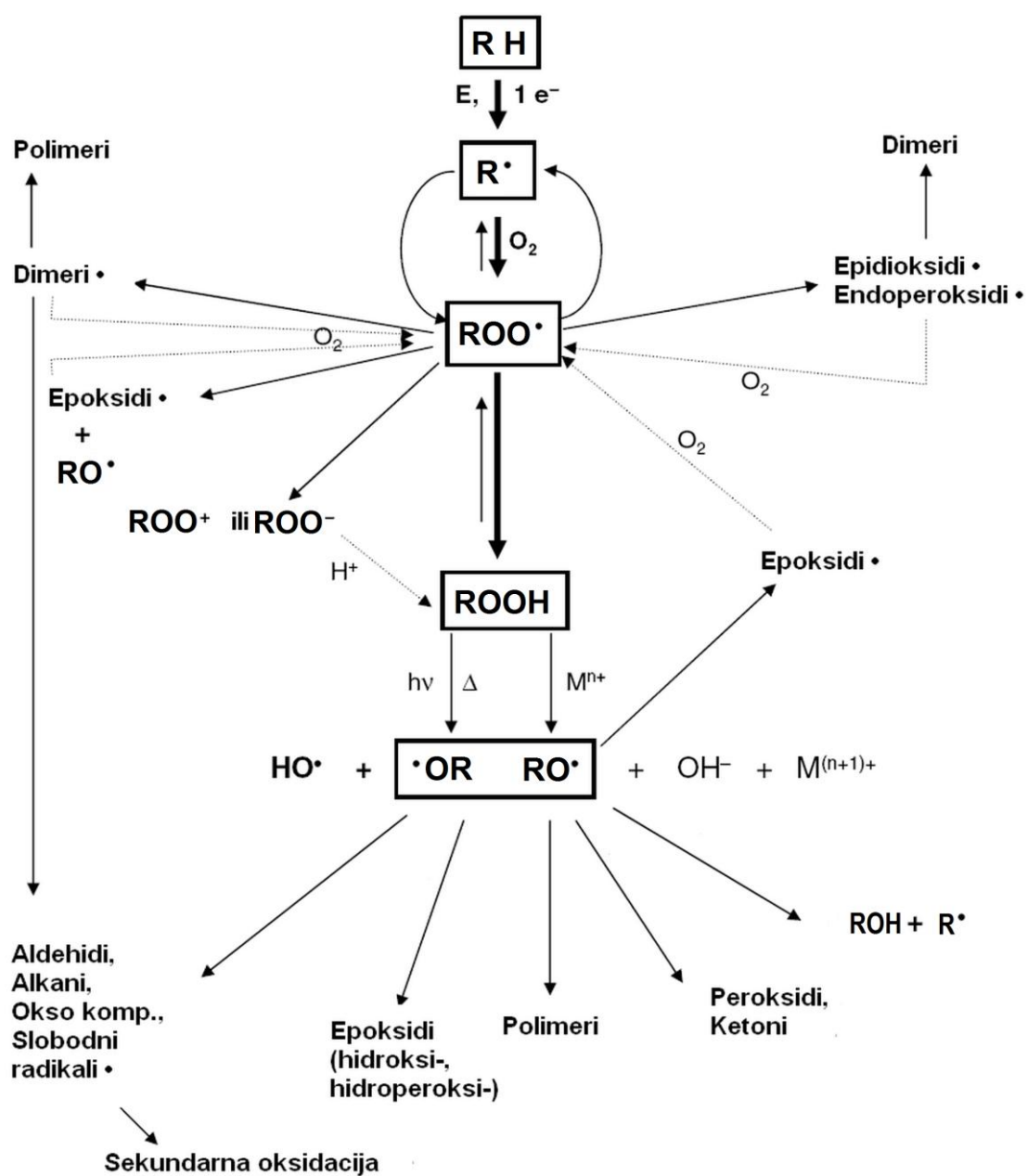


Početak autooksidacije karakteriše pojava početnog slobodnog radikala - alkil radikala  $R^{\bullet}$ , pod pretpostavkom da kiseonik, direktnim delovanjem na molekule masnih kiselina daje sledeće nove slobodne radikale. Prvi korak propagacije je reakcija alkil radikala sa molekulskim kiseonikom pri čemu nastaju peroksi-radikali  $ROO^{\bullet}$ . Ova reakcija je brza za razliku od sledeće kada peroksi radikal treba da odvoji drugi atom vodonika, pri čemu nastaje novi alkil radikal  $R^{\bullet}$  i hidroperoksid  $ROOH$ . Alkil radikal stupa dalje u lančane reakcije. Hidroksiperoksidi su



nestabilni i razgrađuju se na dva nova radikala  $RO^{\bullet}$  i  $HO^{\bullet}$ . Svaki od njih oduzima vodonik iz molekula masnih kiselina i formira nove radikale  $R^{\bullet}$ , koji dalje pokreću niz novih lančanih reakcija (Schaich, 2005; Scrimgeour, 2005; Roman i sar., 2013).

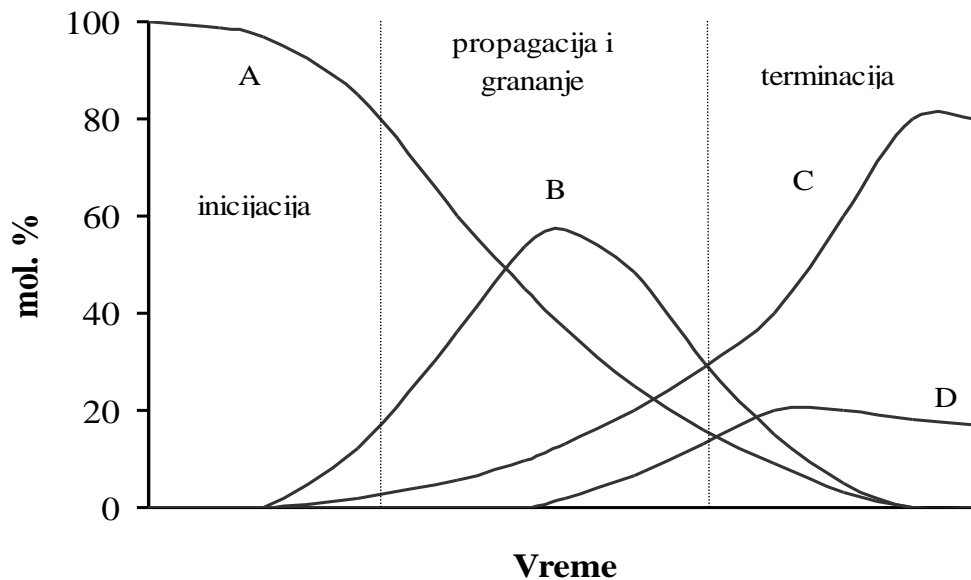
Ove lančane reakcije prestaju kada se uklone slobodni radikali koji bi inače proizveli još alkil radikala. Stabilni produkti - neutralni molekuli nastaju kombinacijom dva hidroperoksida, ili nekom drugom kombinacijom. To je završna faza autooksidacije. Na slici II.6 je data objedinjena šema toka oksidacije ulja i masti.



Slika II.6. Šematski prikaz toka oksidacije ulja i masti (Schaich, 2005)



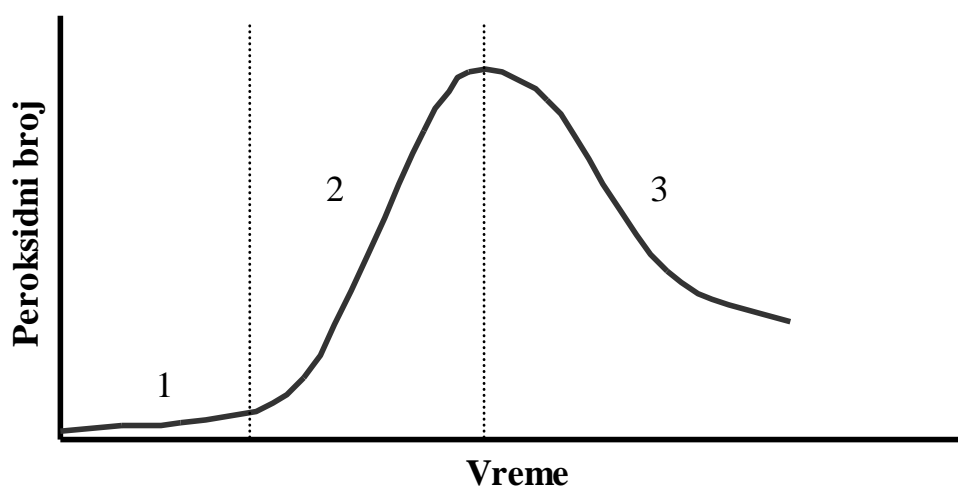
Autooksidaciju ulja i masti prate brojne složene reakcije, različiti mehanizmi, razgradnja primarnih i nastajanje sekundarnih produkata, isparljivih i neisparljivih jedinjenja i sl. (Schaich, 2005). Na slici II.7 grafički je prikazan tok ovih reakcija.



A - polinezasićene masne kiseline; B - primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi, peroksidi)  
C - neisparljivi sekundarni produkti oksidacije; D - isparljivi sekundarni produkti oksidacije

**Slika II.7.** Tok autooksidacije polinezasićenih masnih kiselina u funkciji vremena (Bockisch, 1998)

Proces autooksidacije se može pratiti preko količine nastalih primarnih produkata oksidacije - hidroperoksida, pri čemu se prati vrednost peroksidnog broja. Proces se može podeliti u tri faze: fazu indukcije (1), fazu oksidacije (2) i završnu fazu oksidacije (3), kako je prikazano na slici II.8.



**Slika II.8.** Promene vrednosti peroksidnog broja tokom oksidacije ulja i masti u funkciji vremena (Bockisch, 1998)



U toku faze indukcije (1) porast količine nastalih produkata oksidacije je mali, nastaju samo slobodni alkil radikali, a usled toga je i porast peroksidnog broja neznatan. U fazi oksidacije (2) peroksidni broj naglo raste, to je faza intenzivne oksidacije, kada se nagomilavaju primarni produkti - hidroperoksidi i peroksidi. U završnoj fazi (3) počinje razgradnja nestabilnih hidroperoksida u sekundarne produkte. Slobodni radikali počinju međusobno da reaguju, i smanjuje se njihova količina, te se smanjuje i vrednost peroksidnog broja. Sekundarne produkte oksidacije čine isparljiva i neisparljiva jedinjenja niže molekulske mase, zasićeni i nezasićeni aldehidi i ketoni, alkoholi, ugljovodonici, niže masne kiseline, koja su uzročnici neprijatnog mirisa i ukusa oksidovanog ulja ili masti (Bockisch, 1998).

Formiranje slobodnih radikala oleinske kiseline kreće od C8, a linolne od C11 atoma. Step en oksidacije oleinske kiseline, linolne kiseline i linolenske kiseline je, redom kako su navedene 1:12:25. Dakle, visokooleinsko suncokretovo ima bolju oksidativnu stabilnost nego standardno suncokretovo ulje sa visokim sadržajem linolne kiseline (Smith i sar., 2007).

### II.3.2.3. Faktori koji utiču na oksidaciju

Iako je oksidacija ulja i masti autokatalitička reakcija, na ulje deluju razni faktori iz okolne sredine, koji su inicijatori ovih reakcija razgradnje i kvarenja). U tabeli II.6 su zbirno prikazani faktori koji utiču na tok oksidacije ulja i masti u hrani (Slepčev, 2000).

**Prisustvo metala/metalnih jona.** Joni metala su po značaju jedni od najčešćih inicijatora lipidne oksidacije, a njihovo prisustvo u aktivnim oblicima, čak i u tragovima dovoljno je za efikasno katalitičko dejstvo. U katalizatore se ubrajaju jednovalenti joni kobalta, gvožđa, bakra, mangana, magnezijuma i vanadijuma. Dvovalenti joni kalaja i talijuma nemaju ovo dejstvo (Schaich, 2005).

**Tabela II.6.** Faktori koji utiču na oksidaciju ulja i masti u hrani

Faktor	Na oksidaciju utiče
masne kiseline	dužina lanca, stepen nezasićenosti, <i>cis</i> - / <i>trans</i> - izomeri, vezane ili slobodne
katalizatori	prooksidansi, tragovi metala, enzimi, hemijska jedinjenja
kiseonik	prisustvo u ambalaži, singlet ili radikal
svetlost	frekvencija, intenzitet, „senziteri“
temperatura	nivo, denaturacija ili bez denaturacije
pH	disocijacija, denaturacija
inhibitori	antioksidansi, helatno aktivne materije, enzimi i inhibitori ili inaktivatori enzima

Mehanizmi pokretanja katalitičkih reakcija, u prisustvu jona metala mogu biti (Schaich, 2005):



- direktno pokretanje od strane metala višeg valentnog stanja, reakcija je egzotermna, a radikali lipida se formiraju uklanjanjem elektrona iz dvostruke veze,
- direktno pokretanje od strane metala nižeg valentnog stanja ( $Me^{n+}$ ), a reakcija se odvija kroz formiranje aktivnog kompleksa sa  $O_2$ ,
- inicijacija pomoću viševalentnog kompleksa metala sa kiseonikom, npr.  $Fe^{4+}=O$ , pri čemu struktura formiranog liganda utiče na reaktivnost kompleksa,
- pokretanje reakcije u prisustvu rastvarača i vlage, koji takođe utiču na tok oksidacije.

**Uticaj svetlosti.** Ultraljubičasta svetlost, u dovoljnim količinama, izaziva pokretanje reakcije lipidne oksidacije. Svetlosna energija se transformiše u hemijsku usled čega se raskidaju kovalentne veze. Ovu energiju daje svetlost talasnih dužina manjih od 254 nm. Najčešće se „oštećenja“ lipida javljaju delovanjem svetlosti talasnih dužina ispod 200 nm. Vidljiva svetlost, talasnih dužina preko 400 nm, ne daje dovoljno energije za pokretanje oksidacije. Međutim, ova energija se akumulira u određenim molekulima i tada se transformiše u hemijsku, koja je dovoljna za pokretanje pomenutih reakcija. To su fotosenzitivne reakcije, podrazumevaju ekscitaciju osetljivih molekula i formiranje slobodnih alkil radikala, tako da je omogućeno da singlet kiseonik deluje na dvostruke veze, bez stvaranja njegovih radikala (Schaich, 2005).

**Uticaj toplote.** Visokim temperaturama, koje se primenjuju npr. tokom procesa prženja obezbeđuje se dovoljno energije za raskidanje kovalentnih veza u lancu molekula masnih kiselina, što je i početak formiranja različitih radikala lipida, kojima započinje lančana reakcija oksidacije (Smith i sar., 2007; Roman i sar., 2013).

Umereno povišena temperatura daje manje energije, tako da deluje na raskidanje dvostrukih veza kiseonika u prisutnim molekulima ROOH, nastalih u drugim reakcijama, usled dejstva metala, enzima ili fotosenzitivnim reakcijama. Cepanjem prisutnih ROOH iniciraju se dalje lančane reakcije. Ovaj efekat je izraženiji što je temperatura viša, i na svakih  $10^\circ C$ , brzina reakcije oksidacije poveća se dva puta (Schaich, 2005; Smith i sar., 2007; Roman i sar., 2013).

**Uticaj ozona.** Ozon dospeva u lipide iz vazduha ili tokom procesa sterilizacije i deluje na dvostruke veze, izaziva delokalizaciju i formiranje novih jedinjenja ozonida, trioksida i sl. Ozonidi su nestabilna jedinjenja i razlažu se na alkoksi i peroksi radikale koji dalje iniciraju lančane reakcije oksidacije (Schaich, 2005).

#### II.3.2.4. Određivanje stepena oksidacije

Metode za određivanje stepena oksidacije ulja i masti su standardizovane i široko prihvaćene i primenjene. To su statičke metode koje pružaju mogućnost određivanja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije u uljima i u proizvodima koji sadrže ulje. Metode koje se primenjuju za procenjivanje stepena oksidacije ulja i masti mogu se podeliti u tri grupe (Dimić i Turkulov, 2000):

- senzorske metode,
- hemijske metode i
- fizičke metode.



Iako postoje brojne analitičke metode koje se koriste za utvrđivanje stepena oksidacije, ipak ne postoji jedinstvena i standardna metoda za otkrivanje svih oksidativnih promena u složenim sistemima kakav je hrana. Dakle, potrebno je odabrati odgovarajući način utvrđivanja stepena oksidativnih promena. Postojeće metode za praćenje oksidacije lipidne faze u hrani mogu se svrstati u nekoliko grupa na bazi karakteristika koje se mere i to (Shahidi i Wanasundara, 2002; Shahidi i Zhong, 2005):

- metode zasnovane na merenju apsorpcije kiseonika,
- metode zasnovane na merenju gubitka početne količine reaktanata (supstrata),
- metode zasnovane na merenju količine formiranih slobodnih radikala i
- metode zasnovane na merenju količine primarnih i sekundarnih produkata oksidacije.

U primeni su brojna hemijska ispitivanja za merenje parametara, tj. stepena oksidacije lipida, kako u laboratorijskoj, tako i u industrijskoj praksi, uključujući pri tome i instrumentalne metode analize. To podrazumeva merenje količine preostalog kiseonika u okolnom prostoru, merenje apsorpcije kiseonika, hromatografske analize, jodometrijsku titraciju, reakcije sa jonima gvožđa, primenu infracrvenih zraka (FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*) i hemiluminescencije za određivanje vrednosti peroksidnog broja, primenu spektrofotometrije za određivanje konjugovanih diena i triena, određivanje anisidinskog broja i određivanje oksidativne stabilnosti i stabilnosti ulja određivanjem vrste i količine slobodnih radikala, spektrofotometrijski. Lipidnu oksidaciju moguće je pratiti i drugim metodama, kao što su diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC - *differential scanning calorimetry*), nuklearna magnetna rezonanca (NMR - *nuclear magnetic resonance*) i dr. Senzorska ocena, takođe, daje određeni i značajan uvid u stepen nastalih oksidativnih promena (Shahidi i Zhong, 2005).

U tabeli II.7 dat je sumarni prikaz metoda za određivanje sadržaja primarnih produkata oksidacije sa principima na kojima se one zasnivaju.

**Tabela II.7.** Metode za određivanje sadržaja primarnih produkata oksidacije ulja i masti (Shahidi i Wanasundara, 2002)

Metoda/tehnika	Princip i postupak određivanja	Osetljivost	Primena
Jodometrijska titracija (Pbr)	Reakcija ROOH sa KI i izdvajanje I <sub>2</sub>	Titracija sa Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈0,5 meq kg <sup>-1</sup> ulja Ulja i masti
Formiranje (obojenih) kompleksa gvožđa (Pbr)	Reakcija ROOH sa Fe <sup>2+</sup> i formiranje Fe <sup>3+</sup> u prisustvu SCN <sup>-</sup> ili ksilenol-oranža	Apsorpcija pri 500-510 nm - crvenoljubičasto obojen kompleks sa SCN <sup>-</sup> Apsorpcija pri 560 nm - plavoljubičasto obojen kompleks sa ksilenol-oranžom	≈0,1 meq kg <sup>-1</sup> ulja Ulja, masti i sva hrana koja ih sadrži ≈0,5 meq kg <sup>-1</sup> uzorka Svi uzorci
FTIR (Pbr)	Reakcija ROOH sa TPP (trifenilfosfin)	Apsorpcija pri 542 cm <sup>-1</sup> TPPO (trifenilfosfin-oksidi)	≈0,2 meq kg <sup>-1</sup> ulja Svi uzorci
Hemiluminescencija (Pbr)	Reakcija sa luminolom u prisustvu hema kao katalizatora	Hemiluminescencija oksidovanog luminola	≈1 pmol Ulja i masti
Gasna hromatografija - masena spektrometrija GC-MS ( <i>gas chromatography-mass spectrometry</i> ) (Pbr)	Reakcije ROOH do ROH i drugih derivata	Određivanje količine ROH derivata	Od ng do fg, u zavisnosti od tehničkih mogućnosti, količine uzorka i načina detekcije Svi uzorci
UV spektrometrija (konjugovani dieni i trieni)	Određivanje količine nastalih konjugovanih diena i triena	Apsorpcija pri 230-234 nm, odnosno pri 268 nm	≈0,2 meq kg <sup>-1</sup> lipida Svi uzorci

U tabeli II.8 sumarno su prikazane metode za određivanje sadržaja sekundarnih produkata oksidacije.

**Tabela II.8.** Metode za određivanje sadržaja sekundarnih produkata oksidacije (Shahidi i Wanasundara, 2002)

Metoda	Određivana komponenta	Opis/Komentar	Primena
TBA ( <i>Thiobarbituric acid</i> )	TBARS ( <i>Thiobarbituric acid reactive substances</i> ), uglavnom malonaldehid	Spektrofotometrijska tehnika.	Svi uzorci, pogotovo riblje ulje
Anisidinski broj (Abr)	aldehidi, uglavnom alkenali	Apsorpcija pri 350 nm, standardna metoda, bojena reakcija sa <i>p</i> -anisidinom.	Ulja i masti
Karbonilna jedinjenja	ukupna ili nastala specifična karbonilna jedinjenja	Spektrofotometrijska tehnika i HPLC ( <i>High performance liquid chromatography</i> ) za ukupna ili specifična karbonilna jedinjenja	Ulja i masti
OSI ( <i>Oil stability index</i> ) metoda (Rancimat i OSI)	isparljive organske kiseline	Praćenje promena u provodljivosti. Brza i automatizovana metoda	Ulja i masti
Gasna hromatografija (GC - <i>Gas chromatography</i> )	isparljiva karbonilna jedinjenja i ugljovodonici	Direktna i brza metoda	Svi uzorci
Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	primarni i sekundarni produkti oksidacije	Računski (Totox ili $OV=2Pbr+Abr$ )	Svi uzorci

### II.3.2.5. Metode za određivanje oksidativne stabilnosti

Biljna ulja se koriste u prehrambenoj industriji za pripremu hrane prženjem, pripremu salata, kao i sastojci u proizvodima pekarske industrije. Takođe, biljna ulja se koriste u manjoj meri u hemijskoj industriji, za proizvodnju sapuna, kozmetičkih preparata i proizvoda za negu kože. Sa šireg aspekta korišćenja biljnih ulja, potrebno je odgovarajuće saznanje o njihovom sastavu i parametrima koji određuju njihov kvalitet. Jedan važan aspekt kvaliteta odnosi se na njihovu stabilnost tokom prerade i čuvanja (Kamal-Eldin, 2006).

Nekoliko opštih faktora, tokom čuvanja, utiče na oksidativnu stabilnost, kako suncokretovog, tako i većine ostalih biljnih ulja. Jedan od tih faktora je i stepen nezasićenosti masnih kiselina, odnosno relativni sadržaj oleinske i linolne kiseline u ulju. Održivost ulja zavisi od uslova proizvodnje, načina dobijanja (presovanjem ili ekstrakcijom pomoću rastvarača), vrste rafinacije (sirovo, rafinisano, deodorisano itd.), dodatka antioksidansa, načina





pakovanja (u zatvorenoj ambalaži, u inertnoj atmosferi itd.) i dr. Sa druge strane, na oksidativnu stabilnost ulja utiču i uslovi čuvanja kao što je dužina (vreme), temperatura, uticaj svetlosti i sl. Stabilnost visokooleinskog suncokretovog ulja je 3 - 3,5 puta veća od stabilnosti linolnog tipa ulja suncokreta, ali i od većine drugih biljnih ulja (Grompone, 2005).

Podaci o oksidativnoj stabilnosti nutritivno vrednih biljnih ulja značajni su prilikom definisanja optimalnih uslova za njihovo čuvanje, a takođe i pri utvrđivanju vremena njihovog čuvanja, tj. roka trajanja, tokom kojeg se može ulje koristiti, bez nastalih nepoželjnih promena i kao zdravstveno bezbedno (Szterk i sar., 2010). Kao što je navedeno, tokom čuvanja, na stabilnost ulja utiču tri glavna faktora: temperatura, svetlost i sadržaj rasvorenog (apsorbovanog) kiseonika. Temperatura čuvanja značajno utiče na stabilnost suncokretovog ulja linolnog tipa, čak i kada je ulje pakovano u inertnoj atmosferi azota. Procenjena održivost ulja čuvanog na tamnom mestu je znatno veća nego kod ulja izloženog uticaju svetlosti. Procenjeni „rok trajanja” ulja pri temperaturi 20°C je 281 dan za ulje izloženo svetlosti, dok je za ulje čuvano u mraku „rok trajanja” 1140 dana. Da bi produžili rok trajanja suncokretovog ulja treba izbegavati izlaganje ulja delovanju svetlosti, odnosno ulje treba čuvati u ambalaži koja je nepropusna za svetlost. PET ambalaža ne pruža efikasnu zaštitu ulja od uticaja svetlosti (Grompone, 2005).

Metode koje se primenjuju za određivanje stabilnosti ulja zasnivaju se na ubrzanoj oksidaciji uzorka, pod uticajem jednog ili više faktora, koji ubrzavaju ovaj proces. Najčešće se u praksi primenjuju metode kod kojih se oksidacija ubrzava pod uticajem toplote (Dimić i Turkulov, 2000). Određivanjem stabilnosti ulja i masti, određuje se održivost ulja, vreme za koje se ulje može sačuvati od jače izraženih posledica usled njegove oksidacije (Dimić, 2005). Prikaz metoda, koje se najčešće koriste za određivanje oksidativne stabilnosti, a time i održivosti ulja, kao i njihovih karakteristika dat je u tabeli III.9.

**Tabela II.9.** Metode/testovi za određivanje oksidativne stabilnosti ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000; Wanasundara i Shahidi, 2005)

Metoda/test	Ispitivani parametar	Uslovi i karakteristike
Test pri ambijentalnim uslovima	peroksidi, promene senzorskih svojstava (miris i ukus)	atmosferski pritisak, sobna temperatura, suviše spor i zahteva mnogo vremena
Schaal-oven test ili Oven test	peroksidi, promene senzorskih svojstava (miris i ukus)	atmosferski pritisak, temperatura 60-70°C, daje dobru korelaciju sa uobičajenim uslovima i vremenom čuvanja
AOM test ( <i>Active Oxygen Method</i> ) ili Swift test	peroksidi	produvavanje vazduha, temperatura 98°C, ne reprezentuje uobičajene uslove čuvanja, daje podatke za procenu održivosti
Rancimat test OSI ( <i>Oil stability index</i> ) test	nižemolekularne kiseline (provodljivost)	automatizovane verzije AOM testa, Rancimat aparat i OSI instrument
Metoda apsorpcije kiseonika	apsorbovani kiseonik	atmosferski pritisak, temperatura 80-100°C, ne reprezentuje uobičajene uslove čuvanja, daje podatke za procenu održivosti
Test na bazi fluorescentnog svetla	peroksidi, promene senzorskih svojstava (mirisa i ukusa)	atmosferski pritisak, sobna temperatura, brzo „screening” testiranje, fotooksidativne promene

### II.3.2.6. Oksidativna stabilnost pri povišenim temperaturama

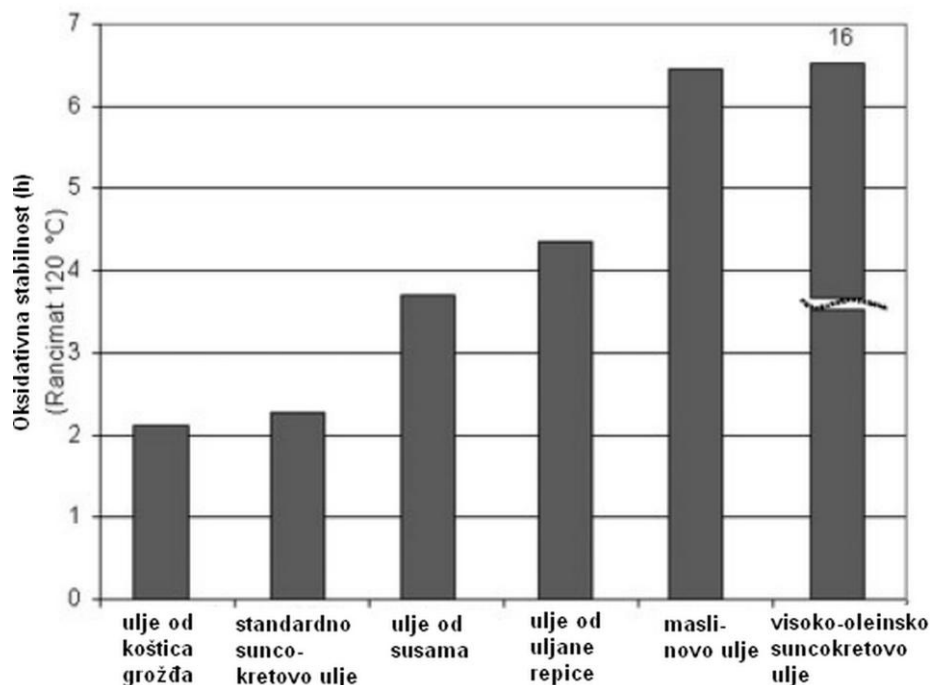
Zbog visoke otpornosti na autooksidativne procese, visokooleinsko suncokretovo ulje se uspešno koristi u industrijskim procesima prženja, samo ili u kombinaciji sa drugim biljnim uljima. Visok sadržaj mononezasićene oleinske kiseline, kao i eventualno izmenjen sadržaj i sastav pojedinih minornih sastojaka obezbeđuje da visokooleinsko suncokretovo ulje ima daleko veću oksidativnu stabilnost, odnosno održivost (Kamal-Eldin, 2006; Romanić i Dimić, 2006; Miklič i sar., 2008; Raš i sar., 2008; Ismail Awatif i Arafat Shaker, 2014).

Zahvaljujući tome ulje sa višim sadržajem oleinske kiseline se u ishrani preporučuje kao delimična ili potpuna zamena za ulje standardnog, linolnog tipa i „zasićenih masti”. S druge strane se, zbog visoke oksidativne stabilnosti pri povišenim temperaturama, može koristiti kao medijum za prženje pri termičkim postupcima pripreme hrane (Kamal-Eldin, 2006; Garcés i sar., 2009; Roman i sar., 2013).

Na histogramu je prikazana oksidativna stabilnost određena primenom Rancimat testa, standardnog i visokooleinskog suncokretovog ulja u odnosu na pojedina devičanska ulja, slika II.9. Ovo povećanje oksidativne stabilnosti u odnosu na standardno ulje suncokreta širi



područje primene ove vrste ulja, posebno kao alternativa visokostabilnim uljima i mastima, sa visokim sadržajem zasićenih masnih kiselina, ali i trans-masnih kiselina, koja se koriste za prženje (Raš i sar., 2008).



**Slika II.9.** Oksidativna stabilnost visokooleinskog suncokretovog ulja u odnosu na druga devičanska ulja (Raš i sar., 2008)

Podaci o oksidativnoj stabilnosti ulja su od velikog značaja pri određivanju njihove održivosti i preporučenog roka upotrebe, a isto tako i prilikom definisanja mogućnosti i načina njihovog korišćenja.

Marmesat i sar. (2009) su ispitali zavisnost promena peroksidnog broja (Pbr) i sadržaja konjugovanih diena ( $A_{232}$ ) tokom oksidacije suncokretovog ulja različitog stepena nezasićenosti tako što su po 10 g standardnog i visokooleinskog suncokretovog ulja, iz kojih su prethodno uklonjeni prirodno prisutni tokoferoli, držali u otvorenoj čaši (odnos površine i zapremine ulja u čaši je bio  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ), pri kontrolisanoj temperaturi ( $40^\circ\text{C}$ ) u mraku. Rezultati koje su dobili prikazani su u tabeli II.10. Njihov zaključak je da je do porasta peroksidnog broja i sadržaja konjugovanih diena, u daleko većoj meri došlo kod standardnog, nego kod visokooleinskog ulja suncokreta (Marmesat i sar., 2009).

**Tabela II.10.** Promene peroksidnog broja (Pbr) i sadržaja konjugovanih diena ( $A_{232}$ ) standardnog i visokooleinskog ulja suncokreta pri temperaturi 40°C

Vreme oksidacije (sati)	Peroksidni broj, Pbr (meq kg <sup>-1</sup> )		Sadržaj konjugovanih diena, $A_{232}$	
	Standardno suncokretovo ulje	Visokooleinsko suncokretovo ulje	Standardno suncokretovo ulje	Visokooleinsko suncokretovo ulje
0	0,5	0,5	2,53	1,61
5	2	0,6	2,59	1,66
10	5	0,5	2,56	1,73
24	16	1,6	4,06	1,71
34	41	2,1	6,06	1,67
48	92	3,9	12,00	1,97
58	176	8,3	17,97	2,06
72	262	12,8	26,09	2,47
82	321	18,4	28,69	2,84
106	486	42,2	42,19	3,94
130	661	74,1	60,32	5,30
154	865	112	79,14	7,49
178	1060	157	91,43	9,89
202	-	227	-	13,53
240	-	339	-	19,71
246	-	364	-	18,84
<b>C 18:1, %m/m</b>	26,5	80,6	26,5	80,6
<b>C 18:2, %m/m</b>	61,2	10,6	61,2	10,6

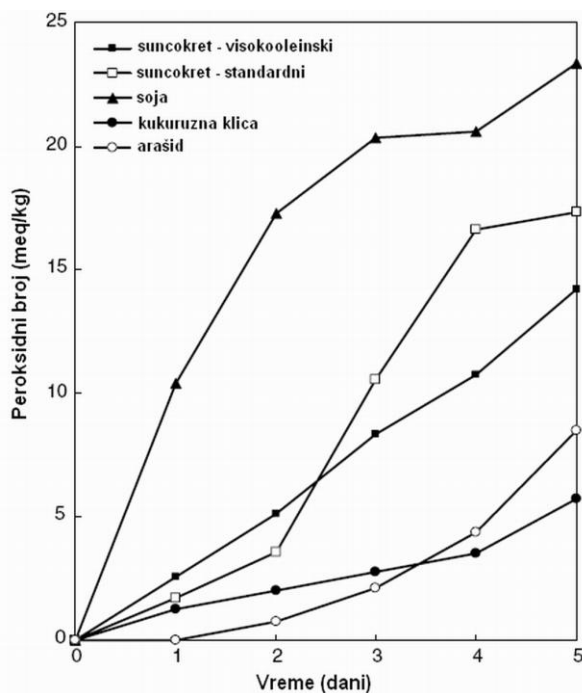
Kod pripreme pržene hrane važan faktor je količina masnoća koja se apsorbira u hranu. Takođe je bitna i temperatura prženja. Niska temperatura produžuje vreme prženja, kao i vreme prodiranja masnoće u hranu (Foster i sar., 2009). Pri pripremi hrane prženjem na ulju, temperatura ulja dostiže 180-190°C, a voda iz hrane isparava velikom brzinom. Isparena voda se u hrani zamenjuje vrelinim uljem. Ulje pri prženju predstavlja medijum za prenos toplote, ali promene koje nastaju u ulju zbog zagrevanja, utiču na osobine pržene hrane. Obim promena ulja zavisi od visine temperature do koje se ulje zagreva, vremena zagrevanja, kao i količine vazduha kojem je ulje izloženo. Zagrevanje nezasićenih masnih kiselina dovodi do razlaganja dvostrukih veza i formiranja jedinjenja kratkog lanca - aldehida. Ovi proizvodi nepovoljno utiču na organizam čoveka i izazivaju aterosklerozu. Ulja sa većim sadržajem nezasićenih, a naročito polinezasićenih masnih kiselina su manje stabilna, te za prženje se koriste hidrogenovana ulja ili palmino ulje. Poređenjem stabilnosti ulja tokom prženja, kod standardnog suncokretovog ulja sa 18,7% oleinske, 68,3% linolne i 1,2% linolenske kiseline u odnosu na visokooleinsko suncokretovo ulje sa 88,9% oleinske i 3,2% linolne kiseline pri temperaturi 175±2°C, u toku 72 sata, uočeno je da je, nasuprot očekivanjima, stepen formiranja slobodnih masnih kiselina veći kod visokooleinskog suncokretovog ulja. U



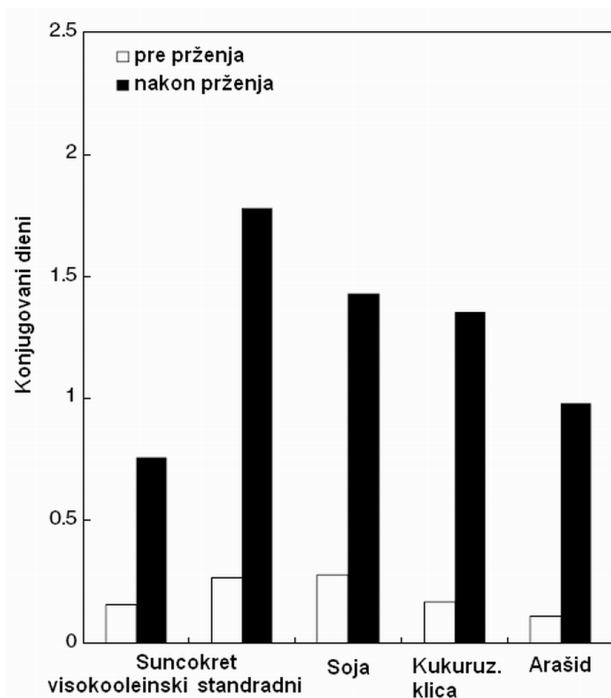
visokooleinskom ulju je znatno niži sadržaj tokoferola u odnosu na standardno suncokretovo ulje, čemu se pripisuje znatno brža oksidacija. Tokoferoli u standardnom ulju suncokreta u većoj meri štite polinezasićene masne kiseline od oksidacije. Sadržaj formiranih ukupnih polarnih jedinjenja je sličan u oba ulja, uprkos izrazitim razlikama u sastavu masnih kiselina. Autori su, između ostalog zaključili da oplemenjivači u svojim stalnim naporima da modifikuju sastav masnih kiselina biljnih ulja, ne mogu ignorisati ni sadržaj i sastav minornih sastojaka prisutnih u uljima (Normand i sar., 2006).

Oksidativna stabilnost genetski modifikovanog visokooleiskog suncokretovog ulja (87% oleinske kiseline) poređena je sa drugim uljima: standardnim suncokretovim uljem (17% oleinske kiseline), sojinim uljem, uljem kukuruznih klica, uljem arašida i dr., tokom skladištenja pri temperaturi 55°C, kao i u simulisanom procesu prženja pri temperaturi 185°C. Oksidativna stabilnost je određena merenjem sadržaja kiseonika i isparljivih jedinjenja „*headspace*” analizom i određivanjem peroksidnog broja. Zaključeno je da je oksidativna stabilnost veća kod visokooleiskog suncokretovog ulja od standardnog ulja suncokreta i ulja soje, a približna onom kao kod ulja kukuruznih klica, odnosno ulja arašida. Oksidativna stabilnost tokom prženja određena je merenjem infracrvene apsorpcije pri 2,9  $\mu\text{m}$  preko sadržaja konjugovanih diena. Ova merenja su pokazala da visokooleinsko suncokretovo ulje ima veću oksidativnu stabilnost od ostalih ispitivanih ulja. To dovodi do zaključka, da genetski modifikovano visokooleinsko suncokretovo ulje, sa 5,5% linolne kiseline ima bolju oksidativnu stabilnost od standardnog suncokretovog ulja sa 71,6% linolne kiseline (Smith i sar., 2007).

Na slikama II.10 i II.11, redom su prikazane promene peroksidnog broja visokooleiskog i standardnog ulja suncokreta, kao i ulja soje, kukuruznih klica i arašida pri temperaturi 55°C u toku 5 dana, odnosno sadržaj konjugovanih diena u istim uljima pre i posle prženja krompira pri temperaturi 185°C sa ukupnim trajanjem procesa prženja od 24 sata.



Slika II.10. Promene peroksidnog broja ulja pri temperaturi 55°C u toku 5 dana (Smith i sar., 2007)



**Slika II.11.** Sadržaj konjugovanih diena u ulju pre i nakon prženja pri temperaturi 185°C u toku 24 sata (Smith i sar., 2007)

Farhoosh i Moosavi (2009) su prilikom ispitivanja promena ulja koje se koristi pri prženju utvrdili da peroksidni broj (Pbr) nije dobar pokazatelj stepena nastalih promena u ulju i ne preporučuje se za njihovo određivanje. Određivanje sadržaja konjugovanih diena se može smatrati pogodnom metodom pri praćenju promene kvaliteta ulja tokom prženja. Šta više, to je jednostavnija i lakša metoda od referentne metode određivanja ukupnih polarnih jedinjenja.

Upotreba mikrotalasa za zagrevanje je široko rasprostranjena kulinarska tehnika. Prednosti ove tehnike su ušteda u vremenu i energiji i jednostavan rad. Zbog navedenih prednosti, ova metoda je najatraktivnija za pripremu hrane. Najpogodnije biljno ulje za zagrevanje u mikrotalasnim pećnicama je ulje uljane repice. Promene sadržaja konjugovanih diena i promene peroksidnog broja su veoma male u toku prvih 12 minuta zagrevanja u ovom ulju. Stepenn formiranja peroksida je različit kod različitih ulja i poredan po rastućem redosledu je sledeći: ulje uljane repice → ulje kukuruznih klica → sojino ulje → suncokretovo ulje (Lukešová i sar., 2009).

Svinjska mast i biljna ulja se oksiduju umereno tokom kratkog zagrevanja mikrotalasa (u trajanju do 20 min), ali intenzivnija oksidacija se primećuje posle 40 minuta. Kod ulja, u počeku, do postizanja temperature oko 150°C formiranje hidroperoksida je sporo, dok se pri temperaturama oko 200°C, hidroperoksidi raspadaju. Kod svinjske masti sadržaj hidroperoksida je stalno u sporom porastu. Sadržaj konjugovanih diena je bolji pokazatelj oksidativnih promena od količine nastalih hidroperoksida, posebno u kasnijim fazama mikrotalasnog zagrevanja. Sadržaj konjugovanih triena je suviše nizak da bi bio značajan za praćenje. Polimerna jedinjenja se, u biljnim uljima, polako formiraju pri temperaturama do 200°C, ali je njihov sadržaj veći kod suncokretovog ulja i ulja uljane repice, dok je kod visokooleinskog suncokretovog ulja sadržaj nastalih polimera mali. Generalno, stepenn oksidacije i stepenn polimerizacije ulja usled mikrotalasnog zagrevanja tokom pripreme hrane je



mali, što dovodi do zaključka da se lipidi posle zagrevanja od 40 minuta i dalje smatraju pogodnim za ljudsku ishranu (Dostálová i sar., 2005).

### II.3.3. Reverzija

Reverzija je karakteristična pojava za pojedina ulja, usled koje se posle kraćeg vremena čuvanja javlja neprijatan miris, na sirovinu, miris na ribu, i jako je naglašen kada se ulje zagreje. Usled reverzije znatno se smanjuje održivost ulja. Početni uzroci reverzije nisu poznati u potpunosti. Početak reverzije se povezuje sa razgradnim produktima linolenske kiseline, odnosno, neosapunjivim materijama ulja. Delovanje svetlosti znatno ubrzava reverziju (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Reakcije reverzije se ne mogu poistovetiti sa autooksidacijom, jer se užeglost javlja i pri jako niskim vrednostima peroksidnog broja (vrednost peroksidnog broja ispod  $10 \text{ meq kg}^{-1}$ , odnosno ispod  $5 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). Za ulja koja podležu reverziji zajedničko je prisustvo linolenske kiseline. Prema metodi (Dutonn, 1995) koju je razvio Tassuski (Tassusky), dodatkom 0,01% limunske kiseline pri „pranju” ulja znatno se eliminiše pojava reverzije, jer se limunskom kiselinom uklanjaju tragovi metala, koji ubrzavaju kvarenje ulja i pojavu neprijatnog mirisa. Dodatkom limunske kiseline i drugih jedinjenja koja vezuju metale (deaktivatori metala) praktično i efikasno se poboljšava stabilnost ulja, i sprečava reverzija (Hammond i sar., 2005).

## II.4. Jestiva nerafinisana ulja

Danas, u Republici Srbiji, kao i u zemljama u okruženju, te u mnogim drugim evropskim i svetskim zemljama, suncokret predstavlja dominantnu sirovinu u proizvodnji jestivih ulja. Suncokretovo ulje se, u najvećoj meri proizvodi i plasira kao rafinisano, a poslednjih 10-20 godina i kao jestivo nerafinisano, odnosno hladno presovano ulje i/ili devičansko ulje. I pored navedene „tradicije” hladno presovana ulja su još uvek „nova” kategorija jestivih ulja. Za njih su karakteristična specifična senzorska svojstva, pre svega miris i ukus na izvornu sirovinu, po čemu se u najvećoj meri razlikuju od rafinisanih. Asortiman i obim proizvodnje jestivih nerafinisanih, a time i hladno presovanih ulja je u stalnom porastu (Dimić, 2005; Raš i sar., 2008; Dominguez Brandó i Sarquis, 2012; Ismail Awatif i Arafat Shaker, 2014).

Dakle, postoje dve osnovne kategorije jestivih ulja, a to su:

- **jestiva rafinisana i**
- **jestiva nerafinisana ulja.**

Jestiva nerafinisana ulja obuhvataju hladno presovana, za koji je odomaćen popularni naziv hladno ceđena ulja, i devičanska ulja. Usled odsustva rafinacije, jestiva nerafinisana ulja imaju specifična senzorska svojstva - miris i ukus na izvornu sirovinu (Dimić, 2005).

Na osnovu zakonskih odredbi razlikuju se sledeće vrste jestivih nerafinisanih ulja (Pravilnik, 2006):



„**Hladno presovano nerafinisano jestivo biljno ulje** se proizvodi bez zagrevanja, presovanjem, uz prethodno čišćenje (odstranjivanje nečistoća), ljuštenjem i usitnjavanjem mehaničkim putem (kod određenih sirovina). Hladno presovano nerafinisano jestivo biljno ulje može se prečišćavati isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtracijom i centrifugiranjem”.

„**Devičansko jestivo biljno ulje** se proizvodi presovanjem uz prethodno čišćenje (odstranjivanje nečistoća), ljuštenjem i usitnjavanjem mehaničkim putem (kod određenih sirovina). Pri izdvajanju ulja dozvoljeno je zagrevanje materijala za presovanje (kondicioniranje). Devičansko jestivo biljno ulje može se prečišćavati isključivo pranjem sa vodom, taloženjem, filtracijom i centrifugiranjem”.

Kod devičanskog ulja dozvoljeno je zagrevanje (kondicioniranje) materijala pre presovanja, a kod hladno presovanog nije. Pri tom nisu definisani uslovi zagrevanja materijala (temperatura, vreme i sl.), kao ni maksimalno dozvoljene temperature pri presovanju. Iako ne postoji zakonska regulativa za visinu temperature pri hladnom presovanju, smatra se da je 50°C gornja granica procesa (Haumann, 1997).

Pri proizvodnji ovih ulja ni u kom slučaju nije dozvoljena upotreba organskih rastvarača, odnosno izdvajanje ulja procesom ekstrakcije. Zahvaljujući vrsti sirovine, načinu izdvajanja i odsustvu rafinacije, u nerafinisanim jestivim biljnim uljima zaostaju veoma bitni konstitutivni elementi. Ona se razlikuju od rafiniranih u sledećim karakteristikama (Dimić, 2005):

- izgledu, boji, mirisu i ukusu,
- hemijskom sastavu,
- nutritivnoj vrednosti i
- održivosti.

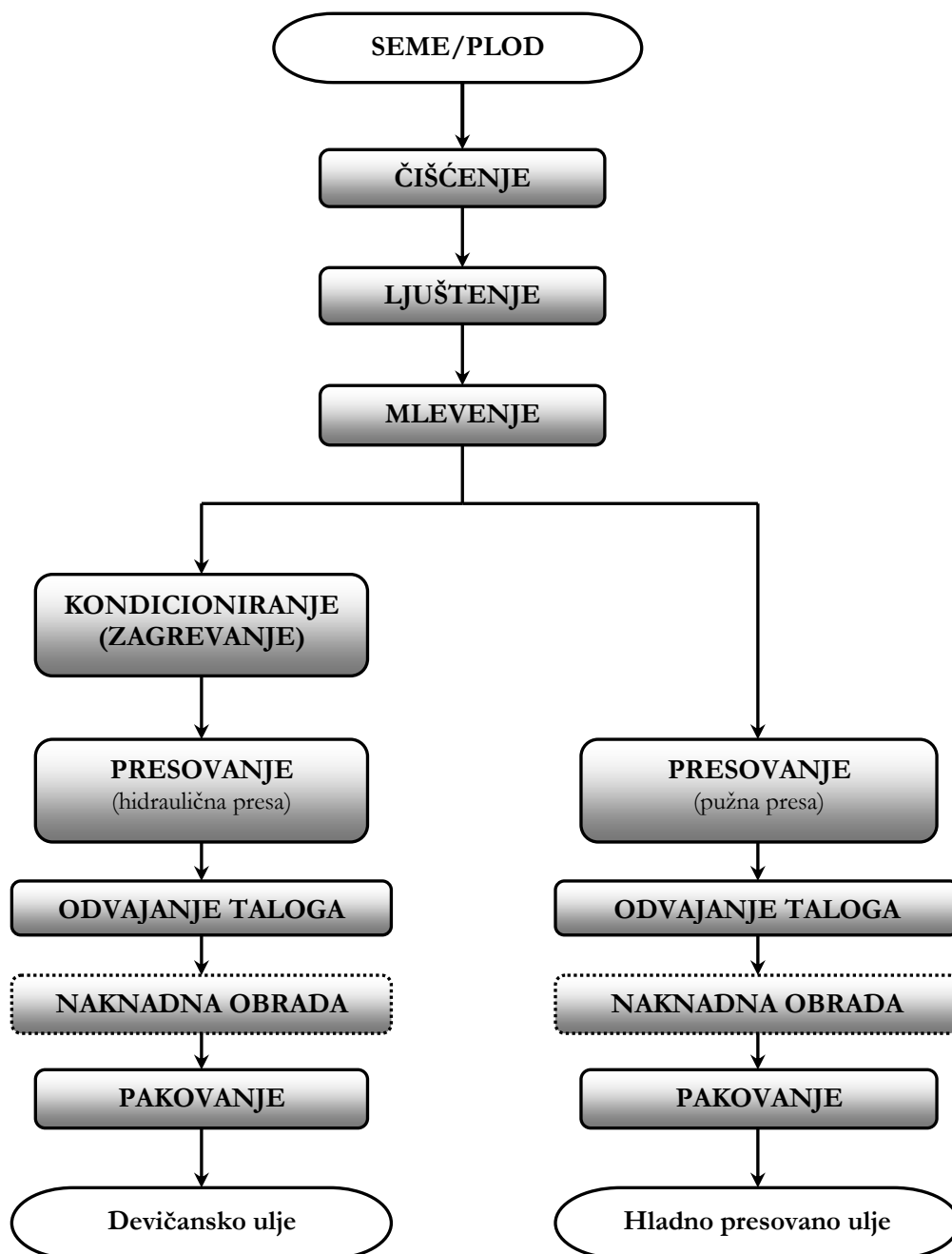
#### **II.4.1. Tehnologija proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja**

Tehnološki proces proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja iz semena uljarica i drugih sirovina šematski je prikazan na slici II.12.

Tehnološki proces proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja u osnovi obuhvata dve osnovne faze (Dimić i sar., 2002):

- pripremu sirovine za izdvajanje ulja i
- izdvajanje ulja mehaničkim putem.





Slika II.12. Blok šema proizvodnje jestivih nerafinisanih ulja

#### II.4.2. Faktori koji utiču na kvalitet hladno presovanih ulja

Prema važećoj zakonskoj regulativi jestiva nerafinisana biljna ulja sa naznakom sirovine moraju biti prijatnog ukusa i mirisa svojstvenog sirovini, bez stranog mirisa i bez mirisa na užeglost (Pravilnik, 2006).



Na kvalitet hladno presovanih ulja utiču mnogobrojni faktori: vrsta i kvalitet sirovine, tehnologija prerade, uslovi čuvanja i dr. (Dimić i sar., 1997).

Kvalitet semena suncokreta utiče na kvalitet hladno ceđenog ulja. Ulje dobijeno od starog, nedovoljno očišćenog i neoljuštenog semena može da ima neprijatan, gorak ukus. Ulje dobijeno od nekvalitetnog semena suncokreta, takođe, može imati neprijatan, oštar ukus, koji „palí u grlu”, zbog visokog sadržaja slobodnih masnih kiselina. Hladno ceđeno ulje suncokreta kod kojeg je u samom početku bila izražena loša aroma, gorčina ili opor ukus, zadržava neprijatna senzorska svojstva i tokom čuvanja pri odgovarajućim uslovima u periodu od godinu dana (Dimić, 2005).

Senzorska svojstva hladno ceđenih ulja nisu u direktnoj korelaciji sa hemijskim kvalitetom, što znači da ulje i pored visokog hemijskog kvaliteta može imati neprijatan miris i ukus (Dimić, 2005). Peroksidni broj nije povećan kod ulja dobijenog od neoljuštenog semena, što se može objasniti prisustvom fenolnih jedinjenja u ljusci suncokreta (De Leonardis i sar., 2003).

Seme suncokreta visokouljnih hibrida sadrži 75-80% jezgra i 20-25% ljuske. Ljuska suncokreta sadrži vrlo male količine lipida i sastoji se uglavnom od celuloznih i hemiceluloznih materija. Prilikom pripreme semena za dalju preradu, delimično ili potpuno uklanjanje ljuske obavlja se radi poboljšanja kvaliteta dobijenih proizvoda (rafinisanog ili nerafinisanog ulja, jezgra i proizvoda od jezgra, sačme, pogače i sl.) (Johnson, 2002; Dimić, 2005; Grompone, 2005; De Figueiredo i sar., 2014). Ljuštenje visokouljnih hibrida suncokreta je dosta problematično (Tranchino i sar., 1984). Kod visokouljnih hibrida, kako linolnog, a tako i visokooleinskog tipa, ljuska je tanka (0,10-0,40 mm) i čvrsto priljubljena uz jezgro, te je njihovo ljuštenje otežano. Ljuska se odstranjuje ljuštenjem, najčešće mehaničkim putem, pomoću ljuštilica i obuhvata faze razbijanja ljuske i oslobađanja jezgra i razdvajanja ljuske od jezgra. Ljuštilice rade na različitim principima, kao mlinovi, rotirajući valjci, na principu centrifugalne sile ili pneumatskog udara i sl. (Johnson, 2002; Dimić, 2005; Sharma i sar., 2008; Di Leo i sar., 2012; Taradaichenko i sar., 2013).

Različiti udeo ljuske u materijalu za presovanje odražava se na oksidativno stanje i održivost ulja. Ulje dobijeno od neoljuštenog semena suncokreta ima lošiji kvalitet u odnosu na ulje od delimično oljuštenog semena. Prisustvo ljuske u sirovini takođe utiče i na senzorska svojstva ulja. Pojava neprijatnog gorkog ukusa hladno ceđenog ulja suncokreta dobrim delom potiče od same ljuske (Šmit i sar., 2005).

Na kvalitet nerafinisanih ulja bitno utiče način dobijanja ulja, što podrazumeva:

- pripremu materijala pre presovanja,
- način presovanja, na hidrauličnoj presi, pužnoj presi ili na njihovoj kombinaciji,
- primenjeni pritisak tokom presovanja.

Pored veličine i oblika semena, osobina ljuske (debljine, čvrstoće i sl.) kao i njene otpornosti na pucanje, koje su veoma bitni parametri za ljuštenje semena, sadržaj vlage u semenu je jedan od najrelevantnijih parametara za uspešno ljuštenje (Dimić, 2005; Grompone, 2005; Taradaichenko i sar., 2013; De Figueiredo i sar., 2014). U slučaju kada se, nakon operacije čišćenja i ljuštenja, materijal namenjen presovanju na hidrauličnoj presi melje i kondicionira blagim zagrevanjem pri temperaturi 80°C u otvorenom sudu uz mešanje, tokom 30 minuta i dodatkom 5% vode, a presovanjem, pri različitim pritiscima (50-300 bara) dobijaju se ulja različitog kvaliteta (Dimić i sar., 1997).



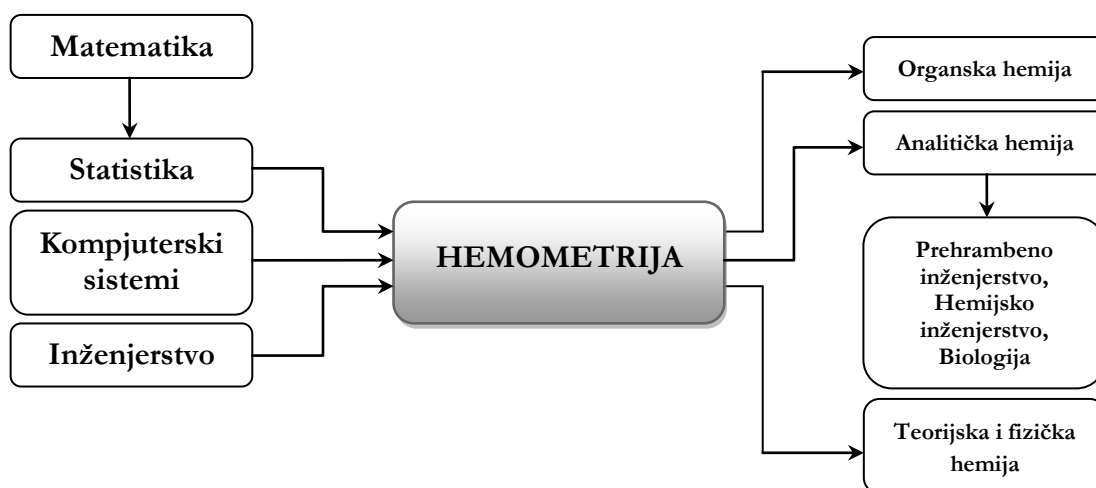
Senzorske ocene ulja dobijenih na pužnoj presi su veće od ulja sa hidraulične prese, dok ulje dobijeno kombinovanim putem ima znatno niže ocene. Ulja sa pužne prese mogu da imaju ukus na blago prženu sirovinu (Dimić i sar., 1997).

## II.5. Hemometrijske metode u analizi podataka

Hemometrija je relativno nova naučna disciplina, utemeljena na primeni statističkih i matematičkih metoda u hemiji, koje se u današnje vreme opisuju kao hemometrijske metode. Hemometrija je kao disciplina nastala posle 1970. godine, a intenzivan razvoj hemometrije počinje primenom računara u prikupljanju, obradi i tumačenju rezultata merenja (Jevrić, 2009; Miller i Miller, 2010; Jokić i sar., 2012; Kovačević, 2012; Jokić i sar., 2014; Kovačević i sar., 2014).

Primenom hemometrije se mogu oblikovati ili birati optimalni postupci ispitivanja ili eksperimenta. Cilj je da se na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja prikupi maksimalan broj informacija o analiziranom sistemu. Najčešća primena hemometrije je u analizi skupova podataka i prepoznavanju odgovarajućih matematičkih modela. Česta su i poređenja više hemometrijskih metoda (Jevrić, 2009; Jokić i sar., 2012; Kovačević, 2012; Dodić i sar., 2014; Gadžurić i sar., 2014; Jokić i sar., 2014; Kovačević i sar., 2014).

Zbog velikih mogućnosti primene u analizi, obradi i tumačenju eksperimentalnih podataka, hemometrija je u velikoj meri povezana sa ostalim naučnim disciplinama, kao što su hemija, fizika, biologija, medicina i dr. (slika II.13). Na levoj strani slike su prikazane nauke na kojima se bazira hemometrija, a na desnoj strani nauke zasnovane na eksperimentalnim istraživanjima, kao što su hemijske, inženjerske, biološke i slične nauke (Breton, 2003; Kovačević, 2012).



Slika II.13. Povezanost hemometrije sa ostalim naučnim disciplinama (Breton, 2003; Kovačević, 2012)



Jedan od najvažnijih koraka u hemometrijskoj analizi je definisanje matematičkih modela koji hemijsku strukturu molekula povezuju sa osobinama sistema u kome se ti molekuli nalaze. Sa ovog aspekta mogu se definisati sledeći hemometrijski regresioni pristupi (Brereton, 2003; Jevrić, 2009; Kovačević, 2012; Jokić i sar., 2014):

1. QSAR (*Quantitative Structure Activity Relationships*) hemometrijskom metodom se definišu matematički modeli kojima se opisuju zavisnosti između hemijske strukture i biološke aktivnosti molekula,
2. QSPR (*Quantitative Structure Property Relationships*) hemometrijskom metodom se definišu matematički modeli kojima se opisuju zavisnosti između hemijske strukture i fizičko-hemijskih osobina molekula i
3. QSRR (*Quantitative Structure Retention Relationships*) hemometrijskom metodom se definišu matematički modeli kojima se opisuju zavisnosti između hemijske strukture i retencionih parametara molekula.

Takođe, još jedan od značajnih domena hemometrije je i klasifikaciona analiza ili analiza raspoznavanja oblika, koja obuhvata hijerarhijsku klaster analizu, analizu glavnih komponenta i mnoge druge (Kovačević, 2012).

### II.5.1. Koncept multivarijacione analize podataka i primena u tehnologiji ulja

Multivarijaciona analiza (MA) se pojavila u nauci pre približno jednog veka. Ozbiljnija primena bila je u ekonomiji, u oblasti marketinga u ranim pedesetim godinama 20. veka i od tada se njena upotreba širi i na ostale grane ekonomije, a takođe i na druge naučne oblasti. Na početku su sva izračunavanja, koja su bila veoma složena, izvođena ručno, a pojavom modernih računara i softvera omogućeno je da se znatno brže izvede analiza za koju je nekad trebalo po nekoliko sati. Ovaj tehnološki napredak je doprineo još većoj primeni i popularnosti MA. Predmet MA su varijable (promenljive). Varijabla je zapravo skup varijacija nekog obeležja u uzorku ili osnovnom skupu. Pojam „multivarijaciona” jednostavno podrazumeva da su u pitanju dve ili više varijabli (Giacomelli i sar., 2006; Podunavac-Kuzmanović i sar., 2013; Jokić i sar., 2014).

Rezultati dobijeni eksperimentalnim istraživanjima, sa aspekta hemometrijskog pristupa, mogu biti obrađeni primenom različitih statističkih metoda. Pre pojave MA analiza podataka, uglavnom je podrazumevala analizu jedne ili najviše dve varijable, istovremeno. Varijable su bile prikazane u prostoj ili složenoj (ukrštenoj) tabeli, u slučaju dve varijable (*cross-tabulated*). Analiza je podrazumevala izračunavanje: mere centralne tendencije, mere varijacije, intervala poverenja, testiranje hipoteza o parametrima osnovnog skupa i koefijent korelacije.

Za izračunavanje srednje vrednosti (aritmetičke) sredine kao mere centralne tendencije, izračunavanje standardne devijacije kao mere varijacije (dispersije) rezultata ispitivanja (merenja) itd, primenjuju se deskriptivne statističke analize (Kovačević, 2012).

MA pruža mnogo bolje alate koji omogućavaju otkrivanje zakonitosti u odnosima varijabli koje su skrivene ili jedva primetne. Osim toga, većina tehnika je dovoljno precizna da se preko testiranja statističke značajnosti utvrdi da li su otkrivene zakonitosti značajne ili slučajne, odnosno da li su posledica slučajnih varijacija podataka u uzorku. Primenom MA



povećava se obim relevantnih informacija koje se mogu „izvući” iz nekog skupa podataka (Miller i Miller, 2010; Kovačević, 2012).

U tabeli II.11 prikazane su statističke metode koje se primenjuju u hemometrijskoj analizi (Kovačević, 2012).

**Tabela II.11.** Statističke metode u hemometrijskoj analizi

<b>Korelacione tehnike</b>	<b>Tehnike raspoznavanja oblika (klasifikacije)</b>
Linearna regresija (LR)	Klaster analiza (CA)
Multipla linearna regresija (MLR)	Analiza glavnih komponentata (PCA)
Regresija glavnih komponentata (PCR)	Nelinearno mapiranje
Regresija parcijalnih najmanjih kvadrata (PLSR)	Neuronske mreže
Neuronske mreže	
Metoda odzivnih površina (RSM)	

Multivarijacione tehnike se koriste za simultanu analizu međusobnog odnosa između više od jedne varijable, utvrđivanjem modela na kojem se zasniva data tehnika. Većina tehnika identifikuje šablone ili sličnosti u odnosima između varijabli i na osnovu toga vrši objašnjavanje tog odnosa ili čak njegovo predviđanje. Inače, MA ima interdisciplinarni karakter jer je ona nastala na osnovu rada velikog broja stručnjaka iz različitih naučnih oblasti, a i njena primena (i mogućnosti primene) je toliko široka da je lakše nabrojati one oblasti u kojima ona nema svoju primenu. Tehnike MA mogu da se podele u dve grupe: tehnike zavisnosti i tehnike međuzavisnosti. Kod tehnika zavisnosti postoji specifičan odnos između varijabli gde na jednoj strani imamo zavisne (rezultujuće) varijable na koje utiču nezavisne varijable. Sa druge strane, tehnike međuzavisnosti polaze od podjednake važnosti i uloge svih varijabli i sve se posmatraju kao nezavisne. Kod ovih tehnika primarni cilj je utvrditi odnos između njih, najčešće sa željom da se pronađu grupe varijabli koje su slične u svojim varijacijama i da pri tome njihovo grupisanje ima određeni smisao. U praksi često dolazi do kombinovanja više tehnika (Kovačević, 2012).

Hemometrijske regresione metode analize (linearna, polinomska i multipla linearna regresija), kao i metoda odzivnih površina, su tehnike za ispitivanje zavisnosti u regresionoj i korelacionoj analizi. Cilj regresione analize je ispitivanje zavisnosti, vrste i jačine veza između dve ili više promenljivih veličina i utvrđivanje linearnih ili polinomskih matematičkih modela. Utvrđeni modeli, u cilju optimizacije ispitivanih tehnoloških parametara treba da, u najvećoj mogućoj meri približavaju kvantitativno slaganje varijacija rezultata ispitivanja (merjenja) i zavisno promenljivih. U cilju utvrđivanja sličnosti između objekata ili odnosa između dve ili više promenljivih veličina (ispitivanje međuzavisnosti) primenjuju se hemometrijske klasifikacione metode analize (klaster analiza i analiza glavnih komponentata). U klaster analizi i analizi glavnih komponentata ili njihovoj kombinaciji objekti se posmatraju kao nezavisni. Cilj je da se pronađu grupe objekata koji su slični po svojim varijacijama, a da pri tome grupisanje ima određeni smisao. U hemometrijskoj analizi glavni problem je kako smanjiti broj varijabli. Ovo se može postići različitim statističkim metodama istraživačke analize, metodama



klasifikacija i regresionim metodama. Analiza glavnih komponentata (PCA) je najčešće korišćena istraživačka statistička metoda za smanjenje broja varijabli (Giacomelli i sar., 2006; Podunavac-Kuzmanović i sar., 2013; Jokić i sar., 2014).

Već je pomenuto da se MA danas radi uz pomoć informacionih tehnologija. Svi malo kvalitetniji statistički softveri imaju opcije koje omogućavaju primenu većine multivarijacionih tehnika. Kada se jednom formira baza podataka, sa izborom svega nekoliko opcija postaje moguće izvesti i najsloženije tehnike za kratko vreme. Još jedna od važnih činjenica jeste da su računari omogućili da se veliki broj grafičkih tehnika može primeniti u multivarijacionoj analizi. Rezultati ispitivanja u okviru hemometrijske analize podataka mogu biti analizirani primenom raznih statističkih softvera, kao što su: *Statistica 10*, *Microsoft Excel*, *NCSS 2007*, *MATLAB* i sl. (Miller i Miller, 2010; Jokić i sar., 2012; Dodić i sar., 2014; Gadžurić i sar., 2014; Jokić i sar., 2014; Kovačević i sar., 2014).

### II.5.1.1. Linearna regresija i metoda odzivnih površina

Linearna regresija (*Linear Regression*, LR) je najčešće korišćena korelaciona tehnika za definisanje matematičkih modela. Opšti oblik linearne regresione jednačine prikazan je sledećim izrazom (Simpson, 2000):

$$y = k \cdot x + n \quad (\text{II.1})$$

gde je:  $y$  - zavisno, a  $x$  - nezavisno promenljiva veličina.

Cilj linearne regresije je da se modeluje veličina  $y$ , utvrđivanjem vrednosti nagiba prave ( $k$ ) i odsečka na  $y$ -osi ( $n$ ). Vrednosti  $k$  i  $n$ , treba da budu takve da je suma razlika modelovanih (predviđenih jednačinom) vrednosti  $y$  i stvarnih vrednosti dobijenih ispitivanjem (merenjem), svedena na minimum. Vrednosti nagiba ( $k$ ) i odsečka ( $n$ ) prave računaju se pomoću sledećeg izraza (Simpson, 2000):

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{II.2})$$

$$n = \bar{y} - k \cdot \bar{x} \quad (\text{II.3})$$

gde su:  $x_i, y_i$  - vrednosti nezavisne i zavisne promenljive, a  $\bar{x}, \bar{y}$  srednje vrednosti nezavisne i zavisne promenljive (Kovačević, 2012).

Za razliku od linearne regresije, kod višestruke (multiple) linearne regresije (*Multiple Linear Regression*, MLR) postoji više od jedne nezavisne promenljive. Ova metoda se sastoji u pronalaženju matematičkog modela opšteg oblika regresione jednačine prikazane sledećim izrazom (Simpson, 2000):

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n + c \quad (\text{II.4})$$

gde je:  $y$  zavisno, a  $x_1, x_2 \dots x_n$  nezavisno promenljive veličine.



Sa porastom broja varijabli korelacija se poboljšava, a varijable moraju biti nezavisne, odnosno da međusobno pokazuju što niže korelacije. Ukoliko između dve ili više nezavisno promenljivih postoji linearna zavisnost, dolazi do pojave multikolinearnosti (Simpson, 2000).

Među standardne faktore koji ukazuju na multikolinearnost spada  $VIF$  vrednost - faktor smanjenja varijanse (*Variance Inflation Factor*), definisan izrazom (Simpson, 2000):

$$VIF_j = \frac{1}{1 - R_j^2} \quad (\text{II.5})$$

gde je:  $R_j^2$  - koeficijent determinacije u modelu sa  $j = 1, 2, \dots, n$  varijabli.

Ozbiljan problem multikolinearnosti je prisutan kada su  $R_j^2 > 0,9$ , odnosno  $VIF_j > 10$ .

Primena linearne i multiple linearne regresije je izuzetno česta, u gotovo svim oblastima nauke. U oblastima koja za predmet ispitivanja imaju jestiva biljna ulja, u poslednje vreme veoma česta primena linearne i multiple linearne regresije je u definisanju matematičkih modela koji se koriste prilikom provere autentičnosti biljnih ulja (Rohman i Che Man, 2012; Vasconcelos i sar., 2015). Predmet provere autentičnosti najčešće je ekstra devičansko maslinovo ulje (Vasconcelos i sar., 2015). Sa druge strane veoma često je potrebno pronalaženje matematičkih modela koji će omogućiti predviđanje „ponašanja” jestivih ulja tokom njihovog korišćenja. Izbor parametara za praćenje promena u ulju i definisanje modela za predviđanje stepena degradacije ulja tokom prženja, mogu se sa velikim uspehom realizovati primenom odabranih hemometrijskih tehnika (Yu Chen i sar., 2015).

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je instrumentalna analitička tehnika koje se, pre svega zbog jednostavnosti i brzine veoma uspešno koristi za proveru autentičnosti jestivih biljnih ulja, kao i za praćenje stepena degradacije ulja tokom prženja i sl. U kombinaciji FTIR sa linearnom i multiplom linearnom regresijom pronalaze se i potvrđuju odgovarajući matematički modeli, odnosno validuje primena metoda (tehnika) kao što je FTIR u prethodno pomenute svrhe (Rohman i Che Man, 2012; Vasconcelos i sar., 2015; Yu Chen i sar., 2015).

Metoda odzivnih površina (*Response surface methodology*, RSM) se primenjuje za utvrđivanje matematičkih modela u obliku jednačina (polinoma) drugog stepena. Kada je  $y = f(x_1, x_2)$  opšti oblik jednačine matematičkog modela dat je sledećim izrazom (Baş i Boyacı, 2007):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (\text{II.6})$$

gde su:  $y$  - odzivi, odnosno zavisno promenljive,  $x_1$  i  $x_2$  - nezavisno promenljive, a  $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}$  i  $b_{12}$  - koeficijenti regresije.

Optimalne vrednosti promenljivih  $x_1$  i  $x_2$  definisane u stacionarnoj tački [minimum ili maksimum funkcije  $y = f(x_1, x_2)$ ], određuju se tako što se nađu parcijalni izvodi  $\partial y / \partial x_1$  i  $\partial y / \partial x_2$  zavisno promenljive  $y$  po promenljivim  $x_1$  i  $x_2$ . Polazeći od jednačine date izrazom II.6, opšti oblik jednačina parcijalnih izvoda je dat izrazima:

$$\partial y / \partial x_1 = b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 \quad (\text{II.7})$$

$$\partial y / \partial x_2 = b_2 + 2b_{22}x_2 + b_{12}x_1 \quad (\text{II.8})$$



Rešavanjem sistema jednačina, koji se dobije kada se parcijalni izvodi II.7 i II.8, izjednače sa nulom, dobijaju se optimalne (minimalne ili maksimalne) vrednosti nezavisno promenljivih,  $x_1$  i  $x_2$  (Baş i Boyaci, 2007; Peričin i sar., 2008)

### II.5.1.2. Analiza korelacije

Utvrdivanje zavisnosti između dve promenljive veličine ima dva osnovna cilja. To su utvrđivanje oblika zavisnosti koji ispituje regresiona analiza i utvrđivanje jačine zavisnosti čime se bavi korelaciona analiza. Korelacija se definiše kao mera uzajamne povezanosti dve serije merenja ili dve grupe podataka. Izražava se Pirsonovim koeficijentom korelacije ( $R$  ili  $r$ ). Kod proste linearne korelacije njegove vrednosti su od  $-1$  do  $+1$ . Kada je  $R = -1$ , radi se o potpunoj, negativnoj korelaciji, kada je  $R = 0$ , korelacija ne postoji, a kada je  $R = +1$ , radi se o direktnoj srazmeri (potpunoj, pozitivnoj korelaciji). Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije izvodi se zaključak o jačini linearne korelacije (Vukadinović, 1990; Kovačević, 2012):

$R \leq 0,3$	- neznačajna korelacija
$0,5 < R < 0,7$	- značajna korelacija
$0,7 \leq R \leq 0,9$	- jaka korelacija
$R > 0,9$	- vrlo jaka korelacija

Analiza korelacije se često primenjuje za utvrđivanje korelacija između strukture molekula i njihovog retencionog ponašanja u različitim hromatografskim sistemima, kao i za utvrđivanje korelacija između strukture molekula i njihove biološke aktivnosti, fizičko-hemijskih osobina i sl. (Giacomelli i sar., 2006; Jokić i sar., 2012; Podunavac-Kuzmanović i sar., 2013; Jokić i sar., 2014).

### II.5.1.3. Validacija modela

Procena kvaliteta, kako proste, tako i višestruke linearne korelacije sprovodi se na bazi kvadratnog koeficijenta korelacije - koeficijenta determinacije. Ako je koeficijent determinacije jednak nuli, to znači da se varijacija u merenjima ne može objasniti varijacijama u nezavisnim promenljivim, dok vrednost jednaka 1, predstavlja savršeno objašnjenje (Pilipović, 2011).

Ako su  $y_{calc,i}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) vrednosti dobijene uvrštavanjem odgovarajućih nezavisnih varijabli u regresione jednačine, a  $y_i$  odgovarajuće eksperimentalno dobijene vrednosti, pomoću izraza II.8 - II.11, mogu se izračunati sledeći statistički parametri (Pilipović, 2011):

- ukupna suma kvadrata (*Total Sum of Squares*, TSS ili SSY)
- objašnjena suma kvadrata (*Explained Sum of Squares*, ESS)
- rezidualna suma kvadrata (*Residual Sum of Squares*, RSS)
- koeficijent determinacije ( $R^2$ ).





Ukupna suma kvadrata (TSS ili SSY):

$$\text{TSS} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{II.9})$$

Objašnjena suma kvadrata (ESS):

$$\text{ESS} = \sum_{i=1}^n (y_{\text{calc},i} - \bar{y})^2 \quad (\text{II.10})$$

Rezidualna suma kvadrata (RSS):

$$\text{RSS} = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{\text{calc},i})^2 \quad (\text{II.11})$$

Koeficijent determinacije:

$$R^2 = \frac{\text{ESS}}{\text{TSS}} = \frac{\text{TSS} - \text{RSS}}{\text{TSS}} = 1 - \frac{\text{RSS}}{\text{TSS}} = 1 - \text{KA} \quad (\text{II.12})$$

gde je: KA (ili  $R^2_a$ ) =  $\frac{\text{RSS}}{\text{TSS}}$ , koeficijent alijenacije.

Standardna greška predviđanja (*Root Mean Square Error*,  $s$ ) pokazuje koliko dobro regresiona funkcija predviđa posmatrane podatke, a računa se pomoću izraza (Pilipović, 2011):

$$s = \sqrt{\frac{\text{RSS}}{n - p - 1}} \quad (\text{II.13})$$

gde su: RSS - rezidualna suma kvadrata,  $n$  - broj komponenta [podataka  $x_p, y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )] i  $p$  - broj nezavisnih varijabli u jednačini (broj stepeni slobode) .

Za procenu linearne regresije služi i  $F$  - vrednost (Fišerov test), koja ukazuje na odnos varijanse modela i varijanse greške regresije. Računa se pomoću izraza (Pilipović, 2011):

$F$  - vrednost,  $F$  - test

$$F - \text{vrednost} = \frac{\text{ESS}}{p} \cdot \frac{n - p - 1}{\text{RSS}} \quad (\text{II.14})$$

gde su: ESS - objašnjena suma kvadrata, RSS - rezidualna suma kvadrata,  $n$  - broj komponenta [podataka  $x_p, y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )] i  $p$  - broj nezavisnih varijabli u jednačini (broj stepeni slobode)

Visoke  $F$  - vrednosti ukazuju na statističku značajnost modela (Podunavac-Kuzmanović i sar., 2011).

Unakrsna validacija predstavlja tehniku interne validacije modela kod koje se različite proporcije jedinjenja iterativno drže izvan trening seta rezultata koji služi za formiranje modela. Ove proporcije se po dobijenom modelu postavljaju kao nove radi verifikacije njegove unutrašnje prediktivnosti. Najprostiji oblik validacije je „izostavi jednog iz modela” (*Leave One Out*, LOO). Uklanja se samo jedan podatak, a ponavljanjem procesa, za svaku



vrednost u setu podataka dobija *cross*-validirana  $R^2$  vrednost (najčešće se obeležava sa  $R^2_{CV}$ ,  $Q^2$  ili  $q^2$ ). Ova vrednost je uobičajeno niža od  $R^2$  vrednosti, ali je tačan vodič za prediktivnu sposobnost modela. LMO (*Leave More Out*) je *cross*-validaciona metoda „izostavi više iz modela” i bolja je od LOO metode. LOO i LMO metode se razlikuju po broju molekula koji se drže izvan modela. Najbolja *cross*-validacija se dobija ako se izvan modela ostavi oko 30% podataka (Pilipović, 2011; Kovačević, 2012).

Mnogo rigoroznija procedura validacije modela je upotrebom spoljašnje grupe objekata, koja nije upotrebljena za definisanje modela (eksterna validacija). Parametri *cross*-validacije su (Pilipović, 2011; Kovačević, 2012):

1. PRESS vrednost
2. TSS (SSY) vrednost
3. PRESS/TSS odnos (SSY vrednost)
4.  $S_{PRESS}$  vrednost
5.  $Q^2(R^2_{CV})$  vrednost
6.  $R^2_{adj}$  vrednost

PRESS vrednost - suma kvadrata odstupanja od predviđenih vrednosti (*Predicted Residual Error Sum of Squares*) se primenjuje za validaciju modela u pogledu njegove prediktivnosti. PRESS vrednost je analogna RSS vrednosti, međutim PRESS vrednost uzima u obzir predviđene vrednosti  $y_{pred,i}$  koje nisu upotrebljene za formiranje modela (Pilipović, 2011; Kovačević, 2012).

Parametri *cross*-validacije, računaju se prema sledećim izrazima (Pilipović, 2011; Kovačević, 2012):

PRESS vrednost

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{pred,i})^2 \quad (II.15)$$

Veza između PRESS vrednosti i  $Q^2$  data je relacijom u sledećem izrazu :

$Q^2$  parametar ili  $R^2_{CV}$  vrednost - koeficijent determinacije unakrsne validacije

$$Q^2 = R^2_{CV} = 1 - \frac{PRESS}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{PRESS}{TSS} \quad (II.16)$$

U ovom slučaju  $\bar{y}$  se računa za odgovarajuću *cross*-validacionu grupu, a ne kao srednju vrednost cele grupe podataka (Pilipović, 2011; Kovačević, 2012):

$S_{PRESS}$  vrednost - standardna devijacija predviđanja

$$S_{PRESS} = \sqrt{\frac{PRESS}{n}} \quad (II.17)$$



$R_{adj}^2$  vrednost - podešeni koeficijent determinacije

$$R_{adj}^2 = 1 - (R^2) \cdot \frac{(n-1)}{(n-p-1)} \quad (\text{II.18})$$

gde su:  $n$  - broj komponenata i  $p$  - broj nezavisnih parametara

Još jedan pristup validaciji modela je poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti i analiza njihovih razlika (ostataka). U idealnom slučaju su eksperimentalne i predviđene vrednosti jednake, a svi ostaci jednaki nuli. Model je kvalitetniji, ukoliko je nagib linearne zavisnosti eksperimentalne vrednosti - predviđene vrednosti bliži jedinici, odnosno odsečak bliži nuli. Takođe, u zavisnosti ostataka od predviđenih vrednosti mora postojati nasumičnost raspodele ostataka oko  $y=0$  ose, što ukazuje da u modelu ne postoji greška. U tabeli II.12 prikazane su idealne i prihvatljive vrednosti parametara unakrsne validacije (Eriksson i sar., 2008; Podunavac-Kuzmanović i Velimirović, 2010).

**Tabela II.12.** Idealne i prihvatljive vrednosti parametara unakrsne validacije (Kovačević, 2015)

Parametar validacije	Idealna vrednost	Prihvatljiva vrednost
$R$	1,00	> 0,80 (veoma jaka korelacija)
$R^2$	1,00	> 0,64 (veoma jaka korelacija)
$R_{adj}^2$	1,00	> 0,70 (veoma jaka korelacija)
$R_{CV}^2$	1,00	> 0,60
$F$ -vrednost	velika vrednost ukazuje na dobro slaganje (fitovanje) podataka	što veća vrednost
$p$ -vrednost	0,000000	zavisi od nivoa značajnosti
$TSS$	zavisi od prirode podataka	što manja vrednost
$PRESS$	zavisi od prirode podataka	što manja vrednost
$PRESS/TSS$	0	< 0,40
$VIF$	0	< 10

#### II.5.1.4. Klaster analiza

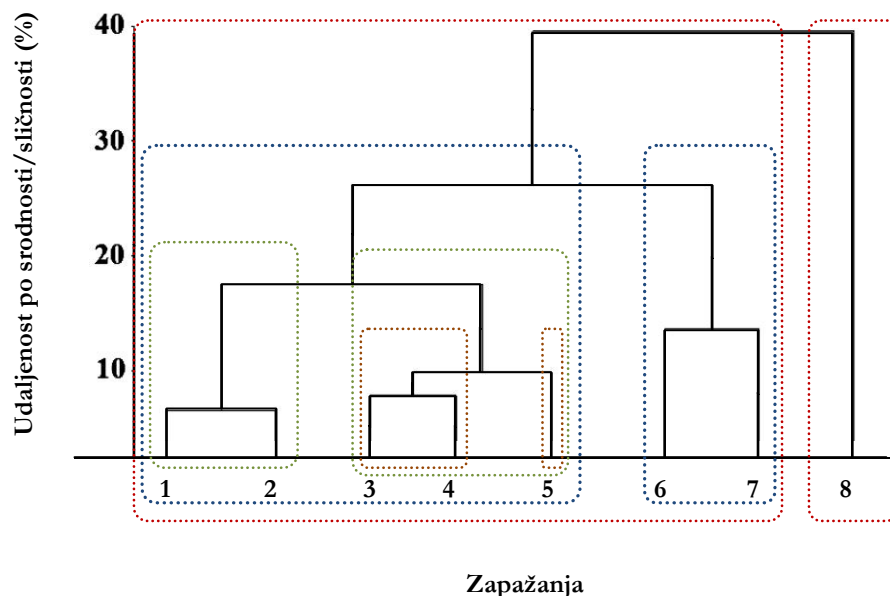
Klaster analiza (*Cluster Analysis*, CA) je naziv za grupu multivarijacionih tehnika čija je primarna svrha grupisanje objekata bazirano na karakteristikama koje oni poseduju. Klaster analiza klasifikuje objekte (ispitanike, uzorke, proizvode i dr.) tako da je svaki objekat veoma sličan drugima u klasteru uz poštovanje nekog unapred određenog kriterijuma selekcije. Nastale grupe objekata (klasteri) bi trebalo da pokažu visoku internu sličnost (unutar klastera), odnosno visoku eksternu različitost (između klastera). Klaster analiza omogućava grupisanje jedinica posmatranja u grupe ili klase tako da se slične jedinice nađu u istoj klasi (klasteru) u



cilju pronalaženja objekata koji pokazuju sličnost u prostoru varijabli. Grupisanje se izvodi na osnovu rezultata koji se izračunavaju na osnovu vrednosti obeležja po svim varijablama, za svaku jedinicu posmatranja, posebno u  $n$ -dimenzionalnom prostoru. Metod koji se koristi za klasifikaciju mora biti potpuno numerički, a broj klasa se unapred obično ne zna. Rastojanja (distance) između objekata (Euklidova rastojanja) u  $n$ -dimenzionalnom prostoru sa koordinatama  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  i  $(y_1, y_2, \dots, y_n)$ , računaju se prema izrazu (Jevrić, 2009):

$$d = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2} \quad (\text{II.15})$$

Mnogi algoritmi se koriste za klaster analizu. Ipak, dva pristupa su se izdvojila kao najbolja. Prvi je hijerarhijski metod koji kao krajnji rezultat ima dendrogram (slika II.14). To je grafički prikaz klastera (grupa) u obliku stabla povezivanja. Prvo se vrše izračunavanja udaljenosti svih jedinica međusobno, a zatim se grupe formiraju putem tehnika spajanja ili razdvajanja. Tehnika spajanja (aglomerativni, hijerarhijski metod) polazi od toga da je svaka jedinica sama u grupi od jednog člana. Bliske grupe se postepeno spajaju dok se na kraju sve jedinice ne nađu u jednoj grupi. Dendrogram ilustruje spajanja i deljenja u svakom koraku klasterovanja i tako organizuje podatke u jedan skup podataka. Čvorovi na dendrogramu predstavljaju klasterne, a dužine grana rastojanja na kojima se klasteri udružuju. Iz čvorova polaze po dva ruba (Kovačević, 2012).



**Slika II.14.** Dendrogram - matematički i vizuelni prikaz kompletne procedure klasterovanja

Kod tehnike razdvajanja ide se obrnutim redosledom, gde se od jedne grupe stvaraju dve, pa od te dve sledeće dve i tako sve dok ne bude svaka jedinica posmatranja, posebno. To je takozvani divizionni hijerarhijski metod koji se, ipak, primenjuje mnogo ređe nego aglomerativni (Miller i Miller, 2010).

Drugi pristup, nehijerarhijski, je da se izvodi raščlanjivanje tako da jedinice mogu da se kreću iz jedne u drugu grupu u različitim fazama analize. Postoji mnogo varijacija u primeni



ove tehnike, ali poenta je da se prvo pronađe tačka grupisanja oko koje se nalaze jedinice, na više ili manje proizvoljan način, a zatim se izračunavaju nove tačke grupisanja na osnovu prosečne vrednosti jedinica. Jedinica posmatranja se tada pomera iz jedne u drugu grupu ukoliko je bliža novoizračunatoj tački grupisanja. Proces se odvija iterativno, sve do postizanja stabilnosti za unapred zadani broj grupa (Jevrić, 2009).

Postoji mnogo razloga za upotrebu klaster analize. Klaster analiza se može dobro iskoristiti za redukciju broja podataka. Pored toga, ako klaster analiza pokaže neko neočekivano grupisanje jedinica posmatranja, onda postoji verovatnoća da su pronađene određene relacije između jedinica posmatranja koje do tada nisu bile poznate i koje treba ispitati. Vrlo je bitno znati da što je više varijabli uključeno u analizu i što su one više međusobno nezavisne, teže je pronaći odgovarajući obrazac za grupisanje jedinica posmatranja (Miller i Miller, 2010). Za mnoga istraživanja kvalitativnih i kvantitativnih parametara u procesu proizvodnje i prerade hrane, koriste razne instrumentalne tehnike u kombinaciji sa hemometrijskim metodama, kao što je PCA (Matijević i Blažić, 2008).

Kiralan i sar. (2015) su klasifikovali veći broj ulja lešnika, primenom hemometrijske analize na osnovu strukture molekula triacilglicerola. Hijerarhijskom klaster analizom (HCA) ulja su klasifikovana prema sortama lešnika od kojih su proizvedena. Autori navode da bi se klasifikacija ulja lešnika po sortama mogla upotpuniti i na bazi sastava minornih sastojaka ulja (sterola, fosfolipida, voskova i dr.).

Li i sar. (2011) su ispitivali sličnosti i razlike između osam rafiniranih biljnih ulja proizvedenih u Kini i, takođe, hijerarhijskom klaster analizom (HCA) grupisali ova ulja na osnovu procentualnog sastava masnih kiselina, sastava tokoferola i sastava sterola.

### II.5.1.5. Analiza glavnih komponenta

Široka upotreba analize glavnih komponenta (*Principal Components Analysis*, PCA) je usledila, zapravo tek sa pojavom računara. Analiza glavnih komponenta predstavlja jednu od najjednostavnijih multivarijacionih tehnika. Ona se primenjuje kada je veliki broj varijabli u skupu nepotreban, odnosno kada se više varijabli odnosi na istu dimenziju i kada one ne pružaju nikakvu dodatnu informaciju, koja već nije obuhvaćena nekom drugom varijablom. Cilj PCA je da se ekstrahuju najvažnije informacije iz skupa podataka, smanji njegova veličina, zadrže najvažnije informacije, pojednostavi opis, grupišu podaci i analizira struktura varijabli i podataka. Zato se uzme  $n$  varijabli ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) i pronađe njihova kombinacija u cilju računanja novih varijabli ( $y_1, y_2, \dots, y_m$ ), koje međusobno nisu u korelaciji i koje će opisivati varijacije podataka. Nepostojanje korelacije znači da nove varijable mere međusobno različite „dimenzije” podataka i njihove varijanse su poređane u opadajući niz [ $\text{Var}(y_1) \geq \text{Var}(y_2) \geq \dots \geq \text{Var}(y_n)$ ]. Promenljive  $y$  predstavljaju zapravo glavne komponente (PC1, PC2, ..., PCn) (Miller i Miller, 2010; Pilipović, 2011).

Glavne komponente ( $y_1, y_2, \dots, y_m$ ) su linearne kombinacije originalnih varijabli ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ), opisane izrazima (Pilipović, 2011):

$$y_1 = a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 + a_{13} \cdot x_3 + \dots + a_{1n} \cdot x_n \quad (\text{II.16})$$

$$y_2 = a_{21} \cdot x_1 + a_{22} \cdot x_2 + a_{23} \cdot x_3 + \dots + a_{2n} \cdot x_n \quad (\text{II.17})$$



$$y_m = a_{m1} \cdot x_1 + a_{m2} \cdot x_2 + a_{m3} \cdot x_3 + \dots + a_{mm} \cdot x_{mm} \quad (\text{II.18})$$

Kada se radi analiza glavnih komponenta, želja je da varijanse većine promjenljivih  $y$  budu toliko male da su zanemarljive. U tom slučaju, veći deo varijacija originalnih podataka može se adekvatno opisati sa svega nekoliko glavnih komponenta. Analiza glavnih komponenta ne uspeva uvek u tome da veliki broj originalnih varijabli  $x$  smanji na mali broj izvedenih varijabli  $y$ . Ako originalne varijable nisu u korelaciji, analiza neće postići nikakav rezultat. Najbolji rezultati se postižu kada su originalne varijable u visokoj korelaciji, bilo pozitivnoj ili negativnoj. Ako postoji takav slučaj, onda se može očekivati da će se skup od 20 originalnih varijabli redukovati na svega dve ili tri glavne komponente. Pored toga, korisna će biti i činjenica da je otkriven visok stepen nepotrebnih originalnih varijabli. Izvedena promjenljiva  $y$  predstavlja zapravo prosek standardizovanih vrednosti obeležja originalnih promjenljivih (Miller i Miller, 2010).

Ukoliko je korišćeni statistički alat PCA, ona omogućuje određivanje grupe podataka, smanjujući njenu veličinu, i čuvajući većinu korisnih statističkih informacija koje su prisutne u polaznim podacima. PCA se koristi za utvrđivanje zavisnosti između promjenljivih veličina. Analiza se može izvesti primenom statističkih programa *Statistica*, *Minitab*, *MATLAB* i sl. (Podunavac-Kuzmanović i sar., 2013; Jokić i sar., 2014)

Kiralan i sar. (2015) su klasifikovali veći broj ulja lešnika, primenom hemometrijske analize na osnovu strukture molekula triacilglicerola. Pored hijerarhijske klaster analize oni su i analizom glavnih komponenta (PCA) ulja klasifikovali prema sortama lešnika od kojih su proizvedena.

Analiza glavnih komponenta (PCA) se može primeniti u cilju izbora molekulskih deskriptora (molekula triacilglicerola, molekula karotenoida, molekula izomera tokoferola i sl.), koji najbolje opisuju njihove retencione osobine molekulskih deskriptora, kao i da se utvrde sličnosti i razlike među tim molekulima (Giacomelli i sar., 2006; Li i sar. 2011; Jokić i sar., 2012; Podunavac-Kuzmanović i sar., 2013; Jokić i sar., 2014; Kiralan i sar., 2015).

Pored hijerarhijske klaster analize (HCA), Li i sar. (2011) su prilikom ispitivanja sličnosti između osam rafinisanih biljnih ulja proizvedenih u Kini, primenili i analizu glavnih komponenta (PCA). Na taj su način grupisali ova ulja na bazi procentualnog sastava masnih kiselina, sastava tokoferola i sastava sterola.



## III. EKSPERIMENTALNI DEO

### III.1. Plan rada

Plan rada na izradi ove doktorske disertacije obuhvatio je sledeće:

1. Ispitivanje osnovnog kvaliteta, tehničko-tehnoloških karakteristika semena suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa.
2. Priprema semena suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa za ljuštenje variranjem sadržaja vlage u semenu od 6, 8 i 10% i ljuštenje pomoću laboratorijske pneumatske „air-jet” ljuštilice, variranjem pritiska vazduha u ljuštilici od 400, 600 i 800 kPa (tabela III.1).
  - 2.1. Ispitivanje uzoraka koji su dobijeni ljuštenjem, određivanjem masenog udela pojedinih frakcija i izračunavanjem kriterijuma efikasnosti i kvaliteta ljuštenja semena suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa.
3. Priprema semena suncokreta visokooleinskog tipa za presovanje variranjem sadržaja ljuske od 0, 5, 10, 15 i 20% i sadržaja nečistoća od 0, 2,5, 5, 7,5 i 10% i proizvodnja hladno presovanih ulja i pogače mehaničkim „ceđenjem” - presovanjem pripremljenog semena (materijala) pomoću pužne prese (tabela III.2).
  - 3.1. Ispitivanje hemijskog sastava, nutritivne vrednosti i senzorskih svojstava proizvedenih hladno presovanih ulja i pogače.
  - 3.2. Ispitivanje oksidativnog stanja i oksidativne stabilnosti proizvedenih hladno presovanih ulja.

U okviru faza 3.1. i 3.2., u pojedinim segmentima, radi poređenja, ispitani su i uzorci hladno presovanog ulja od neoljuštenog i očišćenog semena suncokreta visokooleinskog, odnosno linolnog tipa, kao i komercijalno rafinisano ulje od semena suncokreta linolnog tipa.
4. Statistička obrada rezultata dobijenih u eksperimentalnim istraživanjima sa aspekta hemometrijskog pristupa, tj. primenom odabranih regresionih i klasifikacionih hemometrijskih tehnika.



5. Analiza rezultata i optimizacija pojedinih tehnoloških parametara radi dobijanja ulja vrhunskog kvaliteta, sagledavanja maksimalnog prinosa ulja prilikom presovanja i oksidativne stabilnosti, kao i utvrđivanja optimalnih uslova ljuštenja semena visokooleinskog suncokreta.

## III.2. Materijal

U eksperimentalnim istraživanjima korišćeni su sledeći uzorci:

1. Oljušteno seme suncokreta visokooleinskog (hibridi NS-Olivko i NS-H-2033) i linolnog tipa gajenog u odgovarajućim agrotehničkim uslovima na teritoriji Vojvodine, dobijeno ljuštenjem pomoću laboratorijske pneumatske „air-jet” ljuštilice. Ljuštenje je sprovedeno pri različitim uslovima, tj. variranjem sadržaja vlage u semenu (6, 8 i 10%) i pritiska vazduha u ljuštilici (400, 600 i 800 kPa) (tabela III.1).
2. Hladno presovana ulja i pogača, dobijeni presovanjem semena suncokreta visokooleinskog tipa (hibrid NS-H-6326) gajenog u odgovarajućim agrotehničkim uslovima na teritoriji Vojvodine, variranjem sadržaja ljuske (0, 5, 10, 15 i 20%) i sadržaja nečistoća (0, 2,5, 5, 7,5 i 10%) u semenu (materijalu) prilikom presovanja (tabela III.2 i slika III.2).

Pored ovih ispitivanja, u pojedinim segmetima radi poređenja (kontrole) ispitani su i uzorci hladno presovanog ulja od neoljuštenog i očišćenog semena suncokreta visokooleinskog, odnosno linolnog tipa, kao i uzorci komercijalnog rafinisanog ulja od semena suncokreta linolnog tipa.

### III.2.1. Ljuštenje semena suncokreta

Seme visokooleinskog suncokreta je odmah nakon žetve očišćeno i osušeno ispod kritične (ravnotežne) vlage (4,5-5,0%). Seme je do pripreme za ljuštenje čuvano u PE vrećama pri sobnoj temperaturi (20-25°C), nakon čega je ljušteno pri različitim uslovima. Promenljivi faktori koji su varirani prilikom pripreme uzoraka ulja su sledeći (tabela III.1):

1. sadržaj vlage u semenu (w) i
2. pritisak vazduha u ljuštilici (p).

Paralelno su, na isti način dobijeni i ispitani uzorci semena suncokreta standardnog (konvencionalnog), linolnog tipa.

Oznake i identifikacija uzoraka oljuštenog semena suncokreta, date su u tabeli III.1.





Tabela III.1. Oznake i identifikacija uzoraka oljuštenog semena suncokreta

Oznaka uzorka		$x_1$	$x_2$
visokooleinski tip	linolni tip	Sadržaj vlage u semenu, w (%)	Pritisak vazduha u ljuštilici, p (kPa)
I <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> *	6,1	400
I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> *	6,1*	600
I <sub>3</sub>	I <sub>3</sub> *		800
I <sub>4</sub>	I <sub>4</sub> *	8,0	400
I <sub>5</sub>	I <sub>5</sub> *	8,1*	600
I <sub>6</sub>	I <sub>6</sub> *		800
I <sub>7</sub>	I <sub>7</sub> *	10,1	400
I <sub>8</sub>	I <sub>8</sub> *	10,1*	600
I <sub>9</sub>	I <sub>9</sub> *		800
II <sup>1</sup>	II* <sup>2</sup>	-	-

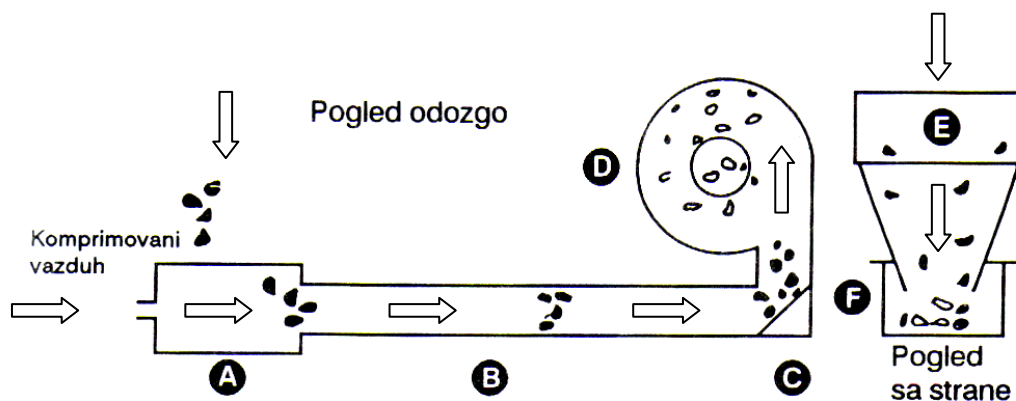
\* - seme suncokreta standardnog (konvencionalnog), linolnog tipa

<sup>1</sup> - visokooleinski tip (hibrid NS-H-2033)

<sup>2</sup> - linolni tip (hibrid NS-Cepko)

Imajući u vidu da se sadržaj vlage u semenu, neposredno pre početka vlaženja kretao u opsegu 4,5-5,0%, od visokooleinskog, odnosno linolnog tipa suncokreta pripremljeno je po 2 kg semena za ljuštenje sa „ciljanim” sadržajem vlage oko 6, 8 i 10%. Potrebna količina vode za vlaženje je određena računski, a vlaženje urađeno pomoću ručne prskalice. Radi postizanja ravnomerne raspodele vlage seme je dobro izmešano i pre ljuštenja ostavljeno da stoji u zatvorenim posudama 3 dana. Nakon vlaženja „postignuti” sadržaj vlage u semenu visokooleinskog suncokreta bio je 6,1, 8,0 i 10,1%, a 6,1, 8,1 i 10,1% u semenu linolnog tipa (tabela III.1).

Po 250 g od svakog uzorka dozirano je u injekcioni blok (A) laboratorijske pneumatske „air-jet” ljuštilice („Hydromechaniques et Frottement”/„Tech Machine”, Francuska), slika III.1. Ova ljuštilica se sastoji od: aluminijumskog injekcionog bloka (A), „pneumatskog topa” (B), koso postavljene udarne ploče (C), ciklona (D), prijemne posude sa konusnim završetkom (E) i prihvatne posude od pleksiglasa (F). Pritisak „struje” vazduha u „pneumatskom topu” je podešavan na: 4, 6 i 8 bar, što iznosi 400, 600 i 800 kPa.



Slika III.1. Šematski prikaz laboratorijske pneumatske „air-jet” ljuštilice (Karlović i Andrić, 1996)

Nakon ljuštenja, materijal dobijen na izlazu iz ljuštilice je kvantitativno sakupljen i prosejavanjem, odnosno ručnom separacijom razvrstan na 5 frakcija. Merenjem mase pojedinih frakcija utvrđen je njihov procentualni udeo.

### III.2.2. Proizvodnja hladno presovanih ulja i pogače od semena suncokreta

Seme je nakon žetve skladišteno 6 meseci u silosnim ćelijama, nakon čega je ljušteno pomoću „fabričke” ljuštilice za suncokret (Fabrika ulja „Banat”, Nova Crnja, Srbija). U toku ljuštenja, ljuska je odvajana strujom vazduha u ljuštilici, a jezgro od neoljuštenog i slomljenog semena, gravitacijom.

Uzorcima semena za presovanje mase po 5 kg, pripremljeni su prema planu eksperimenta (tabela III.2 i slika III.2). Promenljivi faktori koji su varirani prilikom proizvodnje ulja su sledeći:

1. sadržaj ljuske ( $\omega_{ljuske}$ ) i
2. sadržaj nečistoća ( $\omega_{nečistoća}$ ).

Oznake i identifikacija uzoraka hladno presovanih ulja i pogače od semena suncokreta, date su u tabeli III.2.

**Tabela III.2.** Oznake i identifikacija uzoraka hladno presovanih ulja i pogače

Oznaka uzorka	Sadržaj ljuske, $\omega_{\text{ljuske}}$ (%)	Sadržaj nečistoća, $\omega_{\text{nečistoća}}$ (%)
1*	10	5
2	5	2,5
3	5	7,5
4	15	7,5
5	20	5
6	10	10
7	15	2,5
8	0	5
9	10	0
10**	0	0
11**	20	10
HPUS-VO <sup>1</sup>	očišćeno, neoljušteno seme	
HPUS-L <sup>2</sup>		
RUS-L <sup>3</sup>		

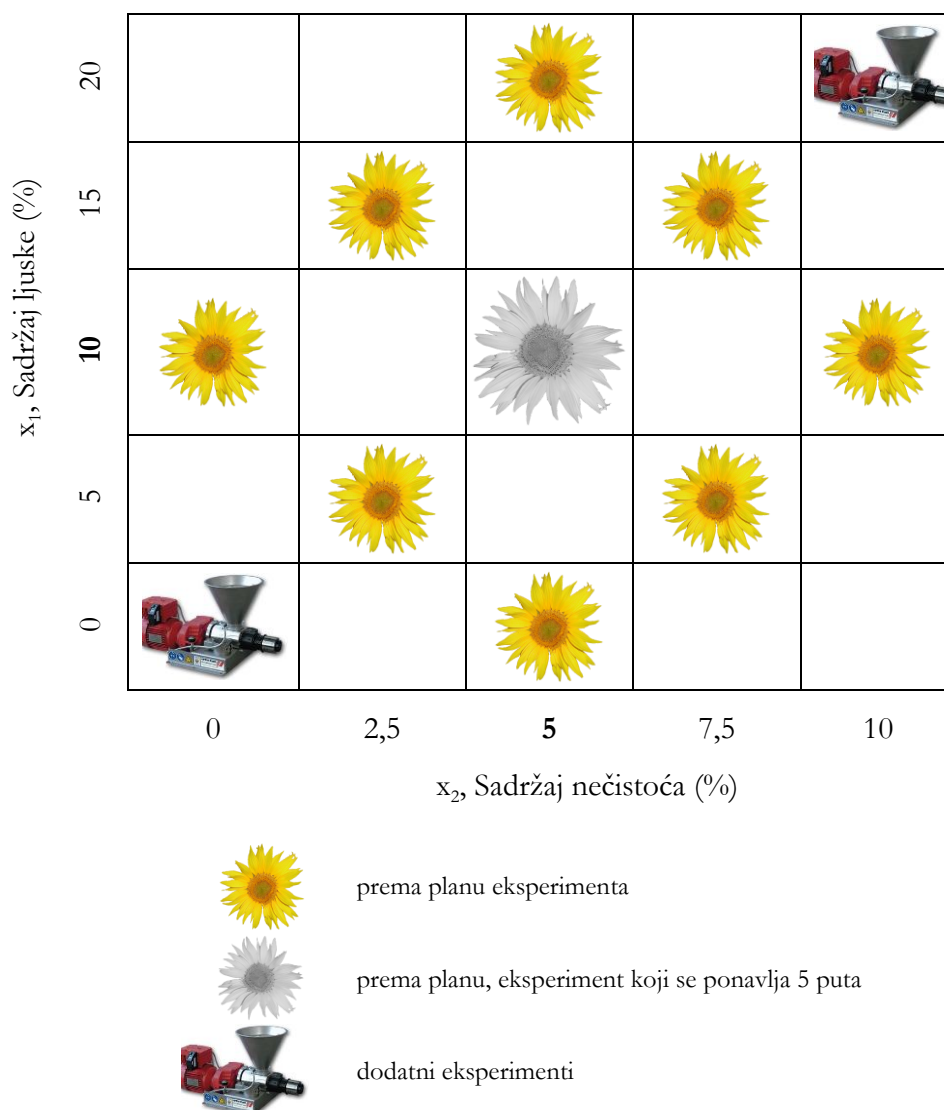
\* uzorak (eksperiment 1) - ulje i pogača proizvedeni presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primjenenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

<sup>1</sup> - hladno presovano ulje suncokreta visokooleinskog tipa (hibrid NS-Olivko) - ulje proizvedeno presovanjem očišćenog semena sa sadržajem vlage 8,5% pomoću laboratorijske pužne prese, seme nije prethodno ljušteno

<sup>2</sup> - hladno presovano ulje suncokreta linolnog tipa (domaći hibridi iz konvencionalne proizvodnje) - ulje proizvedeno presovanjem očišćenog semena sa sadržajem vlage 8,5% pomoću laboratorijske pužne prese, seme nije prethodno ljušteno

<sup>3</sup> - rafinirano ulje suncokreta linolnog tipa, proizvedeno u Fabrici ulja „Banat” Nova Crnja, Srbija, uz primenu postupka fizičke rafinacije, a za ispitivanja je uzeto neposredno nakon proizvodnje



Slika III.2. Nivoi nezavisno promenljivih faktora u procesu proizvodnje ulja

Za pripremu uzoraka korišćeno je jezgro i ljuska dobijeni ljuštenjem semena, odnosno nečistoće sakupljene iz silosnih ćelija i sa čistilice za seme. U nečistoćama su bile prisutne materije organskog porekla: seme korovskog bilja (11%) i ostale organske nemasne nečistoće (43%), kao i tzv. „masna prašina” (46%).

Hladno presovana ulja su proizvedena u pogonu „mini uljare” presovanjem pripremljenih uzoraka semena, pomoću pužne prese „P500F” („Anton Fries”, Nemačka), pri prosečnom kapacitetu prese oko  $9 \text{ kg h}^{-1}$  i pri broju obrtaja puža  $40 \text{ min}^{-1}$ . Temperatura ulja pri izlasku iz prese je bila u opsegu  $45\text{-}50^\circ\text{C}$ . Presovana ulja su držana 24 časa na sobnoj temperaturi ( $20\text{-}25^\circ\text{C}$ ) radi sedimentacije taloga, nakon čega je gornji sloj ulja dekantiran i filtriran kroz kvalitativni laboratorijski filter papir.

Uzorak (eksperiment 1) - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta (označen sa \*). Pored



uzoraka (eksperimenata) 1-9, proizvedeni su i dodatni uzorci (označeni sa \*\*), odnosno urađeni eksperimenti 10 i 11. Uzorak 10 predstavlja ulje dobijeno od potpuno oljuštenog semena suncokreta bez prisutnih nečistoća. Uzorak 11 je ulje dobijeno od semena sa maksimalnim sadržajem ljuske (20%) i nečistoća (10%), prilikom presovanja.

### III.3. Metode ispitivanja

Ispitivanja su izvedena primenom standardnih i savremenih metoda ispitivanja.

Za ispitivanja su korišćene hemikalije i reagensi analitičke čistoće (p.a.), proizvođača: „J.T. Baker” Holandija, „Lach-Ner” Češka, „PanReac” Španija, „Kemika”, Hrvatska, „Sigma Aldrich”, USA, „Centrohem”, Srbija, „Mol”, Srbija i „Zorka”, Srbija.

#### III.3.1. Analize osnovnog hemijskog kvaliteta semena i pogače

##### III.3.1.1. Sadržaj ulja

Određivanje sadržaja ulja ( $\omega_{ulje}$ ) je izvedeno korišćenjem metode SRPS EN ISO 659: 2011.

##### III.3.1.2. Sadržaj vlage

Sadržaj vlage i isparljivih materija ( $\omega_{vlage}$ ) je određen metodom sušenja SRPS EN ISO 665: 2008.

##### III.3.1.3. Prinos ulja prilikom presovanja

Na osnovu sadržaja ulja u semenu tj. polaznom materijalu za presovanje i sadržaja ulja u pogači, računski je određen prinos ulja (Dimić i Turkulov, 2000), kao količina presovanog ulja i stepen dejstva presovanja, pomoću izraza:

$$\text{Količina presovanog ulja, } U (\%) = U_0 - U_p \frac{a}{b} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Stepen dejstva presovanja, } P (\%) = \frac{U}{U_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

gde su:

$U_0$  - sadržaj ulja u semenu (polaznom materijalu)

$U_p$  - sadržaj ulja u pogači

$a$  - suva materija u semenu (polaznom materijalu)

$b$  - suva materija ulja u pogači



### III.3.1.4. Sastav masnih kiselina

U cilju dobijanja ulja za određivanje sastava masnih kiselina ekstrakcija ulja iz samlevenog semena izvedena je na vodenom kupatilu pomoću heksana, u trajanju 4 časa. Čisto ulje za analizu, dobijeno je nakon otparavanja rastvarača.

Metilestri masnih kiselina pripremljeni su standardnom metodom SRPS EN ISO 5509: 2007, a sastav masnih kiselina ulja određen je metodom spregnute gasne hromatografije - masene spektrometrije (GC-MS), pomoću gasnog hromatografa (GC, *gas chromatograph*) HP 5890 („Hewlett Packard”, USA) sa masenim spektrometrom (MS, *mass spectrometer*) HP 5971A („Hewlett Packard”, USA). Korišćena je kapilarna kolona SP-2560 („Supelco”, USA) dužine 100 m i unutrašnjeg prečnika 0,25 mm, od materijala „Fused Silica”, debljine filma stacionarne tečne faze 0,20  $\mu\text{m}$ , sa hemijski nevezanom fazom visoke polarnosti, *bis*-cijanopropil-polisiloksanom (Kravić i sar., 2006; Kravić i sar., 2012).

Za GC-MS analizu korišćena je zapremina uzorka od 1  $\mu\text{l}$  pri čemu je odnos razdeljivanja iznosio 1:40. Gas nosač je bio helijum, a protok je iznosio 0,58  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . Maseni spektri su snimani SCAN tehnikom, u intervalu  $m/z$  40-400 a.m.u. Temperatura MS iznosila je 180°C, a temperatura injektora 230°C. Analize su izvedene primenom definisanog temperaturnog programa: početna temperatura kolone 100°C (5 min), porast temperature brzinom 6°C  $\text{min}^{-1}$  do krajnje temperature 240°C (20 min).

Za kvantitativno određivanje metilestara masnih kiselina primenjena je metoda 100%, odnosno relativni procentualni udeli pojedinih metilestara ( $m_i$ ) koji su računati prema izrazu:

$$m_i (\% \text{ m/m}) = \frac{A_i}{\sum A} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

gde je:  $A_i$  - površina zahvaćena pikom metilestra masne kiseline  $i$  u uzorku.

### III.3.2. Tehničko-tehnološke karakteristike semena

Tehničko-tehnološke karakteristike semena suncokreta određene su primenom standardnih metoda analize (Karlović i Andrić, 1996):

- litarska masa,
- specifična masa,
- masa 1000 zrna i
- udeo ljuške i jezgra.

### III.3.3. Određivanje efektivnosti ljuštenja semena

Nakon ljuštenja, materijal dobijen na izlazu iz ljuštilice je kvantitativno sakupljen i prosejavanjem, odnosno ručnom separacijom razvrstan na 5 frakcija: A - cela jezgra, B - krupan lom jezgra (frakcija 3 mm), F - sitan lom jezgra i prašina (frakcija 2 mm), H - ljuška i U - celo (neoljušteno) seme. Merenjem mase izdvojenih frakcija, računski je određen njihov procentualni (maseni) udeo u odnosu na polaznu masu ljuštenog semena.



Efektivnost ljuštenja semena suncokreta je sagledana na osnovu ijuma koji su izračunati pomoću sledećih izraza (Karlović i Andrić, 1996):

$$E \text{ kriterijum - efikasnost ljuštenja: } E = H \times r, \quad (\text{III.4})$$

$$K1 \text{ kriterijum - kvalitet ljuštenja: } K1 = F + U \text{ i} \quad (\text{III.5})$$

$$K2 \text{ kriterijum - kvalitet ljuštenja: } K2 = A + B. \quad (\text{III.6})$$

gde su: H - maseni udeo ljuske (%),  $r$  - maseni odnos celo seme/ljuska u polaznom materijalu; F - maseni udeo sitnog loma jezgra i prašine (frakcija 2 mm) (%), U - maseni udeo celog (neoljuštenog) semena (%); A - maseni udeo celog jezgra (%) i B - maseni udeo krupnog loma jezgra (frakcija 3 mm) (%).

### III.3.4. Određivanje kvaliteta ulja

Za ova ispitivanja korišćene su standardne metode analize:

#### III.3.4.1. Sadržaj vlage

Sadržaj vlage i isparljivih materija ( $\omega_{\text{vlage}}$ ) je određen metodom sušenja SRPS EN ISO 662: 2009.

#### III.3.4.2. Kiselinski broj

Kiselinski broj (Kbr) je određen volumetrijskom metodom SRPS EN ISO 660: 2011.

#### III.3.4.3. Peroksidni broj

Peroksidni broj (Pbr ili PV) je određen volumetrijski, metodom indirektno jodimetrijske titracije (SRPS ISO 3960: 2001).

#### III.3.4.4. Anisidinski broj

Anisidinski broj (Abr ili  $p$ -AnV) određen je spektrofotometrijski, merenjem apsorbcije 1%-nog rastvora ulja u  $n$ -heksanu, pri 350 nm (SRPS ISO 6885: 2003).

#### III.3.4.5. Specifične apsorbcije

Specifične apsorbcije određene su spektrofotometrijski, merenjem apsorbcija 1%-nog rastvora ulja u  $n$ -heksanu, pri 232 ( $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ ) i 270 nm ( $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ ) (SRPS EN ISO 3656: 2008).



### III.3.4.5.1 Odnos specifičnih apsorbancija

Odnos specifičnih apsorbancija  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  dobijen je računskim putem deljenjem vrednosti specifičnih apsorbancija  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  i  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ . Za ovaj odnos u literature se sreće i naziv R-vrednost (Dimić i Turkulov, 2000).

### III.3.4.5.2 Stepen konjugacije

Na osnovu promena specifičnih apsorbancija (De Leonardis i sar., 2003), pri talasnim dužinama 232 nm i 270 nm, određen je stepen konjugacije u konjugovane diene, odnosno u konjugovane triene. Stepen konjugacije dobijen je računski, u odnosu na početne vrednosti specifičnih apsorbancija ( $A_{0,x}$ ), korišćenjem izraza:

$$\text{Stepen konjugacije (\%)} = \frac{A_x - A_{0,x}}{A_{0,x}} \quad (\text{III.7})$$

gde je: x - talasna dužina 232 nm, odnosno 270 nm

### III.3.4.6. Oksidativna vrednost

Oksidativna vrednost (OV) ili Totox vrednost ulja (navodi se bez jedinica), dobijena je računski na osnovu vrednosti peroksidnog (Pbr) i anisidinskog broja (Abr) (Dimić i Turkulov, 2000; Shahidi i Zhong, 2005), pomoću izraza:

$$\text{OV vrednost (Totox vrednost)} = 2 \text{ Pbr} + \text{Abr} \quad (\text{III.8})$$

## III.3.5. Određivanje oksidativne stabilnosti ulja

### III.3.5.1. Rancimat test

Ispitivanjem oksidativne stabilnosti (ISO 6886: 1996) utvrđen je indukcioni period (IP) ulja pomoću aparata Rancimat, model 743 („Methrom” Švajcarska). Za određivanje je izmereno 2,5 g ulja, a indukcioni period je određen na temperaturi 120°C i protoku vazduha 18-20 l sat<sup>-1</sup>, pomoću originalnog softvera proizvođača opreme.

### III.3.5.2. Schaal-oven test

Određivanje je izvedeno u sušnici na temperaturi 63±2°C u odsustvu svetlosti (Pokorny i sar., 1985), praćenjem kinetike oksidativnih promena na osnovu promena odabranih pokazatelja u definisanim vremenskim intervalima.

Ovaj test je dinamički test kod kojeg do ubrzanih oksidativnih promena u ulju dolazi usled delovanja toplote, a bez uticaja svetlosti. Odmeravano je po 50 g ulja u staklene Petri ploče unutrašnjeg prečnika 88 mm i visine 18 mm, pri čemu je površina ulja u kontaktu sa vazduhom 60 cm<sup>2</sup>.

Oksidativne promene, odnosno promene sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije u ispitivanim uzorcima ulja pri navedenoj temperaturi, utvrđene su na osnovu





promena peroksidnog broja (Pbr), anisidinskog broja (Abr), oksidativne (Totox) vrednosti (OV) i specifičnih apsorbanacija pri talasnim dužinama 232 nm ( $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ ) i 270 nm ( $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ ), odnosno, odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  (R-vrednosti) (Pokorny i sar., 1985; Dimić i Turkulov, 2000). Promene navedenih parametara praćene su u definisanim vremenskim intervalima i to od: 0, 7, 14, 21, 28, 35, 42 i 49 dana, odnosno u periodu do ukupno 49 dana.

Za ispitivanje oksidativne stabilnosti uzoraka ulja suncokreta HPUS-VO, HPUS-L i RUS-L, takođe je primenjen Schaal-oven test pri već opisanim uslovima. Na osnovu promena peroksidnog broja (Pbr) i anisidinskog broja (Abr), prema izrazu III.6, izračunate oksidativne (Totox) vrednosti, a na osnovu promena specifičnih apsorbanacija pri talasnim dužinama 232 nm ( $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ ) i 270 nm ( $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ ), korišćenjem izraza III.5, izračunat je stepen konjugacije ulja. Ispitivanja su sprovedena u definisanim vremenskim intervalima i to od: 0, 2, 4, 7, 9, 11 i 14 dana, odnosno u periodu do ukupno 14 dana.

### III.3.6. Ispitivanje nutritivne vrednosti ulja

#### III.3.6.1. Sadržaj ukupnih tokoferola i tokotrienola

Prvo je izvršena saponifikacija ulja i ekstrakcija neosapunjivih materija, koje se rastvaraju u benzenu. Iz benzenskog rastvora neosapunjivih materija razvijena je bojena reakcija sa  $\text{Fe}^{3+}$  iz  $\text{FeCl}_3$  u prisustvu 2,2'-dipiridila, a apsorbanacija crveno obojenog kompleksa je merena pri talasnoj dužini od 520 nm uz slepu probu (Paquot i sar., 1967). Sadržaj ukupnih tokoferola i tokotrienola ( $\gamma_{\text{tok}}$ ) izračunat pomoću izraza:

$$\text{Sadržaj ukupnih tokoferola i tokotrienola (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(A_1 - A_0) \cdot V}{m \cdot v \cdot 39,2} \cdot 10^4 \quad (\text{III.9})$$

gde je:  $A_1$  - apsorbanacija probe,  $A_0$  - apsorbanacija slepe probe koja se priprema na identičan način kao i proba, ali bez ulja,  $V$  - zapremina benzenskog rastvora neosapunjivih materija, 50 ml,  $v$  - zapremina rastvora za razvijanje boje (ml) i  $m$  - masa uzorka za ispitivanje (g).

#### III.3.6.2. Sadržaj ukupnih fenolnih materija

U epruvetu (20×200 mm) odmereno je 1,5 g uzorka ulja (10 g usitnjenog uzorka semena ili ljuske suncokreta) i dodato 15 ml heksana. Fenolne materije su ekstrahovane 3 puta sa po 5 ml metanola, uz mućkanje u trajanju od po 1 minut prilikom prve, a po 30 sekundi prilikom druge i treće ekstrakcije. Spojeni metanolni ekstrakti ostavljeni su da stoje preko noći, nakon toga su oprani sa 25 ml heksana (metanolni sloj je donji).

Zapremina od 3 ml ekstrakta kada se radi o ulju, odnosno 6 ml kada je reč o semenu ili ljusci preneti je u odmerni sud od 25 ml, dodato 0,5 ml razblaženog Folin-Ciocalteu reagensa (priprema se neposredno pre upotrebe tako što se pomeša 1 zapreminski deo Folin-Ciocalteu reagensa i 2 zapreminska dela destilovane vode). Nakon 3 minuta dodat je 1 ml zasićenog rastvora natrijum-karbonata (neposredno pre upotrebe, oko 5 g natrijum-karbonata rastvori se u 50 ml destilovane vode i dopuni do oznake destilovanom vodom) i ostavljeno da stoji 1 sat, a zatim izmerena apsorbanacija pri talasnoj dužini 725 nm u odnosu na slepu probu, koja je na isti način pripremljena sa istom zapreminom metanola, umesto ekstrakta (Haiyan i sar., 2007).



Sadržaj ukupnih fenolnih materija ( $\gamma_{\text{fen}}$ ) određen je pomoću kalibracione krive, pripremljene sa rastvorom galne kiseline u opsegu koncentracija 0-100  $\mu\text{g } 10 \text{ ml}^{-1}$  i izražen kao galna kiselina (GAE), prema izrazu:

$$\text{Sadržaj ukupnih fenolnih materija (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(97,312 \cdot A_{725\text{nm}} - 0,4865)}{m} \cdot 16,667 \quad (\text{III.10})$$

gde je:  $A_{725 \text{ nm}}$  - vrednost apsorbcije rastvora očitana pri talasnoj dužini 725 nm i  $m$  - odmerena masa dela uzorka (g)

### III.3.6.3. Antioksidativna aktivnost

U tri epruvete (16×100 mm) odmereno je po 0,100 g (oko 4 kapi) uzorka ulja, dodato po 1 ml toluena i 3,9 ml sveže pripremljenog DPPH reagensa (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) koncentracije  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (0,0079 g čvrstog DPPH, rastvori se u maloj količini toluena, kvantitativno prenese u odmerni sud od 200 ml i dopuni do crte toluenom). Nakon 20 s merene su apsorbcije u kvarcnim kivetama nakon 1 minut (iz prve), nakon 30 minuta (iz druge) i nakon 60 minuta od početka mućkanja (iz treće) epruvete, pri talasnoj dužini 515 nm u odnosu na čist toluen (vrednosti  $A_x$ ). Na isti način izmerena je, pre svake serije merenja i apsorbcija rastvora DPPH, takođe u odnosu na čist toluen (vrednosti  $A_0$ ) (Suja i sar., 2005; Martinez i Maestri, 2008; Siger i sar., 2008).

Vrednosti DPPH• i DPPH•<sub>r</sub> izračunate su prema izrazima:

$$\text{DPPH}\bullet (\%) = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \cdot 100 \quad (\text{III.11})$$

$$\text{DPPH}\bullet_r (\%) = \left[ 1 - \frac{A_0 - A_x}{A_0} \right] \cdot 100 \quad (\text{III.12})$$

$$\text{DPPH}\bullet (\%) + \text{DPPH}\bullet_r (\%) = 100 \quad (\text{III.13})$$

gde su:  $A_0$  - apsorbcija rastvora DPPH u toluenu i  $A_x$  - apsorbcije rastvora uzorka u toluenu nakon vremena  $x$  (1, 30 i 60 minuta)

Na osnovu dobijenih rezultata konstruisane su zavisnosti:  $\text{DPPH}\bullet (\%) = f(\text{vreme, min})$  i/ili  $\text{DPPH}\bullet_r (\%) = f(\text{vreme, min})$ .

Za određivanje vrednosti  $\text{EC}_{50}$ , u druge tri epruvete (16×100 mm) izmereno je po 0,025 g (oko 1 kap), 0,50 g (oko 2 kapi) i 0,075 g (oko 3 kapi) uzorka ulja, a dalje je primenjen gore opisani postupak (Suja i sar., 2005; Martinez i Maestri, 2008; Siger i sar., 2008).

Prema prethodno navedenim jednačinama izračunate su vrednosti  $\text{DPPH}\bullet$  ( $\text{DPPH}\bullet_r$ ),  $\ln\text{DPPH}\bullet$  ili  $\ln\text{DPPH}\bullet_r$  i konstruisana zavisnost:  $\ln\text{DPPH}\bullet_r = f(m)$ , gde su  $m$  - mase ulja (g), a  $\ln$  - prirodni logaritam. Dobijene vrednosti  $\text{DPPH}\bullet$  (odnosno  $\text{DPPH}\bullet_r$ ) treba da su oko 50%. Vrednost  $\text{EC}_{50}$  dobijena je iz pravolinijske zavisnosti opšteg oblika  $y = ax + b$ , iz koje je za vrednost  $y = \ln 50 = 3,912023$  izračunata vrednost  $x$  koja predstavlja vrednost  $\text{EC}_{50}$  (u  $g_{\text{ulja}}$  ili  $\text{mg}_{\text{ulja}}$ ), i predstavlja potrebnu masu uzorka koja pri definisanim uslovima polaznu količinu dodatog DPPH (100%) reagensa smanji na polovinu (za 50%).

Vrednost  $\text{EC}_{50}$  (u  $\text{mg}_{\text{ulja}} \text{ mg}_{\text{DPPH}}^{-1}$ ) se izračunava tako što se dobijena vrednost  $x = \text{EC}_{50}$  (u  $g_{\text{ulja}}$ ) pomnoži faktorom  $F = 1000/0,154$ .



Antiradikalska snaga (antiradikalni potencijal), ARP (u  $1 \text{ g}_{\text{ulja}}^{-1}$ ,  $1 \text{ mg}_{\text{ulja}}^{-1}$  ili  $\text{mg}_{\text{DPPH}} \text{ mg}_{\text{ulja}}^{-1}$ ) predstavlja recipročnu vrednost  $\text{EC}_{50}$  (Suja i sar., 2005; Martinez i Maestri, 2008; Siger i sar., 2008), tj. računa se pomoću izraza:

$$\text{ARP} = \frac{1}{\text{EC}_{50}} \quad (\text{III.14})$$

### III.3.7. Senzorsko ispitivanje ulja

Senzorsko ispitivanje ulja je obavljeno od strane tročlane komisije iskusnih degustatora (AOCS Cg 2-83: 1983). Najbitniji parametri senzorskog kvaliteta ulja (boja, miris i ukus) ocenjeni su opisnim ocenama, kao i sistemom bodovanja u opsegu 0 - 5 bodova (ocena 5 - optimalan, a ocena 0 - neprihvatljiv kvalitet) i izračunavanjem ukupnog broja bodova. Uzorci ulja su za senzorsko ispitivanje pripremani tako što su, u količini (20-25 ml), prethodno zagrejani na temperaturu 35-40°C, pri kojoj su jače naglašeni miris i ukus ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

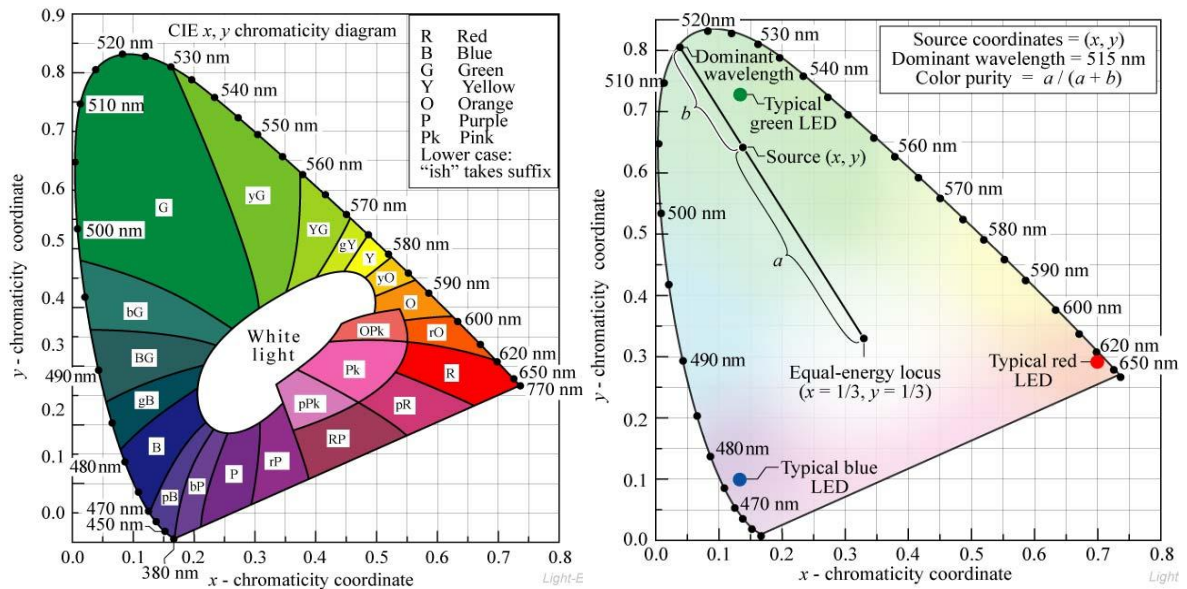
### III.3.8. Određivanje boje ulja

#### III.3.8.1 Instrumentalno merenje boje

**Transparencija ulja.** Boja ulja utvrđena je merenjem transparencije (%T) čistog ulja pomoću UV/VIS spektrofotometra T80+ („PG Instruments”, Velika Britanija), u staklenim kivetama debljine sloja ulja ( $d=10 \text{ mm}$ ), pri 455 nm u odnosu na ugljen-tetrahlorid (Dimić i Turkulov, 2000).

**Parametri boje ulja u CIE  $Y_{xy}$  i CIE  $L^*a^*b^*$ .** Boja ulja određena je i merenjem instrumentalnih pokazatelja boje, pomoću aparata „Minolta Chroma Meter” CR-400 („Konica Minolta”, Japan), korišćenjem dodatnog pribora za tečnosti prema uputstvu proizvođača. Za određivanje parametara boje korišćen je kolorimetar sa otvorom na mernoj glavi 8 mm i standardnim nastavkom za merenje CR-A33b („Konica Minolta”, Japan). Merenja su izvršena u D-65 osvetljenju sa standardnim uglom zaklona od 2°. Instrument je pre svake serije merenja kalibrisan korišćenjem bele kalibracione pločice CR-A43 („Konica Minolta” Japan), standardnom procedurom prema proizvođačkom uputstvu.

Karakteristike boje (CIE, 1976) su iskazane u CIE  $Y_{xy}$  sistemu u kome se boja uzoraka definiše na osnovu:  $Y$  (sjajnost),  $\check{C}$  (čistoća boje) i  $\lambda$  (dominantna talasna dužina), odnosno u CIE  $L^*a^*b^*$  sistemu, koji je zasnovan na tri koordinate preko kojih se definiše boja uzoraka:  $L^*$  (svetloća boje),  $a^*$  [udeo crvene boje ( $+a^*$ ) ili zelene boje ( $-a^*$ )] i  $b^*$  [udeo žute boje ( $+b^*$ ) ili plave boje ( $-b^*$ )]. Izmerene vrednosti  $Y$ ,  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  su neposredno očitane sa uređaja, dok se  $\check{C}$  (čistoća boje) i  $\lambda$  (dominantna talasna dužina) određuju sa dijagrama hromatičnosti (slika III.3).



Slika III.3. Dijagram hromatičnosti (CIE, 1976)

Ukupna promena boje ( $\Delta E$ ) se računa pomoću izraza III.15.

$$\Delta E = \sqrt{(L_o^* - L^*) + (a_o^* - a^*) + (b_o^* - b^*)} \quad (III.15)$$

gde su:  $L_o^*$ ,  $a_o^*$  i  $b_o^*$  - parametri boje standarda i  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  - parametri boje uzorka. Rezultati parametara boje su prikazani kao aritmetička sredina 4 merenja.

Na slici III.3, prikazan je dijagram hromatičnosti sa načinom određivanja čistoće boje i dominantne talasne dužine (slika desno) u CIE  $Y_{xy}$  sistemu.

### III.3.8.2. Sadržaj pigmenata

**Sadržaj ukupnih karotenoida** (kao  $\beta$ -karoten), određen je standardnom spektrofotometrijskom metodom (British Standard, 1977). U odmerni sud zapremine 10 ml odmereno je 0,2-1 g ulja suncokreta (očitana apsorbancija treba da bude u opsegu 0,1-0,8) i dopunjeno cikloheksanom do oznake. Apsorbancija rastvora je merena pomoću UV/VIS spektrofotometra T80+ („PG Instruments”, Velika Britanija) u staklenim kivetama pri talasnoj dužini 445 nm u odnosu na čist cikloheksan.

Ukupni karotenoidi ( $\gamma_{karot.}$ ), kao  $\beta$ -karoten izračunati su prema izrazu:

$$\text{Ukupni karotenoidi (kao } \beta\text{-karoten), (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{A}{m \cdot 100} \cdot 383 \quad (III.16)$$

gde su: A - apsorbancija rastvora ulja na talasnoj dužini od 445 nm i m - masa ulja (g).



**Sadržaj ukupnih hlorofila** (kao feofitin *a*), određen je merenjem apsorbancije čistog ulja suncokreta pomoću UV/VIS spektrofotometra T80+ („PG Instruments”, Velika Britanija) u odnosu na praznu kivetu, pri talasnoj dužini 667 nm (Pokorny i sar., 1985).

Sadržaj ukupnih hlorofila ( $\gamma_{\text{hlorof.}}$ ) izražen kao feofitin *a*, izračunata je pomoću sledećeg izraza:

$$\text{Ukupni hlorofili (kao feofitin } a), (\text{mg kg}^{-1}) = \frac{A}{0,053 \cdot d} \quad (\text{III.17})$$

gde su: A - apsorbancija čistog ulja na talasnoj dužini od 667 nm i d - debljina sloja ulja u kiveti (cm).

### III.5. Statistička obrada rezultata

Rezultati dobijeni u eksperimentalnim istraživanjima u okviru ove doktorske disertacije su statistički obrađeni sa aspekta hemometrijskog pristupa.

Korišćene su sledeće hemometrijske i statističke metode:

- deskriptivna statistička analiza za izračunavanje srednje vrednosti (aritmetičke) sredine i standardne devijacije, kao mere varijacije (disperzije) rezultata ispitivanja (merenja), sa predstavljanjem rezultata kao srednja vrednost tri određivanja  $\pm$  standardna devijacija;
- hemometrijske regresione metode (linearna i kvadratna regresiona analiza, višestruka (multipla) linearna regresiona analiza i metoda odzivnih površina);
- hemometrijske klasifikacione metode (hijerarhijska klaster analiza i analiza glavnih komponenta).

Rezultati ispitivanja analizirani su primenom programa: *Statistica v. 10*, *Microsoft Excel 2013*, *NCSS 2007* i *OriginPro v.9*.



## IV. REZULTATI I DISKUSIJA

### IV.1. Kvalitet, tehničko-tehnološke karakteristike i sastav semena i ulja suncokreta

Poznavanje kvaliteta, tehničko-tehnoloških karakteristika i sastava semena suncokreta je veoma važno kako sa aspekta čuvanja i prerade semena, naročito ljuštenja, tako i sa aspekta kvaliteta ulja koje će se iz njega proizvoditi, ekonomičnosti procesa proizvodnje ulja i naravno primene semena i ulja. Iz tih razloga ispitivanja su urađena sa semenom više hibrida suncokreta visokooleinskog tipa i linolnog tipa, koji su korišćeni za poređenje.

U tabeli IV.1 prikazani su rezultati određivanja osnovnih parametara kvaliteta semena suncokreta, kao i rezultati određivanja osnovnih tehničko-tehnoloških karakteristika uzoraka semena suncokreta, koji su korišćeni u velikom delu eksperimentalnih istraživanja.

Seme suncokreta visokooleinskog tipa (uzorci I, NS-Olivko i NS-H-6326) je, na osnovu sadržaja ulja većeg od 50% s.m. kvalitetnije od ispitanog semena suncokreta standardnog (konvencionalnog), linolnog tipa (uzorak I\*). Dakle, sa sadržajem ulja preko 50% s.m., a oko 2% s.m. većim u odnosu na seme linolnog tipa, seme suncokreta visokooleinskog tipa potiče od visokouljnih hibrida (Cvejić i sar., 2014).

Na osnovu podataka iz tabele IV.1 može se zaključiti da u tehničko-tehnološkim karakteristikama ima razlika između semena suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa. Seme visokooleinskog tipa koje je korišćeno za ljuštenje (I, NS-Olivko), kao i seme koje je korišćeno za proizvodnju hladno presovanih ulja i pogače (NS-H-6326) u odnosu na seme standardnog (konvencionalnog), linolnog tipa (I\*) je sitnije, ima manju masu 1000 zrna ( $49,7 \pm 2,0\%$  s.m. i  $52,0 \pm 2,3\%$  s.m., redom). Međutim, kod semena visokooleinskog tipa udeo ljuske je manji ( $21,0 \pm 0,2\%$  i  $21,7 \pm 0,1\%$ , redom), u odnosu na linolni tip semena ( $23,5 \pm 0,3\%$ ). Kod ostalih tehničko-tehnoloških karakteristika, uglavnom nema razlika u odnosu na tip semena.

Izuzetno bitni pokazatelji kvaliteta semena suncokreta, koji u velikoj meri utiču na kvalitet izdvojenog ulja su kiselost, peroksidni i anisidinski broj semena. Ova činjenica je od velikog značaja, posebno pri proizvodnji jestivog nerafinisanog, odnosno, hladno presovanog ulja. Naime, hladno presovana ulja se proizvode isključivo presovanjem, što znači da kvalitet ulja u samom semenu uslovljava kvalitet presovanog ulja.

**Tabela IV.1.** Kvalitet i tehničko-tehnološke karakteristike semena suncokreta

Pokazatelj	Visokooleinski tip		Linolni tip
	I, NS-Olivko	NS-H-6326	I*
<b>Osnovni kvalitet</b>			
Sadržaj ulja, % s.m.	51,17±1,78	51,45±1,98	48,62±1,65
Sadržaj vlage, %	4,78±0,09	5,66±0,06	4,59±0,05
<b>Tehničko-tehnološke karakteristike</b>			
Litarska masa, kg dm <sup>-3</sup>	0,45±0,01	0,46±0,0	0,43±0,01
Specifična masa, g cm <sup>-3</sup>	0,74±0,03	0,76±0,02	0,72±0,02
Masa 1000 zrna, g (s.m.)	49,7±2,0	52,0±2,3	55,2±2,2
Udeo, %			
- ljuske	21,0±0,2	21,7±0,1	23,5±0,3
- jezgra	79,0±0,2	78,3±0,1	75,5±0,3
Maseni odnos celo seme/ljuska ( <i>r</i> ), %	4,80±0,20	-	4,25±0,22

s.m. - suva materija (apsolutno suvo seme)

\* opis uzoraka dat je u poglavlju III.3, a njihove oznake u tabelama III.1 i III.2

U tabeli IV.2 prikazani su rezultati određivanja osnovnih parametara kvaliteta semena suncokreta visokoleinskog tipa (hibrid NS-H-6326), koji su bitni sa aspekta proizvodnje hladno presovanog ulja i pogače.

Dobijeni rezultati pokazuju da je kiselinski broj mali, i iznosi 0,78 mg g<sup>-1</sup>. To je veoma važno za proizvodnju kvalitetnog hladno presovanog ulja u kojoj je potrebno seme sa što manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina (Romanić i sar., 2004; De Leonardis i sar., 2005; Šmit i sar., 2005).

Peroksidni broj uzorka semena je, takođe mali, i iznosi 0,51 mmol kg<sup>-1</sup>, a mali je i sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije (oksidativna ili Totox vrednost je oko 1). Anisidinski broj jednak je nuli, što je veoma povoljno i znači da u ovom ulju nisu prisutni aldehidi, ketoni i slična jedinjenja. Mora se naglasiti da je seme ispitano 6 meseci nakon žetve, što znači da je seme bilo relativno „sveže”, a da su do momenta ispitivanja uzorci čuvani pod odgovarajućim uslovima. Pogoršanje kvaliteta semena u pogledu ovih pokazatelja je dobro poznato, naročito kod semena linolnog tipa, koje je veoma osetljivo na oksidaciju (Romanić i sar., 2004; De Leonardis i sar., 2005; Romanić i sar., 2008).



U prilog dobrom oksidativnom stanju ulja u semenu, govori i visok sadržaj ukupnih fenola, koji iznosi  $376,73 \pm 2,44 \text{ mg kg}^{-1}$ , što svedoče i podaci drugih autora o ovoj problematici (De Leonardis i sar., 2005).

**Tabela IV.2.** Kvalitet semena suncokreta visokooleinskog tipa sa aspekta proizvodnje hladno presovanog ulja i pogače

Pokazatelj	Visokooleinski tip (hibrid NS-H-6326)
Peroksidni broj, $\text{mmol kg}^{-1}$	$0,51 \pm 0,03$
Kiselinski broj, $\text{mg g}^{-1}$	$0,78 \pm 0,01$
Anisidinski broj, $100A^{1\%}_{350 \text{ nm}}$	$0,00 \pm 0,00$
Oksidativna (Totox) vrednost	$1,02 \pm 0,06$
Ukupni fenoli, $\text{mg kg}^{-1}$	$376,73 \pm 2,44$

\* opis uzoraka dat je u poglavlju III.3, a njihove oznake u tabelama III.1 i III.2

Da je seme suncokreta visokooleinskog tipa kvalitetnije i sa aspekta primene, konkretno proizvodnje konditorskog proizvoda - keksa, ukazuju podaci iz tabele IV.3.

U tabeli IV.3 prikazani su rezultati ispitivanja osnovnih parametara kvaliteta ulja iz semena, odnosno jezgra suncokreta visokoleinskog tipa (hibrid NS-H-2033) i linolnog tipa (hibrid NS-Cepko) koji su u periodu eksperimentalnih istraživanja bili na raspolaganju. Ispitivanja su urađena sa sirovim i pečenim jezgrom (temperatura pečenja je bila  $220^\circ\text{C}$ , a vreme pečenja 8 minuta). Cilj termičke obrade jezgra je bio poboljšanje senzorskih karakteristika jezgra, a time i proizvoda čije je ono komponenta.

I u ovom slučaju, najbitniji pokazatelji kvaliteta, koji u velikoj meri utiču na kvalitet konditorskih proizvoda, su kiselost i oksidativno stanje, tj. peroksidni i anisidinski broj ulja u semenu, odnosno u jezgru.

Oksidativna stabilnost ulja u jezgru visokooleinskog suncokreta (hibrid NS-H-2033) je u značajnoj meri bolja u odnosu na ulje jezgra standardnog, linolnog tipa (hibrid NS-Cepko). Naime, peroksidni broj ulja iz sirovog jezgra suncokreta visokooleinskog tipa ( $0,39 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) je 2,5 puta manji u odnosu na standardni, linolni tip ( $1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) dok mu je anisidinski broj 0 za razliku od linolnog tipa kod kojega je 1,11. Ova razlika je u daleko većoj meri izražena u ulju iz termički obrađenog (pečenog) jezgra suncokreta. Peroksidni broj ulja pečenog jezgra suncokreta linolnog tipa je čak deset puta veći, a anisidinski broj približno trinaest puta veći u odnosu na visokooleinski tip. Dakle, pečenje nije imalo značajan uticaj na oksidativnu stabilnost jezgra visokooleinskog tipa što potvrđuju i visoke vrednosti indukcionog perioda (IP) dobijenog pomoću Rancimat testa.



**Tabela IV.3.** Kvalitet sirovog i pečenog semena (jezgra) suncokreta visokooleinskog tipa sa aspekta proizvodnje konditorskih proizvoda

Pokazatelj	Linolni tip (hibrid NS-Cepko)		Visokooleinski tip (hibrid NS-H-2033)	
	sirovo	pečeno	sirovo	pečeno
	Sadržaj vlage, %	6,30	0,77	3,68
Kiselinski broj, mg g <sup>-1</sup>	2,84	1,13	0,79	0,77
Peroksidni broj, mmol kg <sup>-1</sup>	1,00	10,28	0,39	0,32
Anisidinski broj, 100A <sup>1%</sup> <sub>350 nm</sub>	1,11	7,89	0,00	0,64
Oksidativna stabilnost - Rancimat test, IP u satima				
t=100°C	4,5	4,0	100,0	95,0
t=130°C	-	-	12,5	11,8

\* opis uzoraka dat je u poglavlju III.3, a njihove oznake u tabelama III.1 i III.2

Na slici IV.1 su prikazane promene peroksidnog broja masne faze keksa (a), kao i senzorska svojstva keksa (b) bez i sa dodatkom pečenog jezgra suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa, tokom čuvanja u periodu do 5 meseci.

Tokom čuvanja došlo je do pogoršanja oksidativnog stanja keksa sa dodatkom jezgra suncokreta. Kod keksa sa dodatkom jezgra suncokreta linolnog tipa naglo je porastao peroksidni broj već nakon 4 meseca čuvanja. Međutim, promene peroksidnog broja keksa sa dodatkom jezgra visokooleinskog tipa su bile znatno manjeg intenziteta, što je u skladu sa visokom oksidativnom stabilnosti ulja ovog tipa suncokreta. U toku celog perioda čuvanja promene kvaliteta keksa sa jezgrom visokooleinskog suncokreta, bile su minimalne, tj. vrednosti peroksidnog broja su ostale ispod 5 mmol kg<sup>-1</sup>.

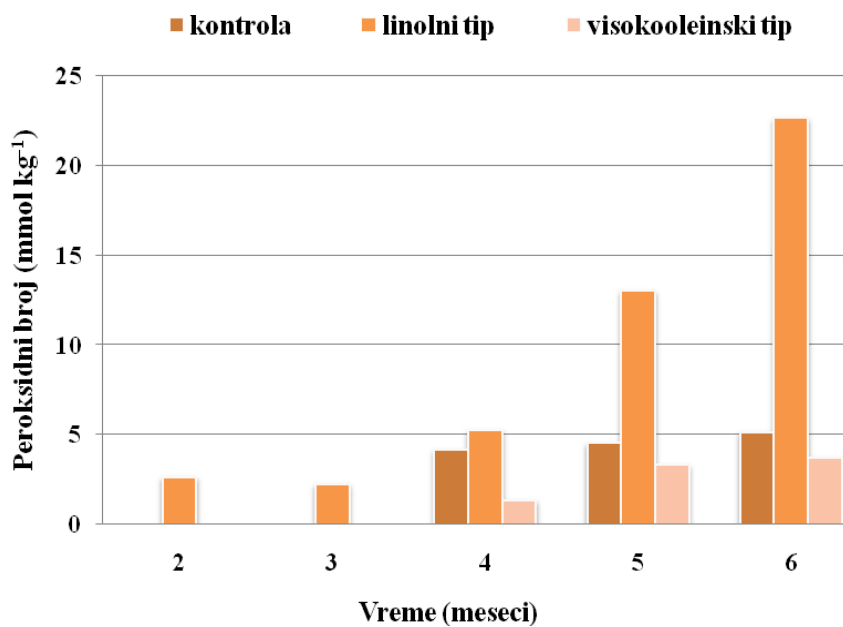
Nakon 5 meseci čuvanja došlo je do promena i senzorskih svojstava keksa, tj. mirisa i ukusa. Užegao ukus je utvrđen kod keksa sa dodatim jezgrom suncokreta linolnog tipa. Dakle, održivost, odnosno rok trajanja keksa sa jezgrom suncokreta linolnog tipa nije veća od četiri meseca, dok je kod keksa sa jezgrom visokooleinskog tipa suncokreta više od pet meseci.

Promene mirisa i ukusa keksa najvećim delom su posledica oksidativnih i hidrolitičkih promena ulja (masne faze) keksa. Najviše izražene promene, odnosno pojava neprijatnog mirisa i ukusa je utvrđena u keksu sa dodatkom jezgra linolnog tipa, jer su ulja u kojima dominira linolna kiselina znatno manje otporna na oksidaciju od ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline (Karlović i sar., 1999; Pajin i sar., 2006).

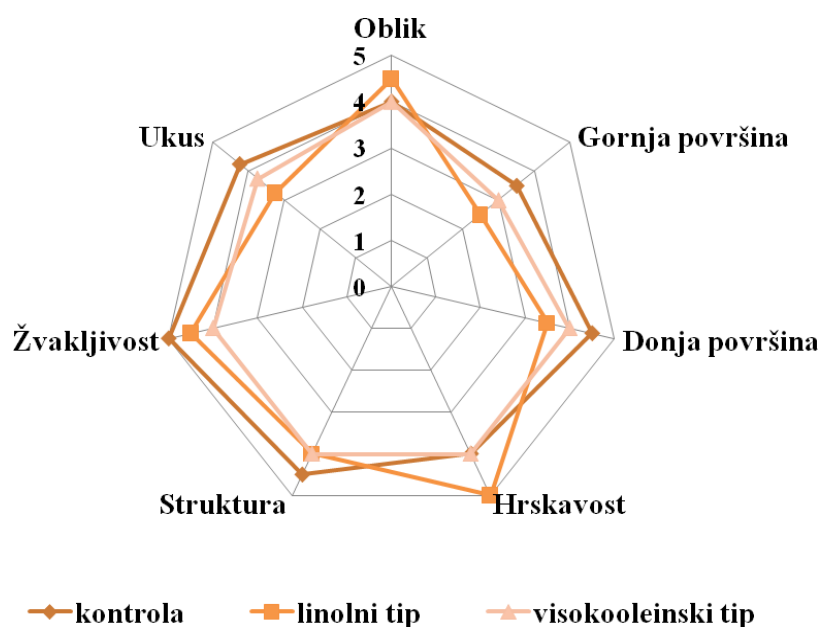
Dodavanjem jezgra suncokreta povećava se nutritivna vrednost keksa, a keks ima prihvatljiva senzorska svojstva i fizičko-hemijski kvalitet. Međutim, održivost keksa zavisi od sastava masnih kiselina ulja dodatog jezgra, odnosno od tipa suncokreta. Za proizvodnju keksa dobre održivosti (roka trajanja 9-12 meseci), jezgro visokooleinskog suncokreta je jedini i



najbolji izbor, naročito ako se kao komponenta keksa koristi prethodno termički tretirano (pečeno) jezgro.



a)



b)

**Slika IV.1.** Promene peroksidnog broja: a) masne faze i b) senzorskih svojstava keksa bez i sa dodatkom pečenog jezgra suncokreta tokom čuvanja u periodu do 5 meseci



## IV.2. Sastav masnih kiselina ulja semena suncokreta

U tabelama IV.4a i IV.4b prikazani su rezultati određivanja sastava metilestara masnih kiselina uzoraka ulja semena suncokreta, koji su korišćeni u eksperimentalnim istraživanjima.

**Tabela IV.4a.** Sastav masnih kiselina ulja semena suncokreta visokooleinskog tipa

Masna kiselina	Procentualni udeo (% m/m)			
	I, NS-Olivko	NS-H-6326	HPUS-VO	II, NS-H-2033
C 14:0	nd	0,04±0,03	nd	nd
C 16:0	3,75±0,06	4,32±0,07	4,80±0,07	3,20±0,05
C 16:1	nd	0,14±0,05	nd	nd
C 18:0	3,11±0,05	4,04±0,04	1,52±0,04	2,10±0,04
<b>C 18:1</b>	<b>78,00±0,22</b>	<b>83,32±0,32</b>	<b>79,09±0,24</b>	<b>83,70±0,44</b>
C 18:2	11,06±0,10	7,46±0,13	14,26±0,13	9,60±0,11
C 18:3	nd	0,35±0,03	nd	nd
C 20:0	0,53±0,03	0,30±0,03	u tragovima	0,20±0,03
C 20:1	0,75±0,05	nd	0,15±0,05	nd
C 22:0	0,91±0,05	nd	0,18±0,05	0,60±0,05
C 24:0	0,34±0,04	nd	nd	nd
ΣC16:0+C18:0	6,86	8,36	6,32	6,40
ΣC18:1+C18:2	89,06	90,78	93,35	93,60

nd - nije detektovano

\* opis uzoraka dat je u poglavlju III.3, a njihove oznake u tabelama III.1 i III.2

Kako se iz tabele IV.4a vidi, kod svih uzoraka semena suncokreta visokooleinskog tipa (I, NS-Olivko, NS-H-6326, HPUS-VO i NS-H-2033) veoma je visok procentualni udeo oleinske kiseline (C18:1) u uljima, 78,00±0,22%, 83,32±0,32%, 79,09±0,24% i 83,70±0,44%, redom. Ovo je za oko 3-3,5 puta više u odnosu na sadržaj ove masne kiseline u uljima semena suncokreta linolnog tipa (I\*, HPUS-L, RUS-L i II\*, NS-Cepko), gde redom iznosi 23,15±0,12%, 27,07±0,13%, 27,18±0,15% i 32,88±0,14% (tabela IV.4b).

**Tabela IV.4b.** Sastav masnih kiselina ulja semena suncokreta linolnog tipa

Masna kiselina	Procentualni udeo (% m/m)			
	I*	HPUS-L	RUS-L	II*, NS-Cepko
C 14:0	nd	nd	nd	nd
C 16:0	6,22±0,09	5,96±0,10	6,43±0,10	5,17±0,09
C 16:1	nd	nd	nd	nd
C 18:0	3,46±0,06	3,93±0,08	3,00±0,06	4,06±0,07
C 18:1	23,15±0,12	27,07±0,13	27,18±0,15	32,88±0,14
<b>C 18:2</b>	<b>66,09±0,20</b>	<b>62,73±0,29</b>	<b>62,95±0,28</b>	<b>57,22±0,26</b>
C 18:3	nd	nd	nd	nd
C 20:0	0,25±0,03	0,21±0,03	0,42±0,04	0,26±0,03
C 20:1	0,10±0,03	0,12±0,05	0,11±0,04	nd
C 22:0	0,58±0,05	0,68±0,04	0,38±0,04	0,39±0,04
C 24:0	0,19±0,05	0,22±0,06	0,29±0,06	nd
ΣC16:0+C18:0	9,68	9,89	9,43	9,88
ΣC18:1+C18:2	89,24	89,80	90,13	90,10

nd - nije detektovano

\*\* opis uzoraka dat je u poglavlju III.3, a njihove oznake u tabelama III.1 i III.2

Na osnovu procentualnog udela oleinske kiseline, sva ispitana ulja semena suncokreta visokooleinskog tipa I, NS-Olivko, NS-H-6326, HPUS-VO i NS-H-2033 se mogu svrstati u kategoriju ulja suncokreta visokooleinskog („high-oleic”) tipa, sa udelom oleinske kiseline  $\geq 75\%$  (Codex Standard, 1999; Pravilnik, 2006; List, 2015).

Sadržaj oleinske kiseline u ulju semena visokooleinskog suncokreta je na nivou sadržaja ove kiseline u maslinovom ulju, te pripada grupi ulja sa oko 80% oleinske kiseline (Fitch, 1994).

Kod svih uzoraka ulja semena, kako visokooleinskog tako i linolnog tipa (tabele IV.4a i IV.4b), utvrđena je i veoma jaka korelacija ( $R=0,9950$ ) između procentualnog udela oleinske i linolne masne kiseline, tj. pri većem udelu oleinske manji je udeo linolne kiseline u ulju i obrnuto. Udeo nezasićenih masnih kiselina, oleinske i linolne ( $\Sigma C18:1 + C18:2$ ) je na skoro istom nivou kod oba tipa ulja, 89,06-93,60% kod ulja visokooleinskog i 89,24-90,13% kod ulja



linolnog tipa. Treba istaći da je kod ulja visokooleinskog tipa došlo do smanjenja udela dominantnih zasićenih masnih kiselina - palmitinske i stearinske ( $\Sigma C16:0 + C18:0$ ) koji se kreće od 6,32% kod ulja HPUS-VO do 8,36% kod ulja NS-H-6326. Zbir udela palmitinske i stearinske kiseline kod ulja suncokreta linolnog tipa je 2-3% veći u odnosu na ulja visokooleinskog tipa i iznosi 9,43% u ulju RUS-L, odnosno 9,89% u ulju HPUS-L.

Prema literaturnim podacima, novostvorene kombinacije mutiranih linija suncokreta sa modifikovanim sastavom viših masnih kiselina, rezultat su indukovanih mutacija potpomognutih jonizujućim i radioaktivnim zračenjem, kao i tretiranjem semena hemijskim mutagenim agensima (Miklić i sar., 2008; Garcés i sar., 2009).

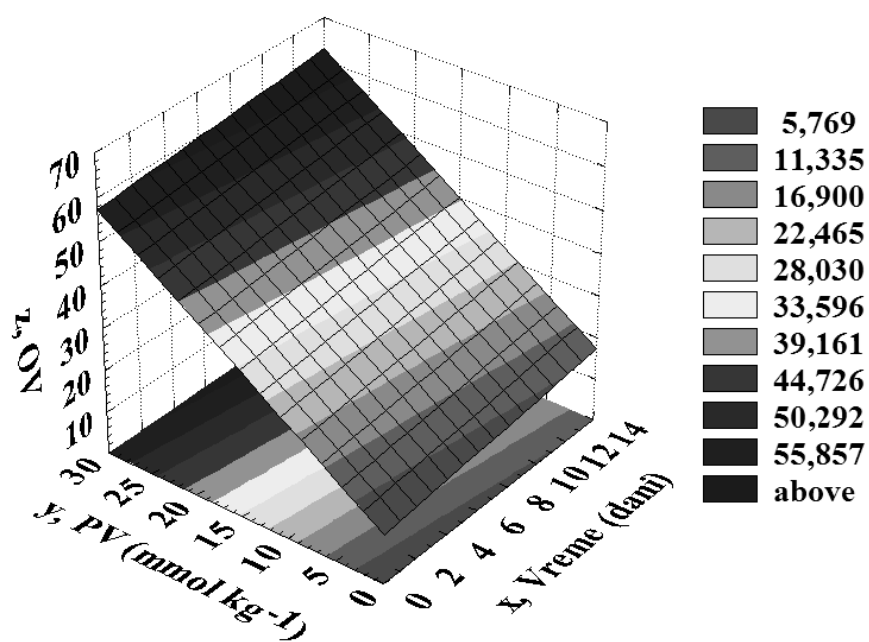
### IV.3. Oksidativna stabilnost ulja suncokreta visokooleinskog tipa

Dosadašnja istraživanja su uglavnom bazirana na ispitivanjima oksidativne stabilnosti ulja, najčešće sa visokim sadržajem polinezasićenih masnih kiselina, u prisustvu prirodnih ili sintetičkih antioksidanasa (Abdelazim i sar., 2013), na ispitivanjima oksidativne stabilnosti pri višim temperaturama, 100-150°C (Roman i sar., 2013), odnosno pri uslovima prženja hrane (Aladedunye i Przybylski, 2013), kao i na ispitivanjima oksidativne stabilnosti raznih vrsta ulja, uključujući i ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline, i to uglavnom maslinovog (Žanetić i sar., 2013; Prescha i sar., 2014).

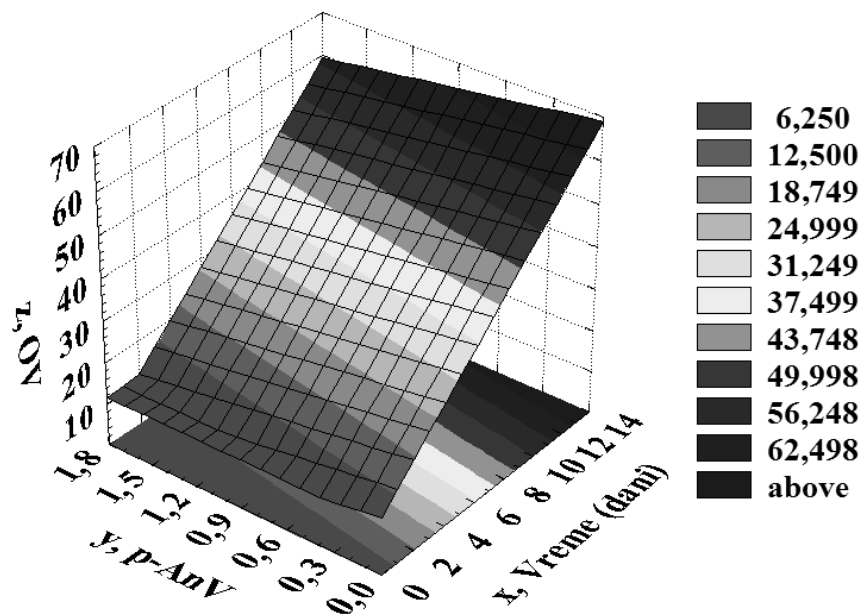
#### IV.3.1. Promene oksidativne vrednosti i stepena konjugacije

Imajući u vidu navedene razloge, cilj prikaza ovog dela rezultata je da se na bazi promena sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije pri povišenoj temperaturi u periodu do 14 dana, sagleda oksidativna stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa. Radi poređenja, paralelno su pri istim uslovima ispitane oksidativne karakteristike ulja linolnog tipa, i to hladno presovanog i rafinisanog. Promene sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije praćene su određivanjem peroksidnog i anisidinskog broja, kao i određivanjem specifičnih apsorbancija ulja (sadržaja konjugovanih diena i konjugovanih triena), a oksidativna vrednost i stepen konjugacije su dobijeni računski.

Na slikama IV.2, IV.3 i IV.4 prikazane su linearne 3D zavisnosti oksidativne vrednosti (OV, na z-osi) hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa (HPUS-VO) od vrednosti peroksidnog (PV, na y-osi) i anisidinskog broja ( $p$ -AnV, na y-osi), odnosno od sadržaja nastalih primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, u periodu do 14 dana (na x-osi) pri temperaturi  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ .

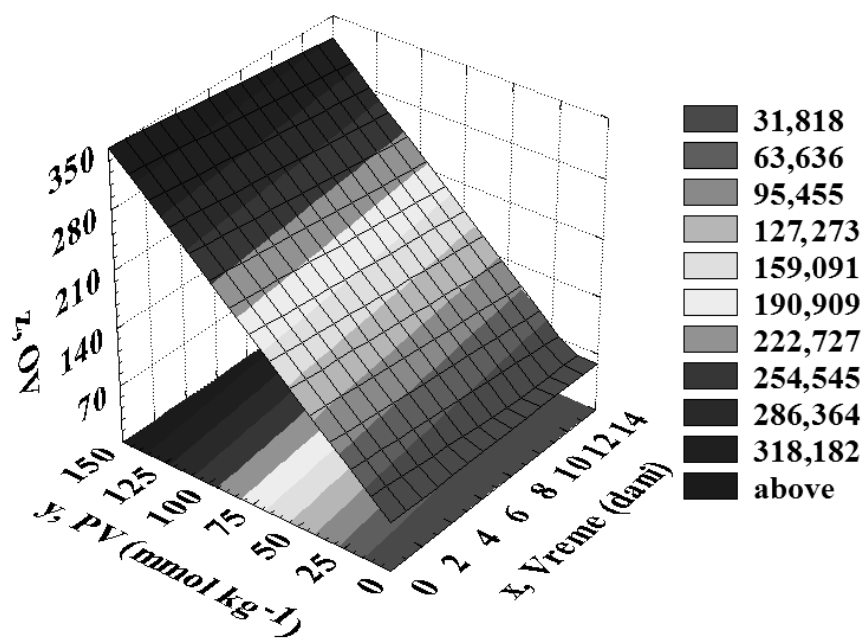


a)

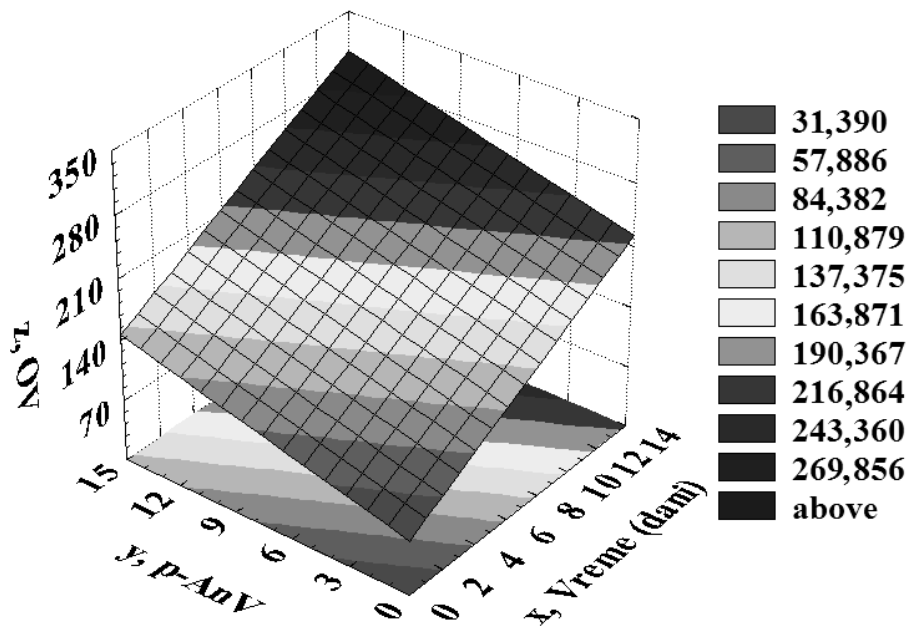


b)

**Slika IV.2.** Linearne 3D zavisnosti ( $z=ax+by+c$ ) oksidativne vrednosti hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa (HPUS-VO) od: a) vrednosti peroksidnog broja i vremena i b) vrednosti anisidinskog broja i vremena

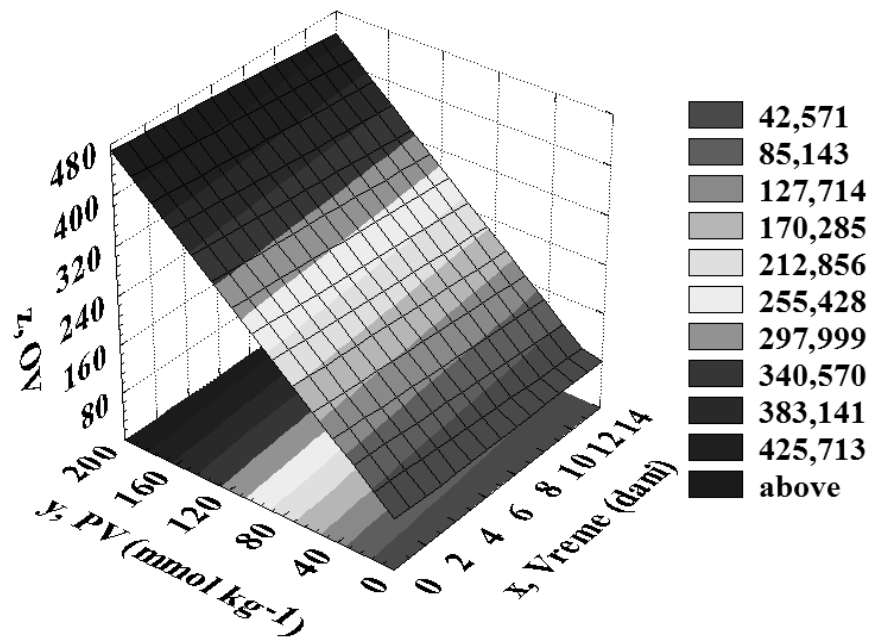


a)

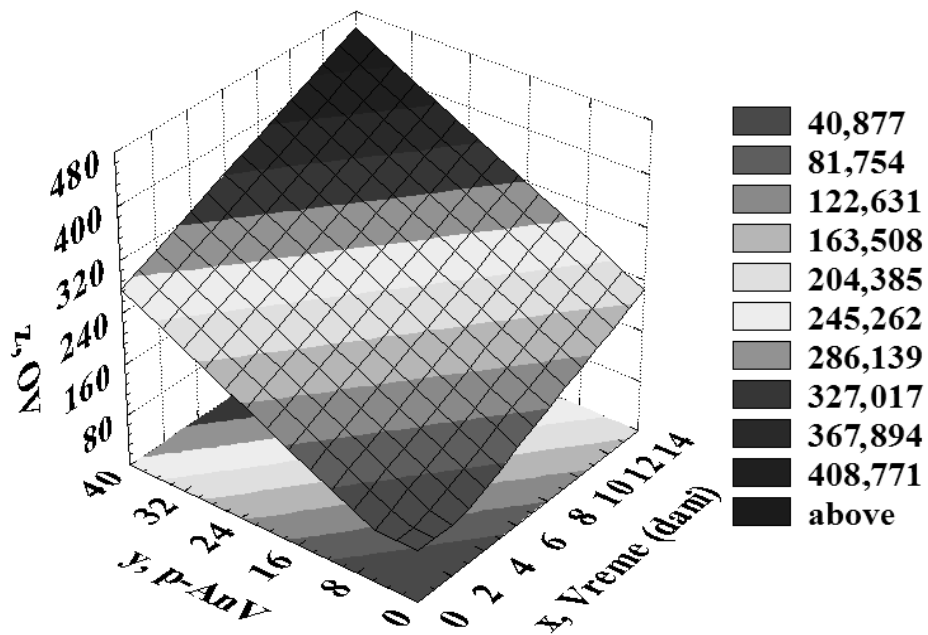


b)

**Slika IV.3.** Linearne 3D zavisnosti ( $z=ax+by+c$ ) oksidativne vrednosti hladno presovanog ulja suncokreta linolnog tipa (HPUS-L) od: a) vrednosti peroksidnog broja i vremena i b) vrednosti anisidinskog broja i vremena



a)



b)

Slika IV.4. Linearne 3D zavisnosti ( $z=ax+by+c$ ) oksidativne vrednosti rafinisanog ulja suncokreta linolnog tipa (RUS-L) od: a) vrednosti peroksidnog broja i vremena i b) vrednosti anisidinskog broja i vremena





U tabeli IV.5 date su vrednosti koeficijenata  $a$ ,  $b$  i  $c$  u jednačinama linearnih 3D zavisnosti ( $z=ax+by+c$ ) oksidativne vrednosti (OV) od vrednosti peroksidnog (PV), odnosno anisidinskog broja ( $p$ -AnV) različitih ulja suncokreta, u periodu do 14 dana pri temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$ .

**Tabela IV.5.** Vrednosti koeficijenata  $a$ ,  $b$  i  $c$  u jednačinama linearnih 3D zavisnosti oksidativne vrednosti ulja suncokreta od: a) peroksidnog broja i vremena i b) anisidinskog broja i vremena

	Koeficijent	HPUS-VO	HPUS-L	RUS-L
a)	$a$	0,470	-2,380	-2,224
	$b$	1,821	2,349	2,311
	$c$	0,204	-0,875	6,016
	$R^2$	0,999	0,999	0,999
b)	$a$	4,740	13,652	15,280
	$b$	-6,387	6,689	6,888
	$c$	2,392	4,894	-39,781
	$R^2$	0,9970	0,9990	0,9900

$z$  - oksidativna vrednost (OV)

$x$  - vreme (dani)

$y$  - peroksidni broj (PV),  $\text{mmol kg}^{-1}$ , odnosno anisidinski broj ( $p$ -AnV)

Kod uzorka HPUS-VO u periodu do 14 dana došlo je do porasta peroksidnog broja od polaznih  $1,95 \text{ mmol kg}^{-1}$  do  $28,67 \text{ mmol kg}^{-1}$ , nakon 14 dana, što je povećanje 14,7 puta. U uzorcima HPUS-L i RUS-L u istom periodu i pri istim uslovima, vrednosti peroksidnog broja porasle su, redom od polaznih  $3,64 \text{ mmol kg}^{-1}$  do  $137,51 \text{ mmol kg}^{-1}$  (povećanje 37,8 puta), odnosno od  $0,15 \text{ mmol kg}^{-1}$  do  $199,28 \text{ mmol kg}^{-1}$  (povećanje više od 1000 puta). Kod uzorka RUS-L, pored toga što se radi o ulju suncokreta linolnog tipa u kome udeo linolne kiseline (C18:2) iznosi 62,95%, ekstremno povećanje peroksidnog broja pri povišenoj temperaturi ( $63\pm 2^\circ\text{C}$ ), može se objasniti činjenicom da je kod rafiniranih ulja suncokreta neposredno nakon proizvodnje (rafinacije) vrednost peroksidnog broja 0 ili najviše 0,20 (Hopia, 1993; Romanić i sar., 2009; Poiana, 2012; Bachari-Saleh i sar., 2013). Iz prethodnih razmatranja proizilazi da pri povećanju peroksidnog broja za svakih  $10 \text{ mmol kg}^{-1}$  kod rafiniranog ulja suncokreta linolnog tipa, kod hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa taj porast je samo za  $0,1 \text{ mmol kg}^{-1}$ , a kod hladno presovanog ulja suncokreta linolnog tipa za  $0,3 \text{ mmol kg}^{-1}$ . Smith i sar. (2007) su utvrdili da je vrednost peroksidnog broja nakon 5 dana pri temperaturi  $55^\circ\text{C}$ , kod visokooleinskog ulja suncokreta oko  $13 \text{ meq kg}^{-1}$ , tj.  $6,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ .



Promene anisidinskog broja ( $p$ -AnV) pri temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$  u periodu do 14 dana bile su, isto tako, najmanje izražene kod uzorka HPUS-VO i porasle su sa vrednosti 0 do vrednosti 1,67. Kod uzoraka ulja suncokreta linolnog tipa, ove promene su bile 8,3 (HPUS-L), odnosno 22,9 (RUS-L) puta veće u odnosu na uzorak HPUS-VO. Treba istaći da neposredno nakon proizvodnje, hladno presovana ulja ukoliko su dobijena od kvalitetnog semena suncokreta ne sadrže „nagomilane” sekundarne produkte oksidacije, a vrednosti anisidinskog broja su 0 (Hopia, 1993; De Leonardis, 2003; Romanić i sar., 2009; Bachari-Saleh i sar., 2013, Sadoudi i sar., 2014).

Sa slika IV.2, IV.3 i IV.4 i iz tabele IV.5 se može zaključiti da je došlo do izraženog povećanja oksidativne vrednosti, sa veoma visokim vrednostima koeficijenta determinacije kod uzoraka ulja suncokreta linolnog tipa HPUS-L ( $R^2>0,9$ ) i RUS-L ( $R^2>0,9$ ), dok su ove promene, i u ovom slučaju daleko manje izražene kod uzorka HPUS-VO ( $R^2>0,9$ ). Dobijeni rezultati su u skladu sa ispitivanjima Przybylski i Michael Eskin (2006), koji su utvrdili da se linolna kiselina oko 40 puta „brže” oksiduje od oleinske.

Pored toga, uočeno je da su promene oksidativne vrednosti pri temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$  u periodu do 14 dana bile najmanje izražene kod uzorka HPUS-VO. Oksidativna vrednost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa je od početne vrednosti 3,97 dostigla 58,68 nakon 14 dana pri povišenoj temperaturi. Kod uzoraka ulja suncokreta linolnog tipa ove promene su se kretale od 7,34 do 288,92 (HPUS-L), odnosno od 4,02 do 436,86 (RUS-L). U periodu do 14 dana, pri temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$  promene oksidativne vrednosti su u skladu sa promenama peroksidnog i anisidinskog broja. Kod uzorka HPUS-VO oksidativna vrednost se, u odnosu na početne vrednosti povećala približno 14,8 puta, kod uzorka HPUS-L, 72,8 puta, a kod uzorka RUS-L za više od 100 puta ( $R^2>0,9$ ).

Dobijeni rezultati ukazuju na znatno bolju oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa u odnosu na ulja linolnog tipa, hladno presovano i rafinisano. Kamal-Eldin (2006), na osnovu rezultata ispitivanja oksidativne stabilnosti ulja sa modifikovanim sastavom masnih kiselina pri temperaturi  $60^\circ\text{C}$ , navodi da visokooleinska ulja ploda arašida (kikirikija), semena suncokreta, kukurznih klica i semena uljane repice, imaju znatno bolju oksidativnu stabilnost u odnosu na „originalna” ulja nepromenjenog sastava masnih kiselina. Merrill i sar. (2008) su, takođe, utvrdili da visokooleinsko suncokretovo ulje, pri temperaturi  $110^\circ\text{C}$  ima oko tri puta veću oksidativnu stabilnost od suncokretovog ulja „standardnog” linolnog tipa.

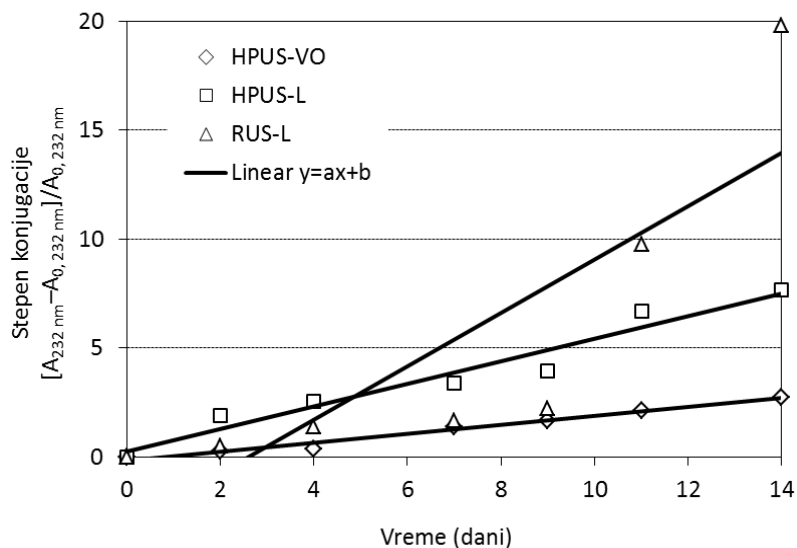
U hladno presovanom ulju suncokreta visokooleinskog (HPUS-VO) i linolnog tipa (HPUS-L), kao i u rafinisanom ulju suncokreta linolnog tipa (RUS-L), praćene su i promene sadržaja konjugovanih diena i konjugovanih triena, merenjem specifičnih apsorbanacija rastvora ulja na talasnim dužinama 232 i 270 nm. Na osnovu dobijenih rezultata izračunat je stepen konjugacije ulja.

Na slici IV.5, grafički su prikazane promene sadržaja konjugovanih diena i triena, odnosno promene stepena konjugacije ulja suncokreta, u periodu do 14 dana pri temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$ , u odsustvu svetlosti.

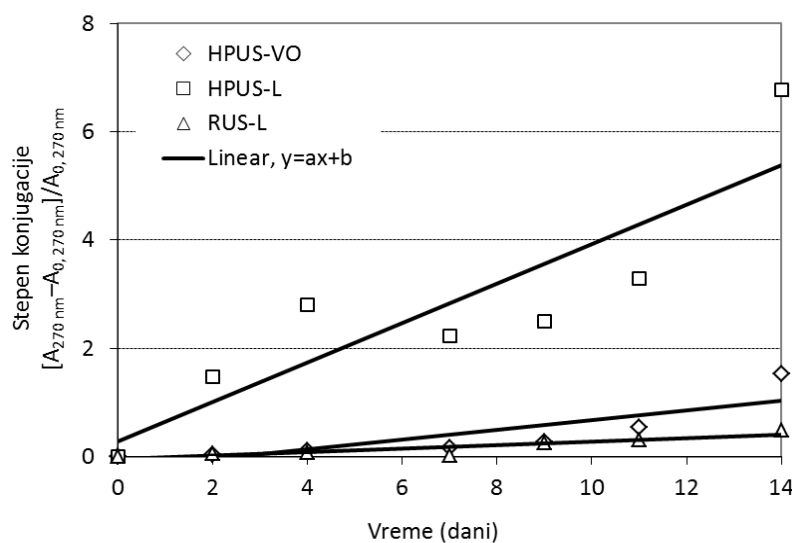
Nastajanje konjugovanih diena je najmanje izraženo kod uzorka HPUS-VO, sa stepenom konjugacije 2,73 ( $R^2>0,9$ ), umerenog je intenziteta kod uzorka HPUS-L sa stepenom konjugacije 7,66 ( $R^2>0,9$ ), dok je najintenzivnije kod uzorka RUS-L - stepen konjugacije 19,82 ( $R^2>0,7$ ). Na osnovu sadržaja konjugovanih diena, Smith i sar. (2007) su utvrdili da je visokooleinsko suncokretovo ulje veoma stabilno tokom prženja pri temperaturi  $185^\circ\text{C}$ , u trajanju do 24 sata.



Dakle, i promene stepena konjugacije na temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$ , u odsustvu svetlosti ukazuju da je visokooleinsko ulje (HPUS-VO), značajno stabilnije od ulja linolnog tipa (HPUS-L i RUS-L).



a)



b)

**Slika IV.5.** Linearne zavisnosti stepena konjugacije ulja suncokreta od vremena: a) konjugovani dieni i b) konjugovani trieneni

Sa slike IV.5 se može zaključiti da kod svih uzoraka tokom 14 dana dolazi do porasta sadržaja konjugovanih diena, kao primarnih produkata oksidacije i porasta sadržaja konjugovanih trienena, kao sekundarnih produkata oksidacije. Promene su predstavljene



linearnim zavisnostima ( $y=ax+b$ ) sa veoma visokim ( $R^2>0,9$ ), odnosno visokim vrednostima ( $R^2>0,7$ ) koeficijenata determinacije. Vrednosti koeficijenata  $a$  i  $b$  u jednačinama linearnih zavisnosti stepena konjugacije ulja u periodu do 14 dana pri temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$ , date su u tabeli IV.6.

**Tabela IV.6.** Vrednosti koeficijenata  $a$  i  $b$  u jednačinama linearnih zavisnosti ( $y=ax+b$ ) stepena konjugacije ulja suncokreta od vremena: a) konjugovani dani i b) konjugovani trieni

	Koeficijent	HPUS-VO	HPUS-L	RUS-L
a)	$a$	0,205	0,520	1,226
	$b$	0,168	0,246	-3,189
	$R^2$	0,980	0,949	0,713
b)	$a$	0,090	0,365	0,033
	$b$	0,231	0,273	0,052
	$R^2$	0,7068	0,7733	0,8053

$y$  - stepen konjugacije u konjugovane diene  $[A_{232\text{ nm}}-A_{0, 232\text{ nm}}]/A_{0, 232\text{ nm}}$ , odnosno u konjugovane triene  $[A_{270\text{ nm}}-A_{0, 270\text{ nm}}]/A_{0, 270\text{ nm}}$   
 $x$  - vreme (dani)

Povećanje sadržaja konjugovanih triena je kod svih uzoraka znatno manje izraženo u odnosu na konjugovane diene. Kod uzorka HPUS-VO u slučaju konjugovanih triena stepen konjugacije iznosi svega 1,53. Konjugovani trieni, slično konjugovanim dienima, umerenim intenzitetom nastaju kod uzorka HPUS-L - stepen konjugacije 6,78 ( $R^2>0,7$ ). Prema dobijenim rezultatima, nastajanje konjugovanih triena je najmanje izraženo kod uzorka RUS-L - stepen konjugacije 0,49 ( $R^2>0,8$ ). To se može objasniti činjenicom da se radi o rafinisanom ulju suncokreta za koje je karakteristično da su, već u „svežem” ulju, neposredno nakon proizvodnje (rafinacije) prisutni sekundarni produkti oksidacije u 15-20 puta većoj količini u odnosu na hladno presovana ulja (Romanić i Dimić, 2006; Romanić i sar., 2009; Ramadan, 2013).

### IV.3.2. Hemometrijska analiza oksidativne stabilnosti

Linearna i polinomska regresiona analiza, primenjene su kako bi se detaljno ispitala oksidativna stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa (HPUS-VO) na povišenoj temperaturi ( $63\pm 2^\circ\text{C}$ ). Tokom vremena, praćene su promene peroksidnog i anisidinskog broja ulja, promene oksidativne vrednosti, promene specifičnih apsorbancija (sadržaja konjugovanih diena i konjugovanih triena), kao i promene odnosa specifičnih apsorbancija (odnosa dani/trieni). Radi poređenja, paralelno su na istoj temperaturi ispitana i ulja linolnog tipa, hladno presovano (HPUS-L) i rafinisano ulje (RUS-L).

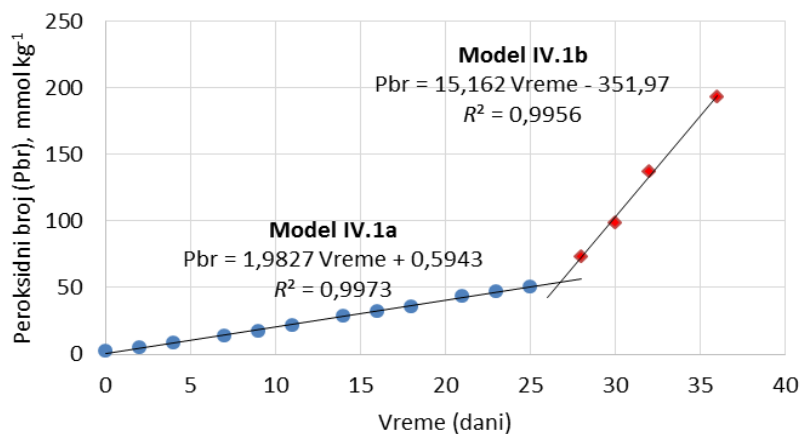
U tabeli IV.7 date su vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzorka HPUS-VO u zavisnosti od vremena.

**Tabela IV.7.** Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzorka HPUS-VO zavisnosti od vremena

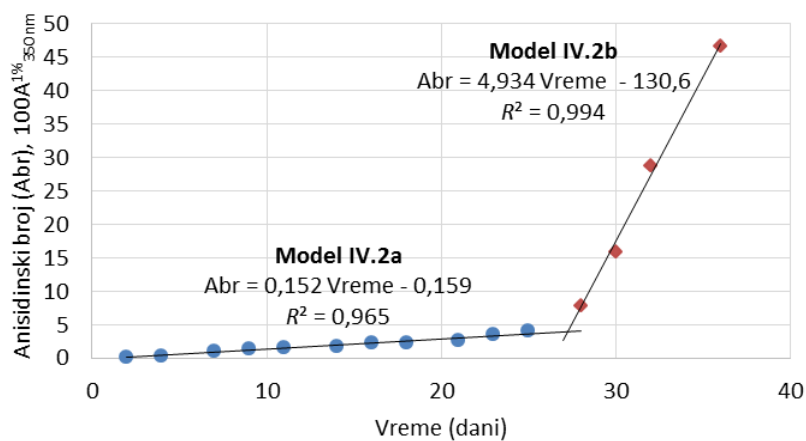
Vreme (dani)	Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr), 100A <sup>1%</sup> <sub>350 nm</sub>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dani A <sup>1%</sup> <sub>232 nm</sub>	Konjugovani trieni A <sup>1%</sup> <sub>270 nm</sub>	Odnos dani/trieni A <sup>1%</sup> <sub>232 nm</sub> /A <sup>1%</sup> <sub>270 nm</sub>
0	1,99	0,00	3,97	1,94	0,10	19,37
2	5,18	0,12	10,48	2,41	0,10	23,37
4	8,65	0,41	17,71	2,61	0,11	23,84
7	13,32	1,11	27,75	4,54	0,12	23,84
9	17,35	1,41	36,11	5,12	0,13	23,84
11	21,50	1,58	44,57	6,02	0,15	23,84
14	28,51	1,67	58,68	7,23	0,25	23,84
16	31,72	2,22	65,66	9,11	0,26	35,03
18	35,83	2,33	73,99	10,72	0,27	39,72
21	43,55	2,72	89,81	13,09	0,33	39,67
23	46,50	3,47	96,47	13,66	0,52	26,27
25	50,44	4,01	104,88	14,21	0,54	26,15
28	73,51	7,86	154,88	16,61	0,56	29,49
30	98,86	15,94	213,65	18,80	0,81	23,30
32	137,40	28,78	303,58	23,58	1,21	19,49
36	192,79	46,61	432,18	28,66	2,32	12,34

Za hladno presovano ulje semena suncokreta visokooleinskog tipa dobijene su zavisnosti i definisani matematički modeli prikazani na slikama IV.6 i IV.7. Promene navedenih pokazatelja oksidativne stabilnosti tokom vremena predstavljene su linearnim, odnosno polinomskim (kvadratnim) zavisnostima. Ove zavisnosti su dobijene korišćenjem podataka prikazanih u tabeli IV.7. Za ulja linolnog tipa na osnovu podataka prikazanih u prilogu (tabele VII.1 i VII.4) dobijene su zavisnosti i definisani matematički modeli predstavljeni na slikama VII.1 i VII.6.

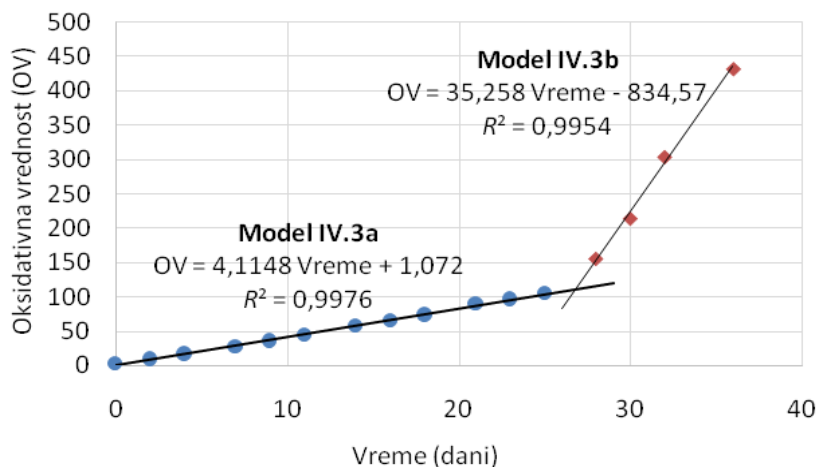
Uticaj povišene temperature ( $63 \pm 2^\circ\text{C}$ ) na promene peroksidnog i anisidinskog broja, oksidativne vrednosti i sadržaja konjugovanih triena ulja suncokreta visokooleinskog tipa (uzorak HPUS-VO) u zavisnosti od vremena se, u periodu do 36 dana, ne može opisati jednom matematičkom zavisnosti. Kod ovog ulja, u periodu između 25 i 28 dana menja se utvrđeni trend promena oksidativne stabilnosti sagledanih na osnovu promena peroksidnog i anisidinskog broja, odnosno promena oksidativne vrednosti i sadržaja konjugovanih triena. Zbog visokog procentualnog udela oleinske kiseline oksidativne promene su daleko manjeg intenziteta, a stvaranje primarnih i sekundarnih produkata oksidacije je veoma sporo. Nakon 25 dana intenziviraju se oksidativne promene, usled „nagomilavanja” kako primarnih, tako i sekundarnih produkata oksidacije. Kod ulja linolnog tipa, slične promene nastupaju već između 7 i 9 dana. Ovo praktično potvrđuje ranije iznete podatke da ulje suncokreta visokooleinskog tipa ima 3 - 3,5 puta veću oksidativnu stabilnost u odnosu na ulje suncokreta linolnog tipa.



a)

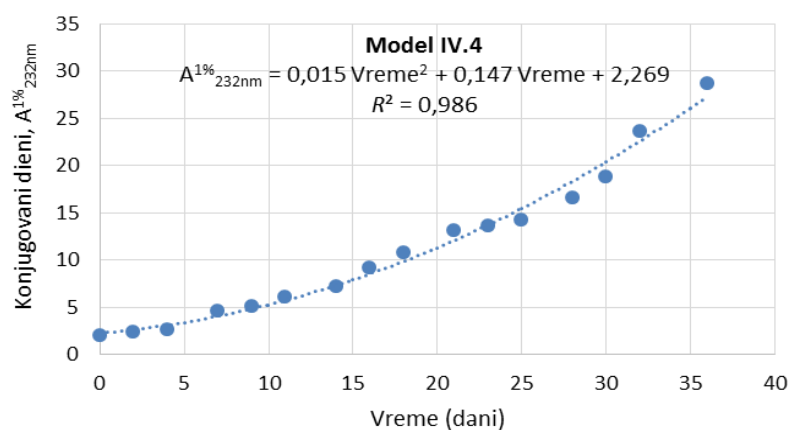


b)

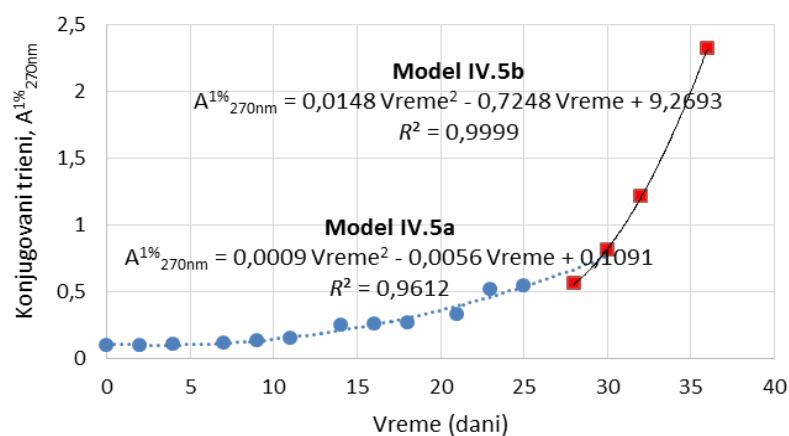


c)

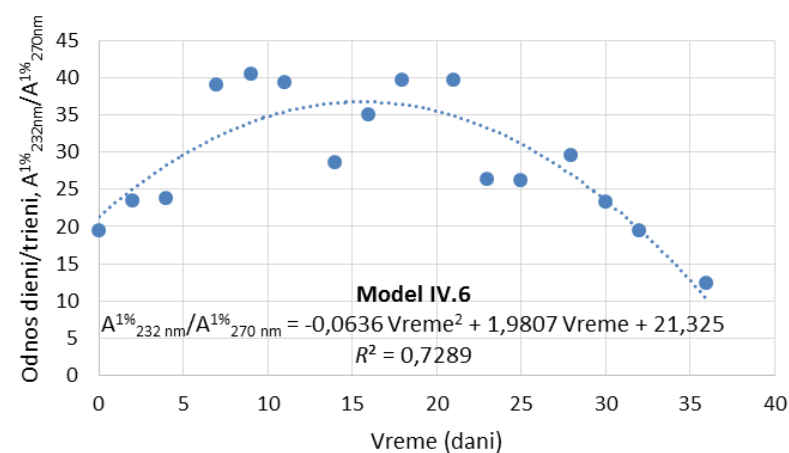
**Slika IV.6.** Promene vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti: a) Pbr, b) Abr i c) OV uzorka HPUS-VO tokom vremena



a)



b)



c)

**Slika IV.7.** Promene vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti: a)  $A^{1\%}_{232\text{nm}}$ , b)  $A^{1\%}_{270\text{nm}}$  i c)  $A^{1\%}_{232\text{nm}}/A^{1\%}_{270\text{nm}}$  uzorka HPUS-VO tokom vremena



Za predviđanje oksidativne stabilnosti ulja visokooleinskog tipa, na osnovu vrednosti peroksidnog i anisidinskog broja, odnosno oksidativne vrednosti i sadržaja konjugovanih trienaa, u periodu do 25 dana koristi se prvi, a od 25 dana, drugi deo matematičkih zavisnosti IV.1a, IV.1b, IV.2a, IV.2b, IV.3a, IV.3b, IV.5a i IV.5b (slike IV.6 i IV.7b).

Kvalitet dobijenih korelacija je procenjen na osnovu koeficijenta korelacije ( $R$ ), koeficijenta determinacije ( $R^2$ ), Fišerove ( $F$ ) vrednosti i na osnovu parametara unakrsne validacije ( $R^2_{adj}$ ,  $R^2_{CV}$ ,  $CV\%$ ,  $PRESS$ ,  $TSS$  i  $PRESS/TSS$ ), tabela IV.8.

**Tabela IV.8.** Parametri statističkog kvaliteta matematičkih modela prikazanih na slikama IV.6 i IV.7

Model	$R$	$R^2$	$F$	$R^2_{adj}$	$R^2_{CV}$	$CV\%$	$PRESS$	$TSS$	$PRESS/TSS$
IV.1a	0,9986	0,9973	3687,51	0,9970	0,9959	3,56	12,28	3023,41	0,0041
IV.1b	0,9978	0,9956	449,47	0,9934	0,9862	3,37	111,51	8082,13	0,0138
IV.2a	0,9825	0,9654	251,16	0,9616	0,9458	12,24	0,77	14,28	0,0542
IV.2b	0,9972	0,9945	364,19	0,9918	0,9829	6,17	14,64	856,98	0,0171
IV.3a	0,9988	0,9976	4164,89	0,9974	0,9963	3,36	47,74	13017,52	0,0037
IV.3b	0,9977	0,9954	435,29	0,9931	0,9857	3,62	622,97	43710,41	0,0143
IV.4	0,9931	0,9862	463,12	0,9862	0,9752	8,92	23,07	929,09	0,02
IV.5a	0,9804	0,9612	111,41	0,9525	0,9359	14,18	0,02	0,27	0,0641
IV.5b	0,9999	0,9999	5088,96	0,9997	0,9875	1,09	0,02	10,81	0,0125
IV.6	0,8538	0,7289	17,48	0,6872	0,6274	16,99	436,55	1171,53	0,37

Na osnovu parametara validacije jedino nije prihvatljiv linearni model VII.6 (prilog, slika VII.1) koji opisuje promene odnosa  $A^{1\%}_{232\text{ nm}}/A^{1\%}_{270\text{ nm}}$  uzorka HPUS-L tokom vremena (prilog, tabela VII.2). Odnos  $A^{1\%}_{232\text{ nm}}/A^{1\%}_{270\text{ nm}}$  se dobija operacijom deljenja vrednosti specifičnih apsorbanacija pri talasnoj dužini 232 nm i 270 nm. Kod uzorka HPUS-L promene vrednosti  $A^{1\%}_{232\text{ nm}}$  predstavljene su linearnim, a promene vrednosti  $A^{1\%}_{270\text{ nm}}$  kvadratnim modelom, zbog čega vrednosti odnosa  $A^{1\%}_{232\text{ nm}}/A^{1\%}_{270\text{ nm}}$  u periodu nakon 9 dana značajno odstupaju od utvrđene linearne zavisnosti, što sam model čini neprihvatljivim. Kod ulja linolnog tipa (uzorci HPUS-L i RUS-L), parametri validacije pojedinih matematičkih modela pomoću kojih su opisane zavisnosti peroksidnog i anisidinskog broja od specifičnih apsorbanacija pri talasnoj dužini 232 nm i 270 nm, odnosno sadržaja konjugovanih diena i trienaa, ukazuju na „lošiji” kvalitet modela (prilog, tabele VII.3 i VII.6).

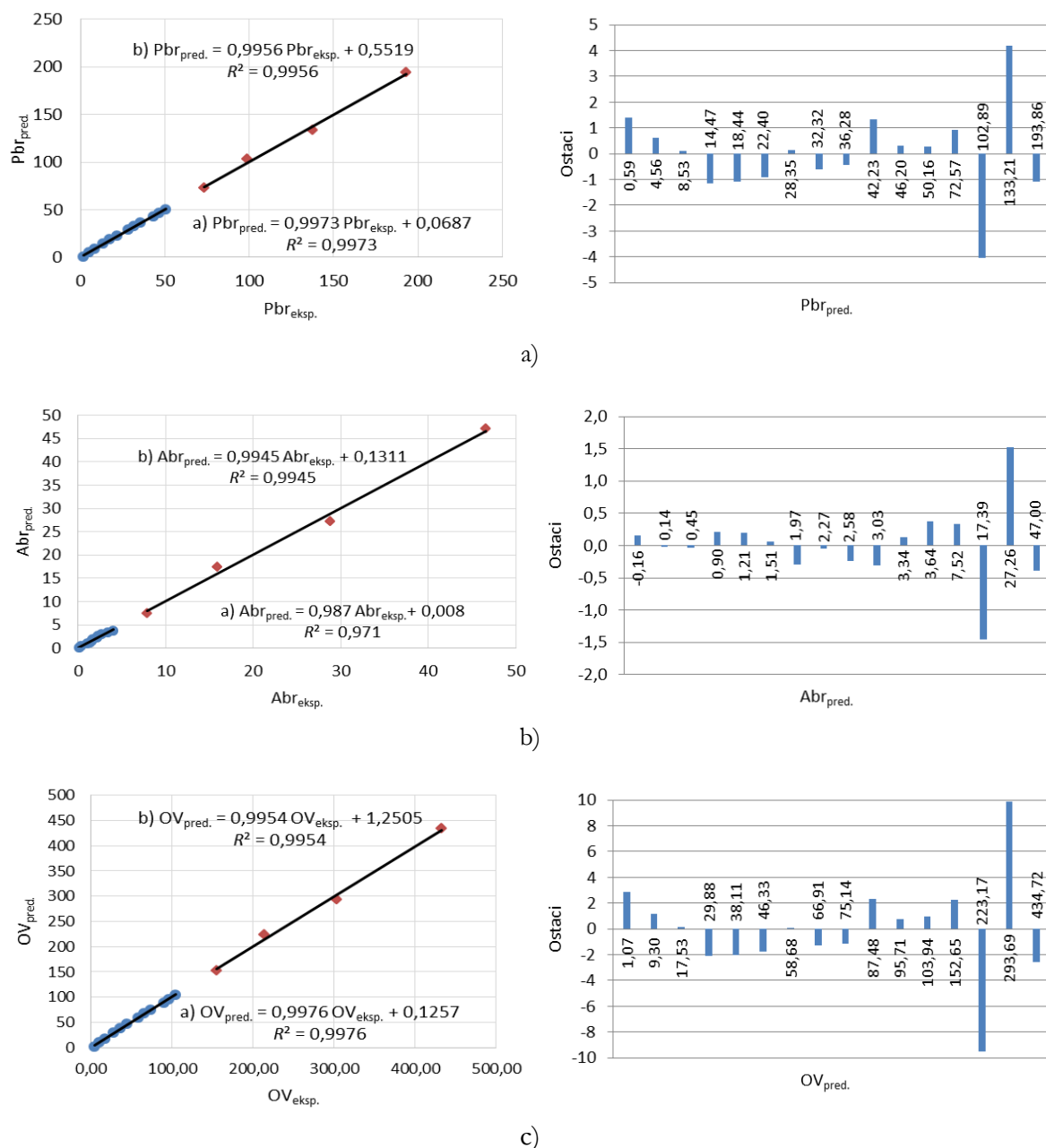
Nakon definisanja linearnih i kvadratnih matematičkih zavisnosti između ispitivanih pokazatelja oksidativne stabilnosti ulja od vremena, ispitana je prediktivna sposobnost dobijenih modela, poređenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti ( $Pbr_{eksp.}$ ,  $Abr_{eksp.}$ ,  $OV_{eksp.}$ ,



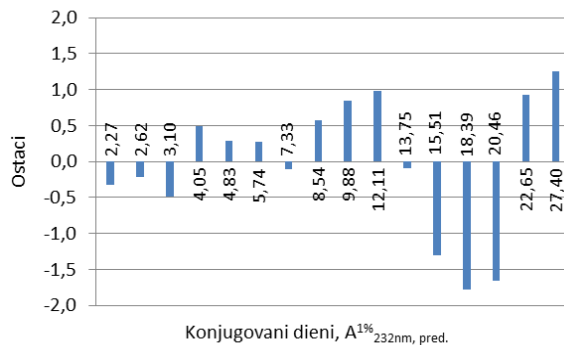
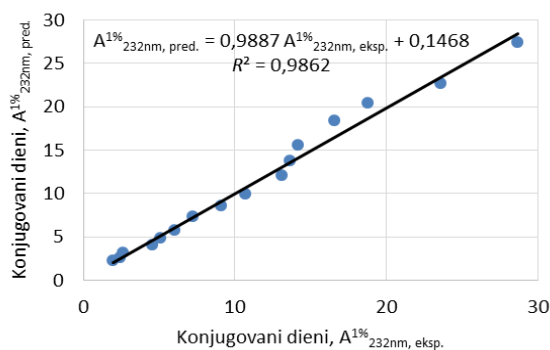


$A^{1\%}_{232\text{ nm, eksp.}}$ ,  $A^{1\%}_{270\text{ nm, eksp.}}$  i  $A^{1\%}_{232\text{ nm}}/A^{1\%}_{270\text{ nm, eksp.}}$ ) i vrednosti dobijenih pomoću postavljenih matematičkih modela ( $Pbr_{\text{pred.}}$ ,  $Abr_{\text{pred.}}$ ,  $OV_{\text{pred.}}$ ,  $A^{1\%}_{232\text{ nm, pred.}}$ ,  $A^{1\%}_{270\text{ nm, pred.}}$  i  $A^{1\%}_{232\text{ nm}}/A^{1\%}_{270\text{ nm, pred.}}$ ), slike IV.8 i IV.9.

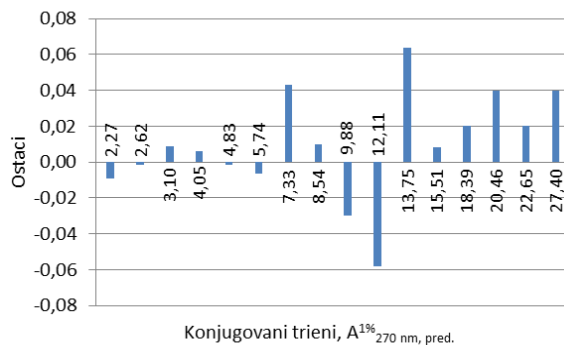
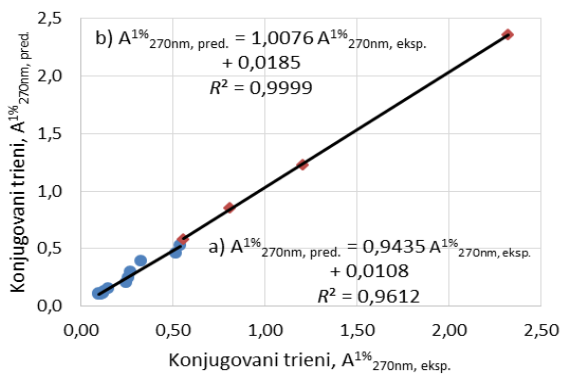
Ispitana je i distribucija razlika između eksperimentalno dobijenih i predviđenih vrednosti - „ostataka” u funkciji predviđenih vrednosti dobijenih pomoću postavljenih matematičkih modela, slike IV.8 i IV.9.



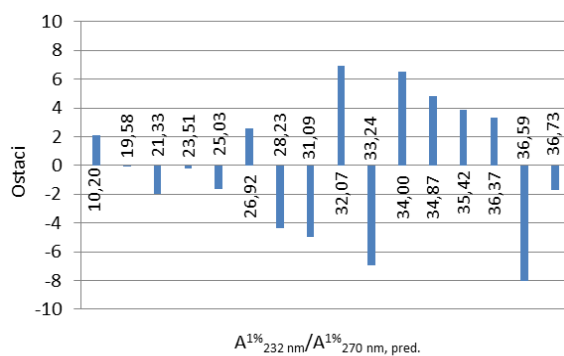
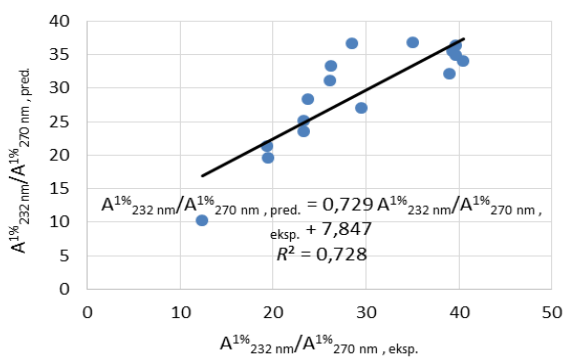
**Slika IV.8.** Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti parametara oksidativne stabilnosti ulja računatih po modelima: a) IV.1a i IV.1b; b) IV.2a i IV.2b i c) IV.3a i IV.3b



a)



b)



c)

**Slika IV.9.** Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti parametara oksidativne stabilnosti ulja računatih po modelima: a) IV.4; b) IV.5a i IV.5b i c) IV.6

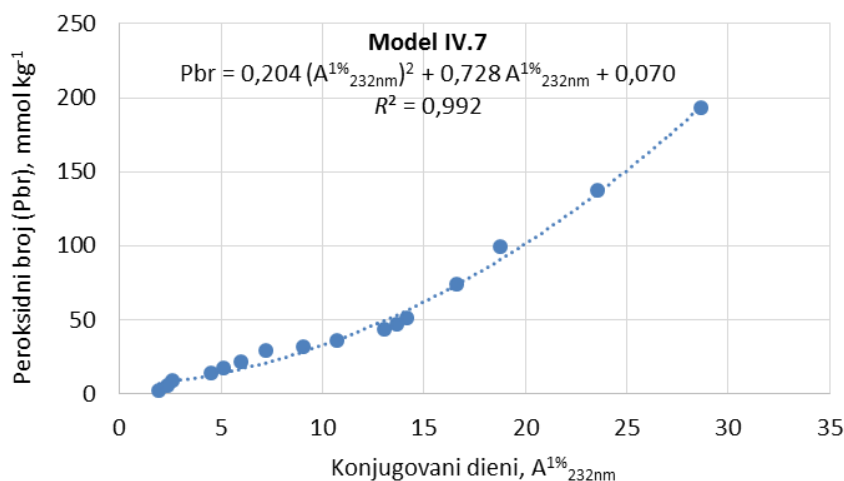
Na osnovu dobijenih korelacija očigledno je da između eksperimentalnih i predviđenih (modelovanih) vrednosti ispitivanih pokazatelja postoji dobro linearno slaganje. U prilog tome



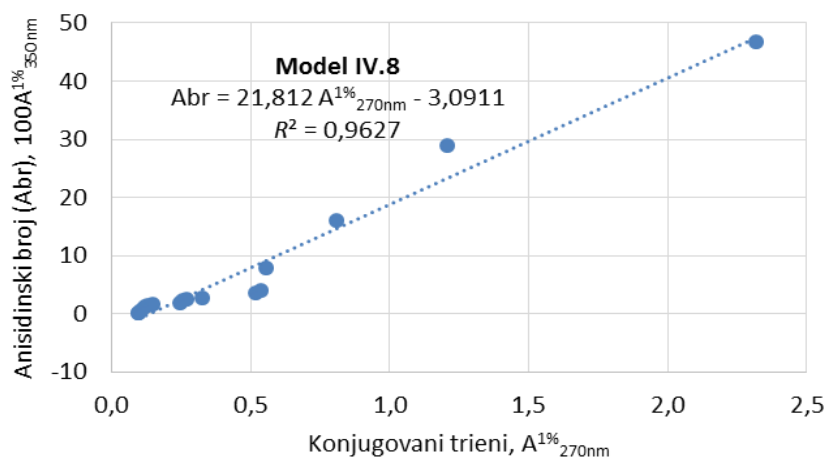
govore visoke vrednosti koeficijenta korelacije, nagibi linearnih zavisnosti koji teže jedinici i odsecci koji teže nuli. Raspodela ostataka oko  $y=0$  ose ukazuje na nasumičnost predviđenih (modelovanih) vrednosti ispitivanih pokazatelja, a nasumičnost na nepostojanje statističke greške u modelu.

Modelovane zavisnosti pružaju mogućnost predviđanja oksidativne stabilnosti ulja, odnosno peroksidnog broja, anisidinskog broja, oksidativne vrednosti, sadržaja konjugovanih diena, sadržaja konjugovanih triena i odnosa dieni/trieni, u zavisnosti od vremena koje ulje „provede” na povišenoj temperaturi ( $63 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Kod svih ulja (HPUS-VO, HPUS-L i RUS-L) definisane su linearne i kvadratne matematičke zavisnosti između peroksidnog broja i sadržaja konjugovanih diena, kao i između anisidinskog broja i sadržaja konjugovanih triena ulja (slika IV.10 i slike VII.4 i VII.9 u Prilogu).



a)



b)

**Slika IV.10.** Zavisnosti između: a) peroksidnog broja i sadržaja konjugovanih diena i b) anisidinskog broja i sadržaja konjugovanih triena uzorka ulja HPUS-VO



Kvalitet dobijenih korelacija je procenjen na osnovu parametara statističkog kvaliteta matematičkih modela, tabela IV.9.

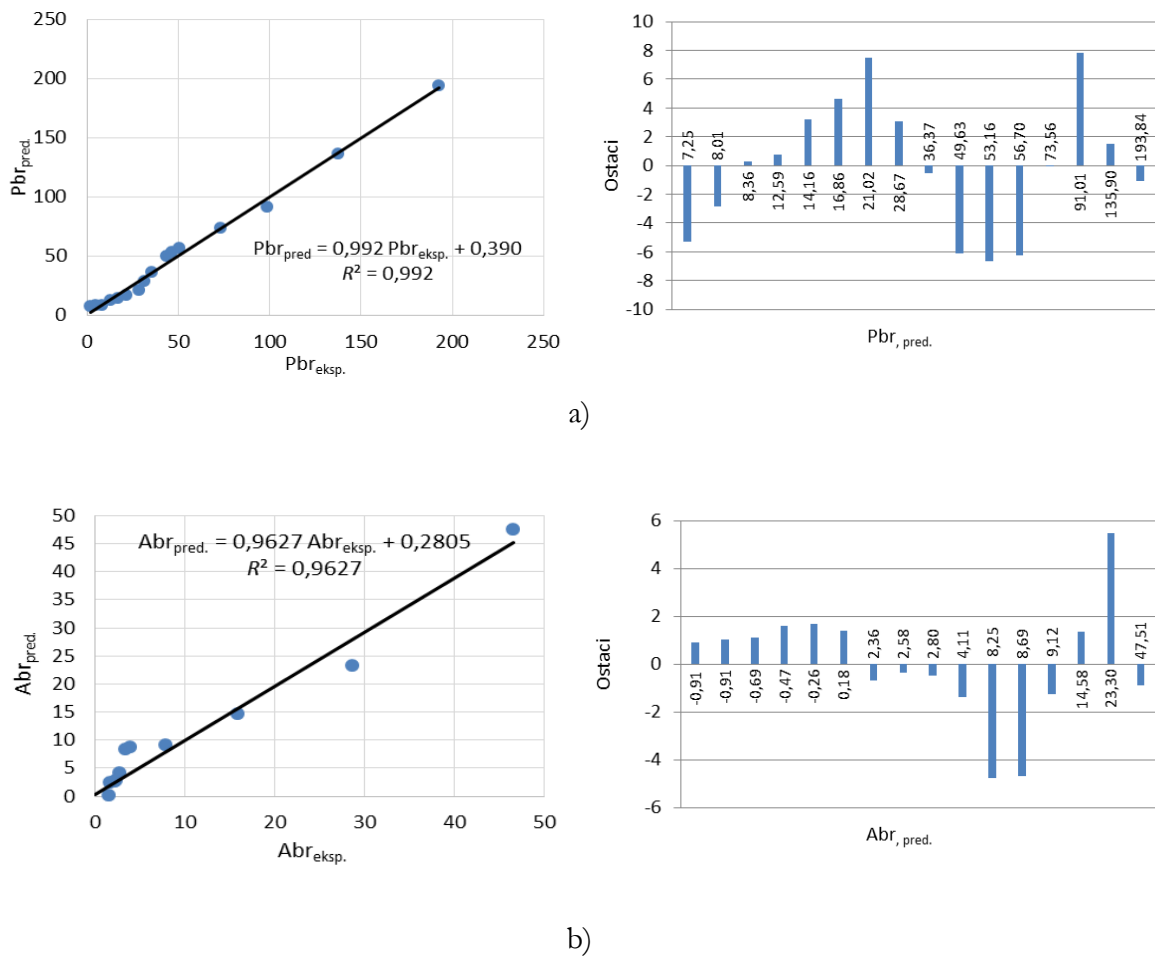
**Tabela IV.9.** Parametri statističkog kvaliteta matematičkih modela prikazanih na slici IV.10

Model	$R$	$R^2$	$F$	$R^2_{adj}$	$R^2_{CV}$	$CV\%$	$PRESS$	$TSS$	$PRESS/TSS$
IV.7	0,9961	0,9923	833,85	0,991	0,9890	9,82	452,62	41262,74	0,01
IV.8	0,9812	0,9627	361,03	0,9600	0,9491	34,13	125,60	2467,61	0,05

Utvrđeni kvadratni model zavisnosti peroksidnog broja od sadržaja konjugovanih diena (IV.7) i linerani matematički model zavisnosti anisidinskog broja od sadržaja konjugovanih triena (IV.8), kod ulja visokooleinskog tipa (uzorak HPUS-VO), imaju visoku statističku validnost. Ovi modeli se u potpunosti mogu primeniti za predviđanje vrednosti peroksidnog i anisidinskog broja na osnovu sadržaja konjugovanih diena, odnosno konjugovanih triena, kod ulja visokooleinskog tipa.

Nakon pronalaženja linearnih i kvadratnih matematičkih zavisnosti između peroksidnog broja i sadržaja konjugovanih diena, odnosno između anisidinskog broja i sadržaja konjugovanih triena u ulju, ispitana je korelacija između eksperimentalno dobijenih vrednosti ( $Pbr_{eksp.}$  i  $Abr_{eksp.}$ ) i vrednosti predviđenih primenom definisanih matematičkih modela ( $Pbr_{pred.}$  i  $Abr_{pred.}$ ), slika IV.11, odnosno raspodela ostataka predviđenih vrednosti oko  $y=0$  ose.

Zahvaljujući dobrim korelacijama predviđenih i eksperimentalnih vrednosti i nasumičnosti raspodele ostataka oko  $y=0$  ose, mogu se predviđati peroksidni i anisidinski broj ulja na osnovu izmerenih specifičnih apsorbanacija na 232 i na 270 nm. Ovo je značajan podatak zbog mogućnosti korišćenja jednostavnog postupka merenja specifičnih apsorbanacija i izbegavanja upotrebe veoma toksičnog reagensa *p*-anisidina za određivanje anisidinskog broja.



**Slika IV.11.** Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti peroksidnog i anisidinskog broja ulja računatih po modelima: a) IV.7 i b) IV.8

#### IV.4. Efektivnost ljuštenja semena suncokreta

Ljuštenje semena je posebno važno pri preradi suncokreta, imajući u vidu da ljuska znatno pogoršava kvalitet izdvojenog ulja. Ova činjenica dobija još veći značaj pri proizvodnji hladno presovanog ulja kada se ne primenjuje nikakva naknadna obrada ulja, odnosno rafinacija. Hladno presovano ulje dobijeno od oljuštenog semena suncokreta je znatno boljeg kvaliteta i održivosti od ulja dobijenog od neoljuštenog semena (Šmit i sar., 2005).

Efektivnost ljuštenja semena suncokreta praćena je preko sledećih kriterijuma:

- efikasnost ljuštenja - E kriterijum ( $H \times r$ ),
- udeo sitnog loma jezgra, prašine i neoljuštenog semena - K1 kriterijum ( $F + U$ ),
- udeo celog jezgra i krupnog loma - K2 kriterijum ( $A + B$ ).



#### IV.4.1. Efikasnost ljuštenja - E kriterijum

U tabeli IV.10 prikazane su promene efikasnosti ljuštenja ( $H \times r$ ) - E kriterijum semena suncokreta visokooleinskog (uzorak I) i standardnog (konvencionalnog), linolnog tipa semena (uzorak I\*), u zavisnosti od sadržaja vlage u semenu prilikom ljuštenja ( $w$ ) i primenjenog pritiska vazduha u pneumatskoj ljuštlici ( $p$ ). Na slici IV.12 prikazani su 3D grafici ovih zavisnosti.

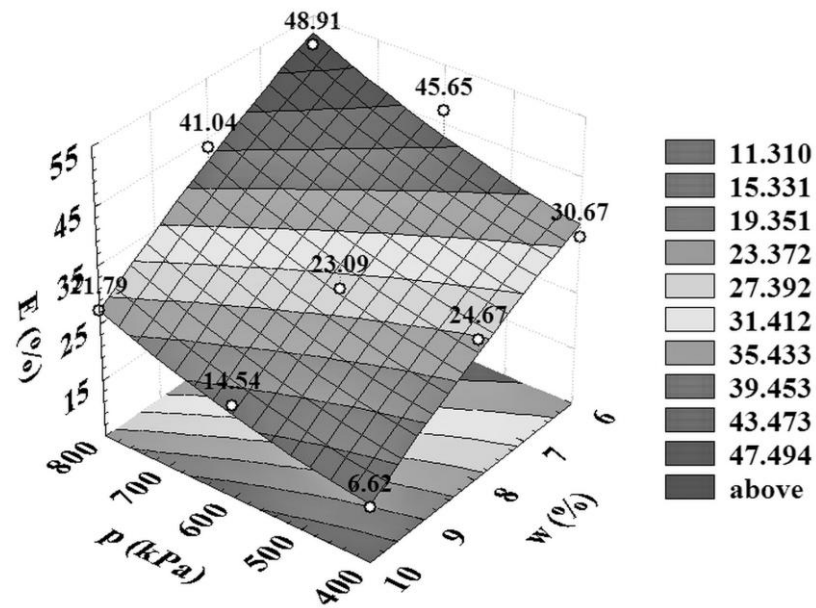
**Tabela IV.10.** Efikasnost ljuštenja - E kriterijum ispitivanih uzoraka semena suncokreta

Uzorak	Sadržaj vlage u semenu ( $w$ ), %	Pritisak vazduha u ljuštlici ( $p$ ), kPa		
		400	600	800
I visokooleinski tip	6,1	30,67	45,65	48,91
	8,0	24,67	23,09	41,04
	10,1	6,62	14,54	21,79
I* linolni tip	6,1	31,49	47,56	45,01
	8,1	41,78	48,07	57,55
	10,1	21,21	28,69	36,30

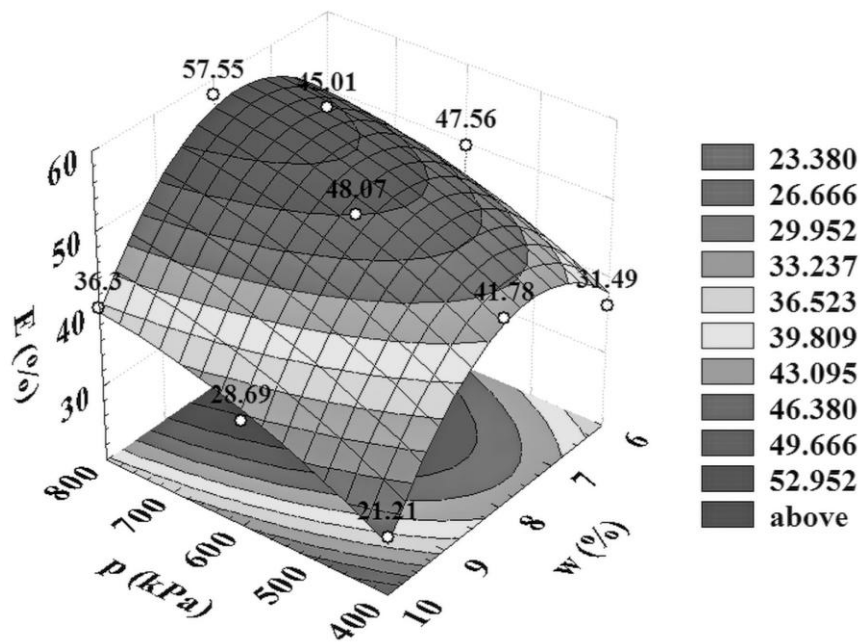
Pri sadržaju vlage semena 6,1-10,1% i pritisku vazduha u ljuštlici 400-800 kPa, efikasnost ljuštenja (E kriterijum), kreće se u intervalu od 6,62 do 48,91% kod visokooleinskog, odnosno u intervalu od 21,21 do 57,55%, kod linolnog tipa semena. Imajući u vidu da E kriterijum direktno ukazuje na efikasnost ljuštenja semena suncokreta, potrebno je da njegova vrednost bude što veća (E kriterijum  $\rightarrow$  max).

Maksimalna efikasnost ljuštenja semena suncokreta (E kriterijum 57,55%) dobijena je za linolni tip, pri sadržaju vlage u semenu od 8,1% i pritisku vazduha u ljuštlici od 800 kPa. Visokooleinski tip semena, pri sadržaju vlage u semenu od 8,0% i pritisku vazduha u ljuštlici od 800 kPa ima za oko 16% manju efikasnost ljuštenja (41,04%).

Najbolja efikasnost ljuštenja semena suncokreta visokooleinskog tipa je pri sadržaju vlage u semenu od 6,1% i pritisku vazduha u ljuštlici 800 kPa, pri čemu E kriterijum iznosi 48,91%, što je pri istim uslovima ljuštenja za oko 9% više u odnosu na linolni tip semena suncokreta. U ostalim slučajevima, tj. sa povećanjem sadržaja vlage u semenu suncokreta visokooleinskog tipa i sa smanjenjem pritiska vazduha u ljuštlici, efikasnost ljuštenja semena značajno opada. Efikasnost ljuštenja semena linolnog tipa se smanjuje, ukoliko se, pri pritisku od 800 kPa, sadržaj vlage smanji na 6,1% ili poveća na 10,1%.



a)



b)

Slika IV.12. 3D zavisnosti efikasnosti ljuštenja - E kriterijuma semena suncokreta od sadržaja vlage u semenu i pritiska vazduha u ljuštlici: a) visokooleinski tip i b) linolni tip



Najmanja efikasnost ljuštenja kod semena oba tipa suncokreta (visokooleinskog i linolnog) je pri maksimalnom sadržaju vlage u semenu (oko 10%) i minimalnom pritisku vazduha u ljuštlici od 400 kPa, pri čemu E kriterijum iznosi 6,62% i 21,21%, redom. Takođe, pri ovim uslovima ljuštenja visokooleinski tip semena ima manju efikasnost ljuštenja od linolnog tipa. Sharma i sar. (2008) su ljuštenjem semena različitih visokooljnih hibrida suncokreta pomoću centrifugalne ljuštilice utvrdili maksimalnu efikasnost ljuštenja, u intervalu 61,89-72,15%, pri sadržaju vlage 8,5%.

Generalno se može zaključiti da pri manjim vrednostima sadržaja vlage semena i većim vrednostima pritiska u ljuštlici, dolazi do povećanja efikasnosti ljuštenja oba tipa semena.

#### IV.4.2. Kvalitet ljuštenja - K1 i K2 kriterijumi

U tabeli IV.11 prikazane su promene kvaliteta ljuštenja (F + U) - K1 kriterijum semena suncokreta visokooleinskog (uzorak I) i standardnog linolnog tipa semena (uzorak I\*), u zavisnosti od sadržaja vlage u semenu prilikom ljuštenja (w) i primenjenog pritiska vazduha u pneumatskoj ljuštlici (p).

**Tabela IV.11.** Kvalitet ljuštenja - K1 kriterijum ispitivanih uzoraka semena suncokreta

Uzorak	Sadržaj vlage u semenu (w), %	Pritisak vazduha u ljuštlici (p), kPa		
		400	600	800
I visokooleinski tip	6,1	68,91	45,83	36,35
	8,0	80,09	71,28	47,47
	10,1	92,60	83,40	65,06
I* linolni tip	6,1	51,61	49,74	47,42
	8,1	43,28	42,52	37,82
	10,1	84,15	78,12	65,40

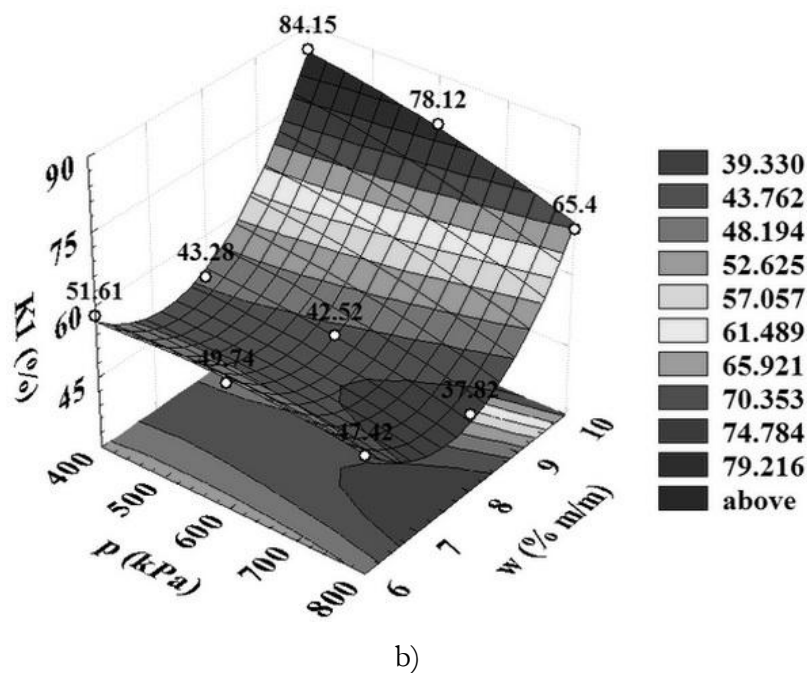
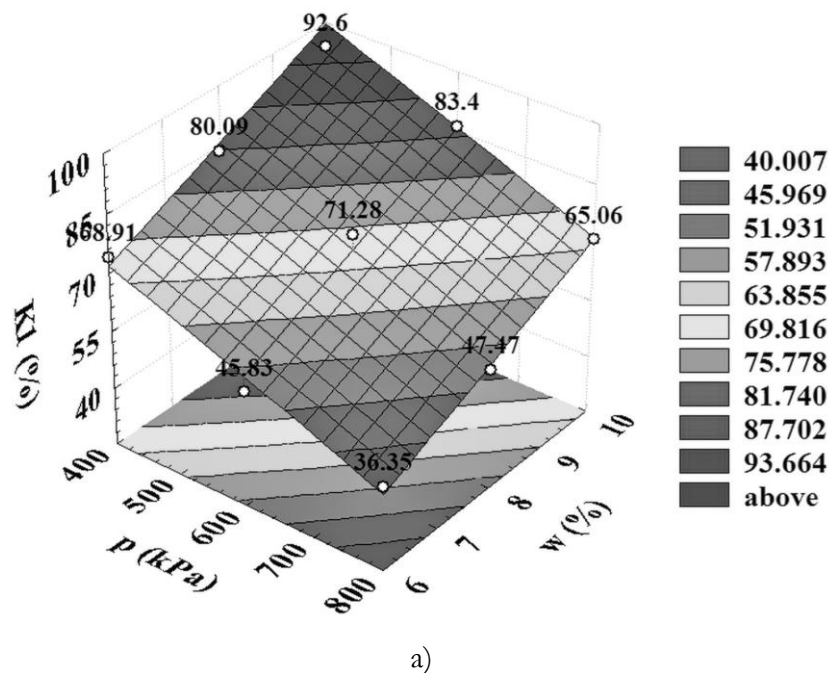
Pri sadržaju vlage u semenu 6,1-10,1% i pritisku vazduha u ljuštlici 400-800 kPa, udeo frakcije F + U (K1 kriterijum), kreće se u intervalu od 36,35 do 92,60%, kod semena suncokreta visokooleinskog tipa, odnosno u intervalu od 37,82 do 84,15%, kod linolnog tipa semena. Imajući u vidu da K1 kriterijum indirektno ukazuje na kvalitet ljuštenja semena suncokreta i da je prisustvo frakcije F + U nepoželjno, potrebno je da ova vrednost, odnosno udeo nepoželjne frakcije F + U, bude što manji (K1 kriterijum → min). Najmanji udeo frakcije F + U (K1 kriterijum = 36,35%) dobijen je pri sadržaju vlage u semenu od 6,1% i pritisku vazduha u ljuštlici od 800 kPa i to kod visokooleinskog, dok linolni tip semena pri istim uslovima ljuštenja ima za oko 23% veći udeo frakcije F + U (K1 kriterijum je 47,42%).





Najmanji udeo frakcije F + U, kod linolnog tipa semena suncokreta je pri sadržaju vlage u semenu od 8,1% i pritisku vazduha u ljuštlici od 400 kPa i iznosi 37,82%.

Na osnovu podataka iz tabele IV.11 zavisnost sadržaja vlage u semenu prilikom ljuštenja ( $w$ ) i primenjenog pritiska vazduha u pneumatskoj ljuštlici ( $p$ ), prikazana je i u vidu 3D dijagrama na slici IV.13.



Slika IV.13. 3D zavisnosti kvaliteta ljuštenja - K1 kriterijuma semena suncokreta od sadržaja vlage u semenu i pritiska vazduha u ljuštlici: a) visokooleinski tip i b) linolni tip



Udeo nepoželjne frakcije F + U, kod suncokreta visokooleinskog tipa povećava se pri povećanju sadržaja vlage iznad 6,1% i pri smanjenju pritiska ispod 800 kPa. Trend povećanja udela nepoželjne frakcije F + U, odnosno smanjenje kvaliteta ljuštenja semena suncokreta linolnog tipa, zapaža se pri smanjenju pritiska vazduha u ljuštlici ispod 800 kPa i pri sadržaju vlage od 6,1% i 10,1%.

U ovom slučaju, posmatranjem udela frakcije F + U, može se zaključiti da se pri manjim vrednostima sadržaja vlage semena i većim vrednostima pritiska u ljuštlici, povećava kvalitet ljuštenja oba tipa semena, visokooleinskog i linolnog.

U tabeli IV.12 prikazane su promene kvaliteta ljuštenja (A + B) - K2 kriterijum semena suncokreta visokooleinskog (uzorak I) i standardnog (konvencionalnog), linolnog tipa (uzorak I\*), u zavisnosti od sadržaja vlage u semenu prilikom ljuštenja (w) i primenjenog pritiska vazduha u pneumatskoj ljuštlici (p). 3D dijagrami ovih zavisnosti dati su na slici IV.14.

**Tabela IV.12.** Kvalitet ljuštenja - K2 kriterijum ispitivanih uzoraka semena suncokreta

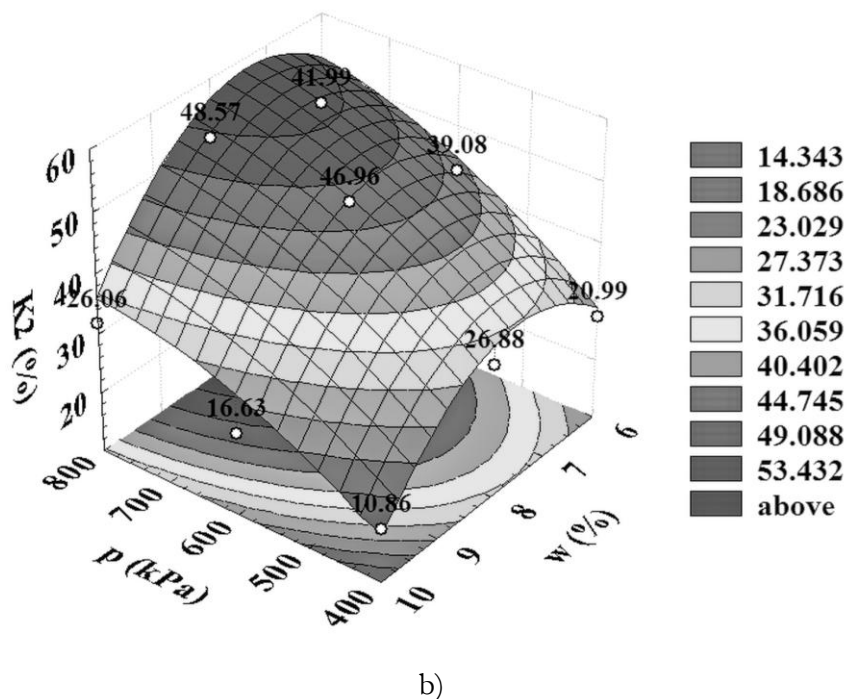
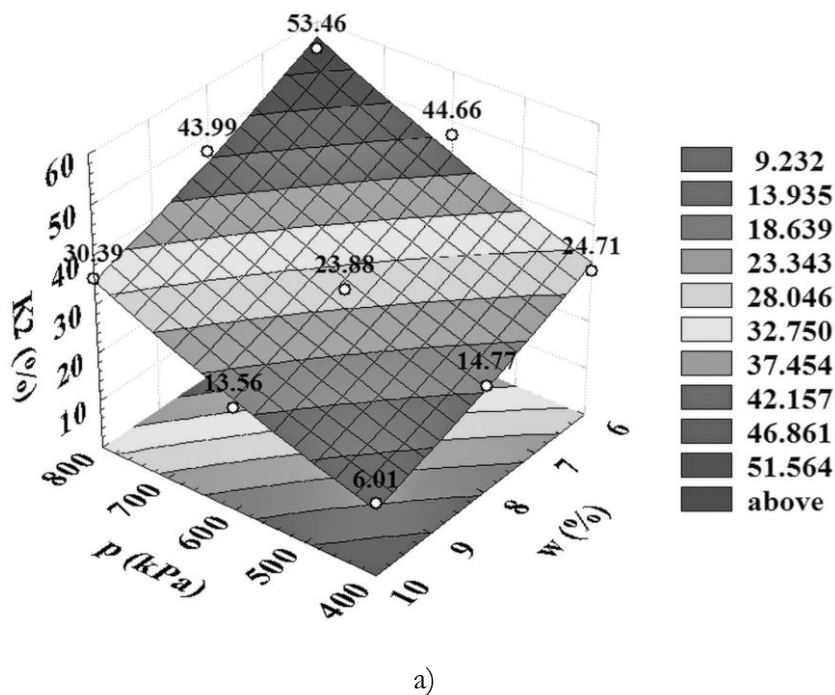
Uzorak	Sadržaj vlage u semenu (w), %	Pritisak vazduha u ljuštlici (p), kPa		
		400	600	800
I visokooleinski tip	6,1	24,71	44,66	53,46
	8,0	14,77	23,88	43,99
	10,1	6,01	13,56	30,29
I* linolni tip	6,1	20,99	39,08	41,99
	8,1	26,88	46,96	48,57
	10,1	10,86	16,63	26,06

Kada je sadržaj vlage u semenu 6,0-10,0% i pritisak vazduha u ljuštlici 400-800 kPa, udeo frakcije A + B, tj. K2 kriterijum je u veoma širokom intervalu od 6,01 do 53,46%, kod semena suncokreta visokooleinskog tipa, dok je kod linolnog tipa taj interval uži, od 10,86% do 48,57%. Sa obzirom na to da je udeo frakcije A + B u direktnoj vezi sa kvalitetom ljuštenja semena suncokreta, važno je da njegova vrednost bude što veća (K2 kriterijum → max).

Najveći udeo frakcije A + B (K2 kriterijum = 53,46%) dobijen je pri sadržaju vlage u semenu oko 6,1% i pritisku vazduha u ljuštlici 800 kPa i to kod semena visokooleinskog tipa, dok linolni tip, pri istim uslovima ljuštenja ima za oko 11% manji udeo frakcije A + B (41,99%). Najveći udeo frakcije A + B, kod semena suncokreta linolnog tipa ostvaruje se pri sadržaju vlage u semenu oko 8,0% i pritisku vazduha u ljuštlici 800 kPa, pri čemu vrednost K2 kriterijuma iznosi 48,57%. U istim uslovima vlage i pritiska kod visokooleinskog tipa semena, K2 kriterijum ima za oko 4% manju vrednost. Kod oba tipa semena K2 kriterijum, kao i K1 kriterijum, generalno ima niže vrednosti sa smanjenjem pritiska vazduha u ljuštlici. Takođe, povećanje sadržaja vlage u semenu do oko 10,0% kod semena suncokreta



visokooleinskog tipa, kao i sadržaj vlage od oko 6,0 i oko 10,0%, kod semena suncokreta linolnog tipa, negativno se odražava na ovaj kriterijum. I u ovom slučaju, posmatranjem udela frakcije A + B, može se zaključiti da se pri manjim vrednostima sadržaja vlage u semenu i većim vrednostima pritiska vazduha u ljuštici, postiže veći kvalitet ljuštenja oba tipa semena.



Slika IV.14. 3D zavisnosti kvaliteta ljuštenja - K2 kriterijuma semena suncokreta od sadržaja vlage u semenu i pritiska vazduha u ljuštici: a) visokooleinski tip i b) linolni tip

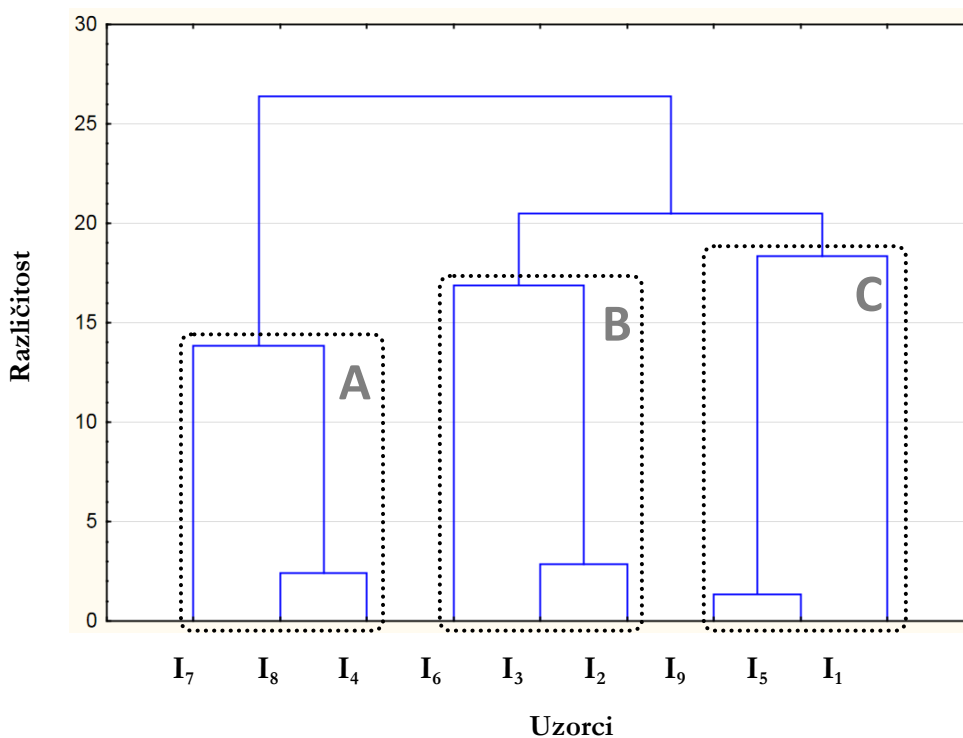


Prema rezultatima Karlović i sar. (1992), najbolje ljuštenje semena suncokreta NS-Olivko je postignuto pri sadržaju vlage u semenu od 5% i pritisku od 620 kPa. Poređenjem rezultata dobijenih pri ljuštenju semena oleinskog tipa suncokreta sa linolnim tipom, uočena je drastična razlika. Efikasnost ljuštenja kod linolnog tipa suncokreta kreće u granicama od 60,00 do 79,00%. Ova razlika je upravo posledica činjenice da je ljuska kod semena konzumnog tipa suncokreta deblja (0,24-0,28 mm), a njen udeo u semenu veći (oko 30%). Nasuprot tome, kod semena visokouljnih hibrida suncokreta ispitivanih u ovom radu, kako visokooleinskog tako i linolnog tipa, ljuska je tanka, a udeo ljuske je od  $21,0 \pm 0,2\%$  do  $23,5 \pm 0,3\%$  (tabela IV.1).

### IV.4.3. Klaster analiza efektivnosti ljuštenja

U ovom poglavlju su prikazani rezultati hijerarhijske klaster analize koja je izvedena sa ciljem klasifikacije uzoraka semena suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa koje je ljušteno pri različitim uslovima - sadržaju vlage u semenu koji se kretao u opsegu 6-10% i pritisku vazduha u ljuštlici u opsegu 400-800 kPa. Klasifikovanjem na osnovu utvrđenih vrednosti E, K1 i K2 kriterijuma efektivnosti ljuštenja ispitani uzorci semena suncokreta su grupisani sa aspekta primenjenih uslovi ljuštenja. Rezultati klasterovanja dobijeni su metodom jednostrukog povezivanja (*Single Linkage*), a klasterovanje je zasnovano na Euklidovim rastojanjima (*Euclidean Distances*).

Rezultati klaster analize uzoraka semena suncokreta, dobijeni na osnovu vrednosti E, K1 i K2 kriterijuma (tabele IV.10-IV.12) prikazani su pomoću dendrograma na slici IV.15 za visokooleinski, a na slici IV.16 za linolni tip semena.



Slika IV.15. Dendrogram hijerarhijske klaster analize uzoraka oljuštenog semena suncokreta visokooleinskog tipa



Dendrogram čine tri glavna klastera A, B i C u koje su uzorci oljuštenog semena suncokreta visokooleinskog tipa raspoređeni kako je u cilju lakše uočljivosti, navedeno u tabeli IV.13.

**Tabela IV.13.** Raspodela uzoraka oljuštenog semena suncokreta visokooleinskog tipa po klasterima

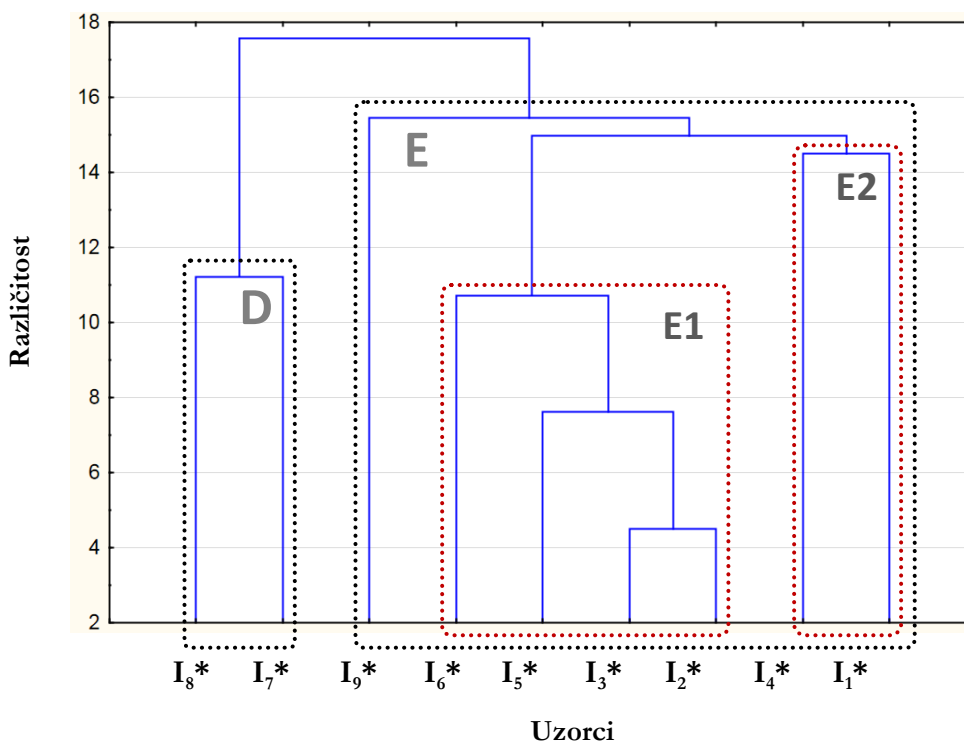
Klaster	Podklaster	Uzorci	w, %	p, kPa
A	-	I <sub>4</sub>	8,0	400
		I <sub>7</sub>	10,1	400
		I <sub>8</sub>	10,1	600
B	-	I <sub>2</sub>	6,1	600
		I <sub>3</sub>	6,1	800
		I <sub>6</sub>	8,0	800
C	-	I <sub>1</sub>	6,1	400
		I <sub>5</sub>	8,0	600
		I <sub>9</sub>	10,1	800
Izvan klastera	-	nema	-	-

Iz tabela IV.10-IV.12. vidi se da se u uzorcima oljuštenog semena suncokreta visokooleinskog tipa utvrđene vrednosti E kriterijuma kreću se u intervalu 6,62-48,91%, K1 kriterijuma 36,35-92,60% i K2 kriterijuma 6,01-53,46%.

U A klasteru su uzorci, odnosno uslovi ljuštenja semena pri kojima su dobijene najmanje vrednosti E kriterijuma (6,62, 14,54 i 24,67%) i K2 kriterijuma (6,01, 13,56 i 14,77%), odnosno najveće vrednosti K1 kriterijuma (80,09, 83,40 i 92,60%), redom kako su navedeni u tabeli IV.13. Vлага u semenu 8,0-10,1% i pritisak vazduha u ljuštlici 400-600 kPa su najnepovoljniji uslovi sa aspekta efektivnosti ljuštenja semena. Sa ovim sadržajem vlage seme je elastično, ljuska kod takvog semena pri pritisku vazduha 400-600 kPa teže puca, a seme se teže ljušti. Kod uzorka, odnosno uslova ljuštenja semena koji se nalaze u B klasteru su dobijene najveće vrednosti E kriterijuma (41,04, 45,65 i 48,91%) i K2 kriterijuma (43,99, 44,66 i 53,46%), a najmanje vrednosti K1 kriterijuma (36,35, 45,83 i 47,47%). Najpovoljniji uslovi sa aspekta efektivnosti ljuštenja semena su vlaga u semenu 6,1-8,0% i pritisak vazduha u ljuštlici 600-800 kPa. Sa ovim nižim sadržajem vlage seme se lakše ljušti, jer nije elastično, pa ljuska takvog semena pri pritisku vazduha 600-800 kPa lakše puca.

U klasteru C nalaze se uzorci, odnosno uslovi ljuštenja: 6,1% i 400 kPa, 8,0% i 600 kPa i 10,1% i 800 kPa, koji su na osnovu rezultata efektivnosti ljuštenja slični uzorcima klastera A, odnosno približniji nepovoljnijim uslovima za ljuštenje semena. Kod ovih uzoraka su vrednosti E kriterijuma 30,67, 23,09 i 21,79%, K1 kriterijuma 68,91, 71,28 i 65,06% i K2 kriterijuma 24,71, 23,88 i 30,29%, redom kako su navedeni.

Sa dendrograma na slici IV.16 za linolni tip semena uočavaju se dva glavna klastera D i E, u koje su uzorci oljuštenog semena suncokreta linolnog tipa raspoređeni kako je, radi lakše uočljivosti navedeno u tabeli IV.14.



**Slika IV.16.** Dendrogram hijerarhijske klaster analize primenjenih uslova ljuštenja semena suncokreta linolnog tipa

U uzorcima oljuštenog semena suncokreta linolnog tipa utvrđene vrednosti E kriterijuma kreću se u intervalu 21,21-57,55%, K1 kriterijuma 37,82-84,15% i K2 kriterijuma 10,86-48,57% (tabele IV.10-IV.12).

U D klasteru se nalaze uzorci, dobijeni ljuštenjem semena sa 10,1% vlage, pri pritisku vazduha u ljuštlici 400 kPa, odnosno 600 kPa, što su uslovi pri kojima se dobijaju najmanje vrednosti E kriterijuma (21,21 i 28,69%) i K2 kriterijuma (10,86 i 16,63%), odnosno najveće vrednosti K1 kriterijuma (78,12 i 84,15%). Prema tome, vlaga u semenu 10,1% i pritisak vazduha u ljuštlici 400 i 600 kPa su najmanje povoljni uslovi u pogledu efektivnosti ljuštenja linolnog tipa semena.

U klasteru E su uzorci, dobijeni ljuštenjem semena sa sadržajem vlage 6,1% i pritisku vazduha u ljuštlici 400, 600 i 800 kPa, kao i sadržajem vlage 8,1% i pritisku 400, 600 i 800 kPa. Izdvaja se uzorak semena dobijen ljuštenjem sa maksimalnim sadržajem vlage 10,1% i maksimalnom pritisku 800 kPa. Klaster E se deli na dva podklastera, E1 i E2. U podklasteru E1 su uzorci ljušteni sa sadržajem vlage 6,1%, odnosno 8,1% pri pritisku 400 kPa. U podklasteru E2 su svi ostali uzorci iz klastera E, osim izdvojenog uzorka. Ovi uzorci su karakteristični po niskim vrednostima E kriterijuma 31,49, 36,30 i 41,78% i K2 kriterijuma 20,99, 26,88 i 26,06%, odnosno po visokim vrednostima K1 kriterijuma 51,61, 43,28 i 65,40%, redom kako su navedeni.

Uzorci semena iz podklastera E1 ljušteni sa sadržajem vlage 8,1%, pri pritisku 600 kPa, odnosno 800 kPa imaju redom najveće vrednosti E kriterijuma 48,07 i 57,55% i K2 kriterijuma 46,96 i 48,57%, a najmanje vrednosti K1 kriterijuma 42,52 i 37,82%. Sa obzirom na dobijene vrednosti kriterijuma efektivnosti ljuštenja vlaga u semenu 8,1% i pritisak vazduha



u ljuštlici 600-800 kPa predstavljaju najpovoljnije uslove ljuštenja semena suncokreta linolnog tipa.

**Tabela IV.14.** Raspodela uzoraka oljuštenog semena suncokreta linolnog tipa po klasterima

Klaster	Podklaster	Uzorci	w, %	p, kPa
D	-	I <sub>7</sub> *	10,1	400
		I <sub>8</sub> *	10,1	600
E	E1	I <sub>2</sub> *	6,1	600
		I <sub>3</sub> *	6,1	800
		I <sub>5</sub> *	8,1	600
		I <sub>6</sub> *	8,1	800
	E2	I <sub>1</sub> *	6,1	400
		I <sub>4</sub> *	8,1	400
	Izvan podklastera		I <sub>9</sub> *	10,1
Izvan klastera	-	nema	-	-

U odnosu na rezultate dobijene primenom metodologije odzivnih površina i njihovo tumačenje, postoji visok stepen slaganja sa rezultatima dobijenim klaster analizom. Na osnovu rezultata klaster analize, takođe je utvrđeno da postoje razlike u efektivnosti ljuštenja semena suncokreta, kako u pogledu tipa semena (visokooleinski ili linolni), tako i u pogledu primenjenih uslova ljuštenja - sadržaja vlage u semenu i pritiska vazduha u ljuštlici.

#### IV.4.4. Optimizacija ljuštenja

U cilju optimizacije ljuštenja primenom metodologije odzivnih površina formirani su matematički modeli u obliku polinoma drugog stepena. Modeli su prikazani jednačinom opšteg oblika  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$  (izraz II.6, poglavlje II.5), gde su: y - odzivi, odnosno zavisno promenljive,  $x_1$  i  $x_2$  - nezavisno promenljive, a  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  i  $b_{12}$  - koeficijenti regresije. Vrednosti regresionih koeficijenata u jednačinama dobijenih matematičkih modela za svaki od kriterijuma ljuštenja, prikazane su u tabeli IV.15.



**Tabela IV.15.** Vrednosti regresionih koeficijenata u jednačinama dobijenih matematičkih modela - polinoma drugog stepena

Regresioni koeficijenti	E kriterijum		K1 kriterijum		K2 kriterijum	
	visokooleinski tip	linolni tip	visokooleinski tip	linolni tip	visokooleinski tip	linolni tip
$b_0$	37,264	-189,797	44,580	288,271	54,549	-252,748
Linearni						
$b_1$	1,574	52,616	7,838	-74,089	-9,440	57,606
$b_2$	0,001	0,106	-0,056	0,105	0,045	0,227
Kvadratni						
$b_{11}$	-0,446	-3,522	0,062	5,383	0,313	-3,717
$b_{22}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$	$-6,38 \cdot 10^{-5}$	$-1,46 \cdot 10^{-5}$	$-4,62 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$-10,96 \cdot 10^{-5}$
Interakcija						
$b_{12}$	-0,002	0,001	-0,001	-0,009	-0,003	-0,004
$R^2$	0,9473	0,9569	0,9668	0,9960	0,9738	0,9490
<hr/>						
F-vrednost	529,16	893,97	901,56	41,22	57,20	40,26
<hr/>						
Standardna greška	1,2081	1,2465	1,0561	2,6639	2,9190	3,9061

Korelacije između eksperimentalnih i predviđenih (računski dobijenih) vrednosti kriterijuma efektivnosti ljuštenja semena potvrđuju da su modeli dobijeni primenom metodologije odzivnih površina validni i da se mogu sa visokim koeficijentom determinacije ( $R^2 > 0,9$ ) primeniti za predviđanje efektivnosti ljuštenja (E kriterijum, K1 kriterijum i K2 kriterijum), odnosno optimalnih uslova za ljuštenje semena, tabela IV.16.

Da bi se utvrdili optimalni uslovi ljuštenja semena suncokreta (vlaga u semenu i pritisak vazduha u ljuštici), primenjene su jednačine prikazane izrazima II.7 i II.8 u poglavlju II.5. Optimalne vrednosti zavisno promenljivih  $x_1$  i  $x_2$  definisane u stacionarnoj tački, određene su tako što su prvo nađeni parcijalni izvodi  $\partial y / \partial x_1$  i  $\partial y / \partial x_2$  zavisno promenljive  $y$  po nezavisno promenljivim  $x_1$  i  $x_2$ . Polazeći od jednačine date izrazom II.6, jednačine parcijalnih izvoda imaju opšti oblik  $\partial y / \partial x_1 = b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2$  i  $\partial y / \partial x_2 = b_2 + 2b_{22}x_2 + b_{12}x_1$  (izrazi II.7 i II.8). Rešavanjem sistema jednačina, koji se dobije kada se parcijalni izvodi izjednače sa nulom, dobijaju se optimalne (minimalne ili maksimalne) vrednosti nezavisno promenljivih,  $x_1$  i  $x_2$  (Baš i Boyaci, 2007; Peričin i sar., 2008).



**Tabela IV.16.** Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti kriterijuma efektivnosti ljuštenja računatih po modelima iz tabele IV.15

Uzorak	Kriterijum efektivnosti ljuštenja	Regresioni koeficijent	R	R <sup>2</sup>
I visokooleinski tip	E	$a = 0,9536$ $b = 2,7686$	0,9733	0,9473
	K1	$a = 1,0413$ $b = -1,0210$	0,9833	0,9668
	K2	$a = 0,9703$ $b = -0,3336$	0,9868	0,9738
I* linolni tip	E	$a = 0,9570$ $b = 2,0504$	0,9767	0,9539
	K1	$a = 0,9940$ $b = 1,1430$	0,9920	0,9960
	K2	$a = 1,0942$ $b = 1,1366$	0,9742	0,9490

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem efektivnosti ljuštenja semena suncokreta, utvrđeno je da su optimalni uslovi za ljuštenje semena visokooleinskog tipa sadržaj vlage u semenu 6,0% i pritisak vazduha u ljuštilici 800 kPa. Predviđene (modelovane) vrednosti kriterijuma efektivnosti ljuštenja pri optimalnim uslovima ljuštenja semena su 53,09% za E kriterijum, 34,87% za K1 kriterijum i 55,12% za K2 kriterijum.

Sa druge strane su različiti optimalni uslovi za ljuštenje semena suncokreta linolnog tipa i to sadržaj vlage u semenu 7,3% i pritisak vazduha u ljuštilici, takođe 800 kPa, pri kojim su predviđene (modelovane) vrednosti kriterijuma efektivnosti ljuštenja 56,73% za E kriterijum, 35,85% za K1 kriterijum i 57,53% za K2 kriterijum.

Dobijeni rezultati potvrđuju da je ljuštenje visokouljnih hibrida suncokreta složen proces (Tranchino i sar., 1984; Miller i sar., 1986; Subramanian i sar., 1990; Taradaichenko i sar., 2013). Tome značajno doprinose fizičko-mehaničke i morfološke karakteristike semena, odnosno, izuzetno tanka ljuska, koja čvrsto prijanja na jezgro, kao i mali udeo ljuske u semenu. (Subramanian i sar., 1990; Buchholz i sar., 2013). Kao najnovija rešenja u pomenutoj problematici ljuštenja semena predlažu se „kalibracija” semena pre ljuštenja, „podešavanje” sadržaja vlage u semenu sušenjem u fluidizovanom sloju i zamrzavanje semena pre ljuštenja. Na taj način se postiže bolja efektivnost ljuštenja semena, odnosno visok kvalitet proizvedenog ulja (Taradaichenko i sar., 2013; Тесленко i sar., 2014).



## IV.5. Uticaj ljuske i nečistoća na kvalitet hladno presovanih ulja i pogače nakon proizvodnje

Na početku ovog poglavlja prikazani su rezultati ispitivanja kvaliteta uzoraka hladno presovanih ulja proizvedenih od semena suncokreta visokooleinskog hibrida NS-H-6326 sa različitim sadržajem ljuske i sadržajem nečistoća u semenu, tj. materijalu za presovanje (tabela III.2). Dobijeni rezultati predstavljaju kvalitet „svežih” uzoraka ulja, odnosno pokazatelji kvaliteta su ispitivani neposredno nakon proizvodnje ulja i prikazani su u tabeli IV.17.

**Tabela IV.17.** Vrednosti pokazatelja kvaliteta „svežih” uzoraka ulja

Oznaka uzorka	Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Sadržaj vode i isparljivih materija (ω <sub>vlage</sub> ), g 100 g <sup>-1</sup>
1*	1,23	0,49	2,96	0,0747
2	1,30	0,24	2,84	0,0667
3	1,40	0,59	3,39	0,0800
4	1,26	0,33	2,84	0,0933
5	1,09	0,71	2,88	0,0933
6	1,47	1,55	4,49	0,0767
7	1,21	0,27	2,68	0,0800
8	1,05	0,74	2,83	0,0633
9	0,52	0,00	1,05	0,0767
10**	0,59	0,00	1,17	0,0533
11**	1,56	1,36	4,48	0,0967

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Tabela IV.17. Vrednosti pokazatelja kvaliteta „svežih” uzoraka ulja (*nastavak*)

Oznaka uzorka	Konjugovani dieni $A_{232\text{nm}}^{1\%}$	Konjugovani trieni $A_{270\text{nm}}^{1\%}$	Odnos $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$	Kiselinski broj (Kbr), $\text{mg g}^{-1}$
1*	0,93	0,15	6,22	1,31
2	0,80	0,16	4,98	1,03
3	0,78	0,18	4,28	1,38
4	0,79	0,17	4,63	1,36
5	0,74	0,16	4,64	1,16
6	0,91	0,18	5,14	1,62
7	0,93	0,16	5,92	0,91
8	0,84	0,16	5,25	1,28
9	0,74	0,12	6,14	0,81
10**	0,75	0,09	8,02	1,03
11**	0,91	0,22	4,22	1,73

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

### IV.5.1. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na kvalitet hladno presovanih ulja

#### IV.5.1.1. Klaster analiza

Hijerarhijska klaster analiza je izvedena sa ciljem klasifikacije uzoraka hladno presovanih ulja proizvedenih iz semena suncokreta visokooleinskog tipa. Seme je presovano sa sadržajem ljuske 0-20% i sadržajem nečistoća 0-10%. Klasifikovanje uzoraka ulja omogućilo je ispitivanje uticaja ljuske i nečistoća prilikom presovanja semena na kvalitet proizvedenih hladno presovanih ulja, neposredno nakon proizvodnje.

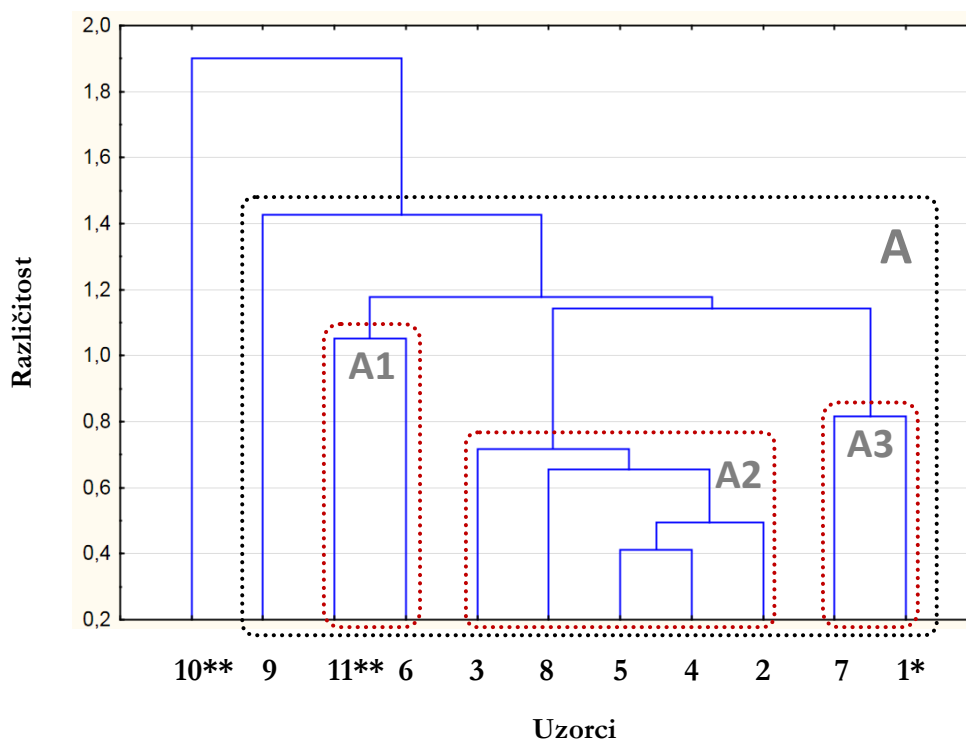
Rezultati klasterovanja dobijeni metodom jednostrukog povezivanja, klasterovanjem zasnovanim na Euklidovim rastojanjima na osnovu vrednosti pokazatelja kvaliteta ulja (tabela IV.17) prikazani su pomoću dendrograma, slika IV.17.

Sa dendrograma se uočava izdvajanje uzorka 10 i formiranje jednog velikog klastera, A iz koga se izdvaja još jedan uzorak, 9. Klaster A se dalje deli na tri podklastera A1, A2 i A3. Između uzoraka ulja 9 (proizvedenog presovanjem semena sa 10% ljuske, bez prisustva nečistoća) i 10 (presovano je čisto jezgro bez ljuske i bez nečistoća) koji su se izdvojili izvan klastera A nema značajnih razlika u kvalitetu, međutim ovi uzorci ulja se, pre svega zbog odsustva nečistoća u semenu, značajno razlikuju u odnosu na ostale uzorke.

U A klaster sa tri podklastera razvrstani su svi ostali uzorci. Podklaster A1 čine uzorci ulja 6 i 11 proizvedeni presovanjem semena sa 10, odnosno 20% ljuske i 10% nečistoća. Ovi



uzorci imaju najveće vrednosti kiselinskog ( $1,62$  i  $1,73 \text{ mg g}^{-1}$ ), peroksidnog ( $1,47$  i  $1,56 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) i anisidinskog broja ( $1,55$  i  $1,36$ ). Prisustvo ljuske u semenu  $10$  ili  $20\%$  sa  $10\%$  nečistoća su najnepovoljniji uslovi sa aspekta proizvodnje kvalitetnog hladno presovanog ulja. Podklaster A2 čine uzorci ulja  $2, 3, 4, 5$  i  $8$  proizvedeni presovanjem semena sa  $0-15\%$  ljuske i  $2,5-7,5\%$  nečistoća. Ovi uzorci imaju vrednosti kiselinskog broja u opsegu  $1,03-1,38 \text{ mg g}^{-1}$ , peroksidnog broja u opsegu  $1,05-1,40 \text{ mmol kg}^{-1}$  i anisidinskog broja u opsegu  $0,24-0,74$ . Uzorci  $1$  i  $7$  formiraju podklaster A3, a predstavljaju ulja dobijena presovanjem semena sa  $10\%$  ljuske i  $5\%$  nečistoća, odnosno sa  $15\%$  ljuske i  $2,5\%$  nečistoća. Uzorak  $7$  ima neznatno bolji kvalitet (kiselinski broj  $0,91 \text{ mg g}^{-1}$ , peroksidni broj  $1,21 \text{ mmol kg}^{-1}$  i anisidinski broj  $0,27$ ) u odnosu na uzorak  $1$  (kiselinski broj  $1,31 \text{ mg g}^{-1}$ , peroksidni broj  $1,23 \text{ mmol kg}^{-1}$  i anisidinski broj  $0,49$ ).



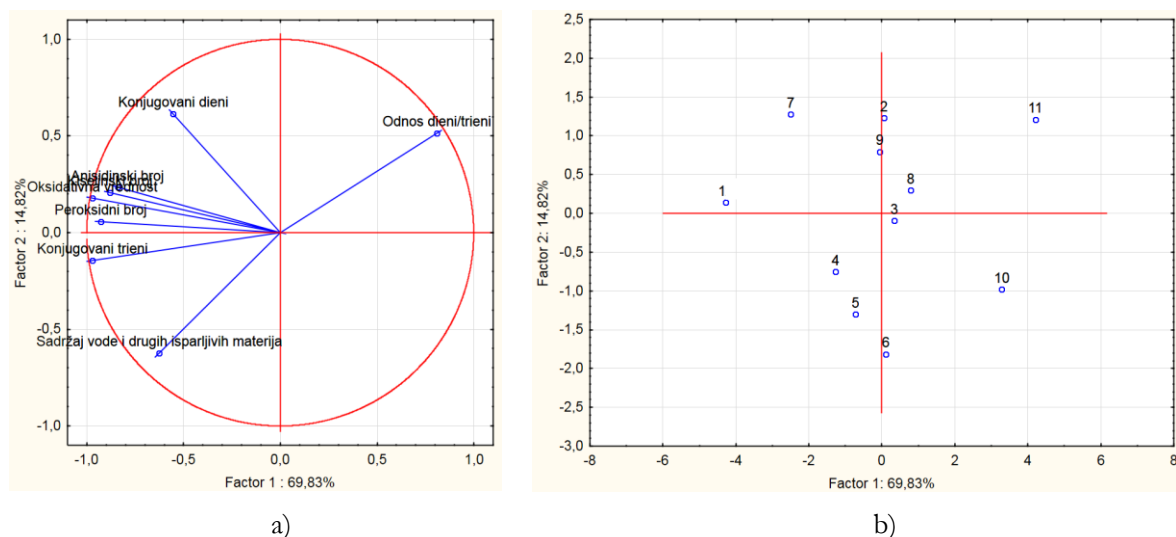
**Slika IV.17.** Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljuske i nečistoća u semenu na kvalitet proizvedenih ulja neposredno nakon proizvodnje

#### IV.5.1.2. Analiza glavnih komponenta

Na osnovu rezultata urađene klaster analize sa predstavljenog dendrograma može da se zaključi razdvajanje uzoraka po različitosti. Međutim, nije moguće dobiti odgovor na osnovu kojih zavisno promenljivih su uzorci manje ili više različiti. Iz navedenog razloga urađena je analiza glavnih komponenta (PCA) da bi se dobila detaljnija slika o razlikama između proizvedenih hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa na osnovu kvaliteta neposredno nakon proizvodnje. PCA je izvedena pomoću algoritma dekompozicije singularnih vrednosti (SVD - *Singular Decomposition Value*), uključujući autoskaliranje podataka.



PCA model zasnovan na pokazateljima kvaliteta ulja obuhvata dve glavne komponente, odnosno dva faktora, koji zajedno čine 84,65% varijanse, kojoj prvi faktor (*Factor 1*) doprinosi sa 69,83%, a drugi (*Factor 2*) sa 14,82% varijabiliteta. Pojedini faktori - glavne komponente (PC - *Principal Components*) pokazuju kakvo je slaganje novodobijenih varijabli sa početnim varijablama, tj. analiziranim parametrima. Rezultati PCA analize sadržaja ljsuske i nečistoća na kvalitet ulja neposredno nakon proizvodnje prikazani su na slici IV.18.



**Slika IV.18.** Rezultati PCA uticaja sadržaja ljsuske i nečistoća na kvalitet ulja: a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponentata

Sa slike IV.18a može se, duž *Factor 1* - ose uočiti razdvajanje pokazatelja kvaliteta ulja na dve grupe. Prema pozitivnim vrednostima skora orjentisane su samo vrednosti odnosa dieni/trieni, dok su svi ostali pokazatelji pozicionirani ka negativnim skorovima. U negativnom delu *Factor 1* - ose, locirani su upravo oni pokazatelji na osnovu kojih se uzorci ulja u najvećoj meri razlikuju. To su peroksidni i anisidinski broj, oksidativna vrednost, kiselinski broj i sadržaj konjugovanih triena, svi sa skorovima 0,7-1,0 što govori o veoma dobrom slaganju ovih pokazatelja sa novoformiranom glavnom komponentom (*Factor 1*). Za pokazatelje sadržaj vode i drugih isparljivih materija i sadržaj konjugovanih diena se može zaključiti da imaju zadovoljavajuće slaganje sa novoformiranom glavnom komponentom (*Factor 1*) i to sa nešto nižim skorovima, 0,5-0,7.

Druga glavna komponenta (*Factor 2*) znatno manje doprinosi ukupnom varijabilitetu. Veoma blizu *Factor 2* - ose pozicionirani su, u pozitivnom delu peroksidni i anisidinski broj, oksidativna vrednost i kiselinski broj, a u negativnom sadržaj konjugovanih triena, ali sa veoma malim skorovima (0,0-0,25). Jedino sadržaj vode i drugih isparljivih materija, sadržaj konjugovanih diena i odnos dieni/trieni pokazuju izvesno slaganje sa drugom glavnom komponentom i skorovima nešto većim od 0,5.

Sa slike IV.18b se uočava da ulja dobijena presovanjem semena sa različitim sadržajima ljsuske i nečistoća formiraju jednu grupu uzoraka u blizini *Factor 1* - ose koja se može posmatrati u dve manje podgrupe. U prvoj podgrupi su uzorci 2, 3, 8 i 9, proizvedeni presovanjem semena sa 0-10% ljsuske i 0-7,5% nečistoća. U drugoj podgrupi su uzorci 4, 5 i 6



proizvedeni presovanjem semena sa višim sadržajem ljuske, 10-20% i nečistoća 5-10% u odnosu na prethodnu podgrupu. Ostali uzorci su znatno udaljeni od *Factor 1* - ose i to ka negativnim vrednostima uzorci 1 i 7 proizvedeni presovanjem semena sa višim sadržajem ljuske, 10-15% i 2,5-5% nečistoća, a ka pozitivnim uzorci 10 i 11, proizvedeni presovanjem semena bez ljuske (0%) i nečistoća (0%), tj. čistog jezgra (uzorak 10), odnosno presovanjem semena sa maksimalnim sadržajem ljuske (20%) i nečistoća (10%) (uzorak 11). Veoma blizu *Factor 2* - ose pozicionirani su, u pozitivnom delu uzorci 1 i 8, a u negativnom uzorak 3, koji su proizvedeni presovanjem semena sa 0-10% ljuske i 5-7,5% nečistoća.

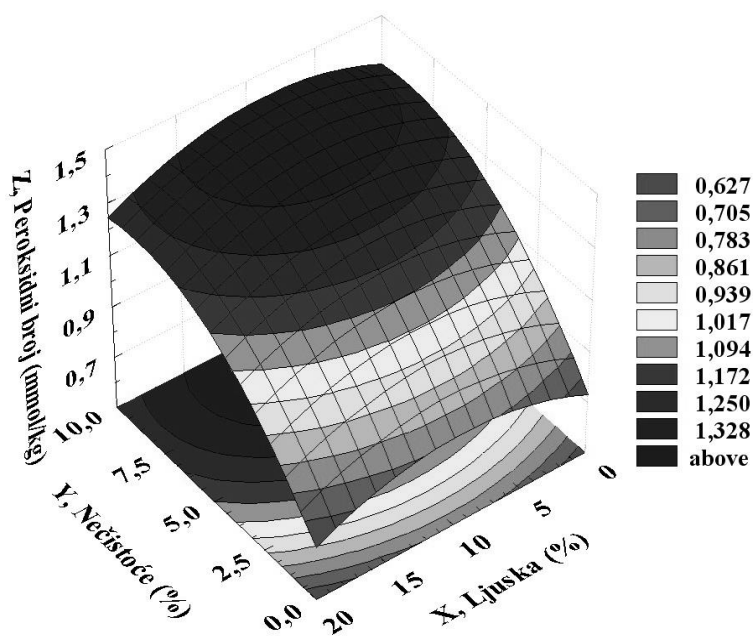
Ovakvo razdvajanje pokazatelja kvaliteta ulja je u skladu sa dobijenim rezultatima klaster analize. Uočava se skoro isto grupisanje uzoraka, slika IV.17. Odstupanja rezultata klaster analize od rezultata PCA (slika IV.18b) uočavaju se jedino kod uzorka 6 i uzorka 9, što je posledica različitog principa klasifikacije uzoraka kod klaster analize u odnosu na PCA. Kod uzoraka 6 i 9 su velike razlike između analiziranih parametara koji više doprinose prvoj glavnoj komponenti (*Factor 1*), dok analizirani parametri koji značajno doprinose drugoj glavnoj komponenti (*Factor 2*), kod ovih uzoraka imaju gotovo identične vrednosti.

## IV.5.2. Predviđanje kvaliteta hladno presovanih ulja

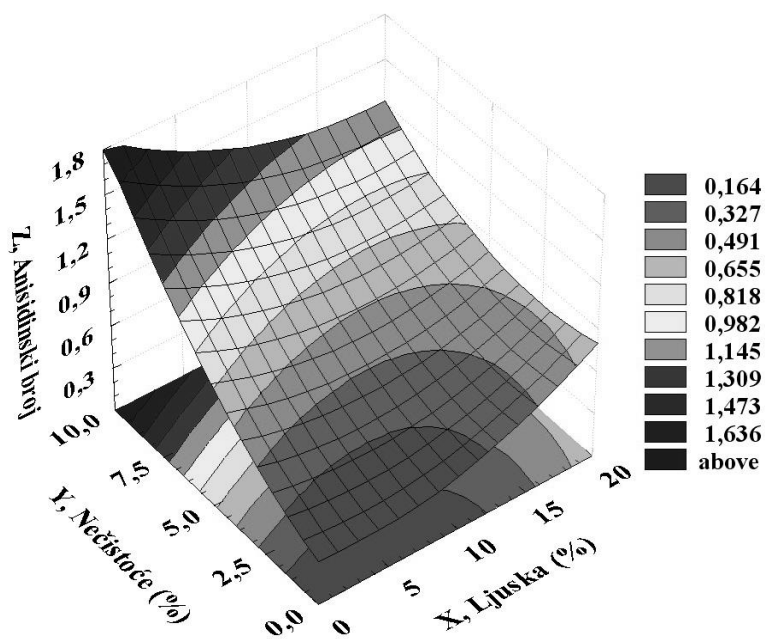
### IV.5.2.1. Metodologija odzivnih površina

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli IV.17, na slikama IV.19 i IV.20 su prikazane 3D zavisnosti uticaja sadržaja ljuske (x-osa) i sadržaja nečistoća (y-osa) u semenu (materijalu za presovanje) na ispitane parametre kvaliteta ulja (z-osa).

Peroksidni broj je pokazatelj kvaliteta ulja i njegove vrednosti ukazuju na prisustvo primarnih produkata oksidacije, peroksida i hidroperoksida. Kao što se iz tabele IV.17 vidi vrednosti peroksidnog broja kod svih uzoraka ulja su niske i kreću se u opsegu od 0,52 do 1,56 mmol kg<sup>-1</sup>, što ukazuje da su sva ulja, neposredno posle proizvodnje dobrog kvaliteta. Najniža vrednost 0,52 mmol kg<sup>-1</sup> je kod uzorka 9, koji je dobijen presovanjem delimično oljuštenog semena (sa 10% ljuske), a bez prisustva nečistoća. Kod uzorka 11, peroksidni broj ima najveću vrednost, 1,56 mmol kg<sup>-1</sup>. To je uzorak dobijen presovanjem semena sa 20% ljuske i 10% nečistoća, što je ujedno i najveći sadržaj ljuske i nečistoća u semenu pripremljenom za presovanje. Vrednosti peroksidnog broja ostalih uzoraka ulja su u rasponu od 0,52-1,56 mmol kg<sup>-1</sup>, sa tim da su veće vrednosti kod ulja dobijenih od semena sa prisutnim nečistoćama, dok istovremeno razlike u sadržaju ljuske ne dovode do značajnijih variranja vrednosti peroksidnog broja. Sa slike IV.19a se, takođe vidi da na vrednost peroksidnog broja ulja neposredno nakon presovanja, utiče sadržaj nečistoća, tako što povećanjem sadržaja nečistoća raste i vrednost peroksidnog broja. Sadržaj ljuske nema većeg uticaja na početne vrednosti peroksidnog broja.

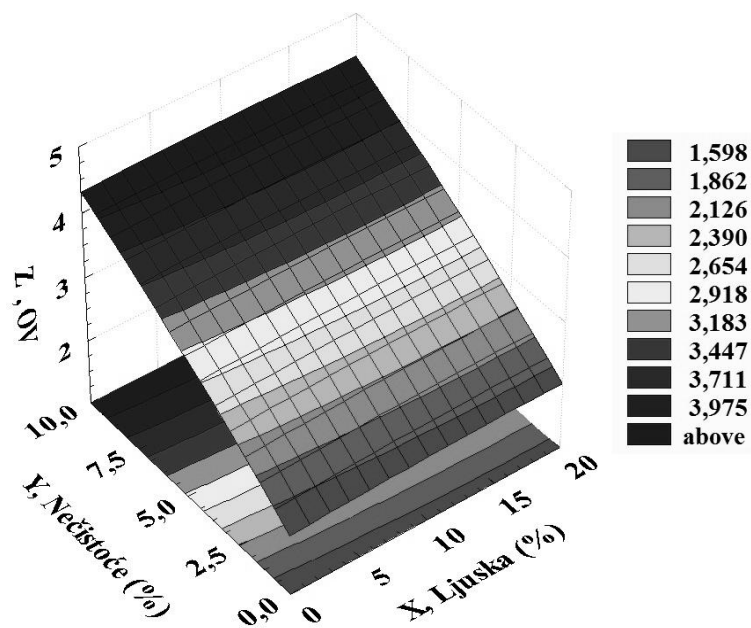


a)

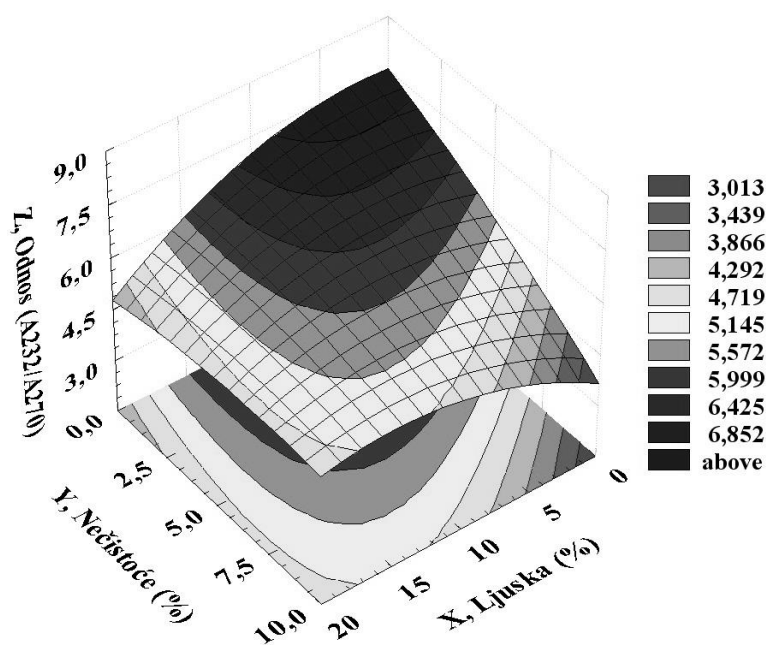


b)

**Slika IV.19.** 3D zavisnosti pokazatelja kvaliteta: a) peroksidnog broja i b) anisidinskog broja „svežih” uzoraka ulja od sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu prilikom presovanja



a)



b)

Slika IV.20. 3D zavisnosti pokazatelja kvaliteta: a) oksidativne vrednosti i b) odnosa  $A_{232nm}^{1\%}/A_{270nm}^{1\%}$  „svežih” uzoraka ulja od sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu prilikom presovanja





Anisidinski broj omogućuje direktno određivanje sadržaja neisparljivih karbonilnih jedinjenja, tj. sekundarnih produkata oksidacije, koji su prisutni u ulju, a nastali su razgradnjom primarnih produkata oksidacije. Određivanjem anisidinskog broja moguće je potpunije proceniti kvalitet ulja. Iako zakonski propisi kvaliteta nemaju ograničenja, smatra se da bi za rafinisano ulje dobrog kvaliteta anisidinski broj trebalo da bude manji od 10, a za hladno presovana ulja suncokreta, soje, uljane repice i sl., manji od 5 (Shahidi i Zhong, 2005).

Na početku ispitivanja vrednosti anisidinskog broja su 0 kod ulja dobijenih bez prisutnih nečistoća prilikom presovanja semena (uzorci 9 i 10). Ulja neposredno nakon presovanja koja su dobijena od semena sa najvećim sadržajem nečistoća 10% imaju najveće vrednosti anisidinskog broja 1,55 i 1,36 (uzorci 6 i 11, redom). Uzorci ulja 2 i 7, sa malim sadržajem nečistoća u semenu (2,5%) imaju i male vrednosti anisidinskog broja (0,24 i 0,27, redom). Sa slike IV.19b se vidi da sa povećanjem sadržaja nečistoća u semenu, odnosno materijalu za presovanje rastu i vrednosti anisidinskog broja ulja. Blagi porast anisidinskog broja uzrokuje i povećanje sadržaja ljuske u materijalu za presovanje. Imajući u vidu male vrednosti anisidinskog broja, ispod 1,5, može se konstatovati da su sva proizvedena hladno presovana ulja, sa aspekta prisustva sekundarnih produkata oksidacije, dobrog kvaliteta.

Oksidativna vrednost se smatra veoma korisnim pokazateljem kvaliteta i oksidativnog stanja ulja, sa obzirom na to da se preko peroksidnog broja stiče uvid o trenutnom oksidativnom stanju ulja, a na bazi anisidinskog broja dobija podatak o „oksidativnoj prošlosti”. Oksidativna vrednost treba da bude ispod 10 (Dimić i Turkulov, 2000). Kod uzorka 9 oksidativna vrednost je najmanja i iznosi 1,05, dok je kod uzorka 6 najveća, 4,49. Sa slike IV.20a se uočava da se povećanjem sadržaja nečistoća prilikom presovanja semena povećava i oksidativna vrednost ulja, dok sadržaj ljuske u semenu za presovanje nema značajan uticaj na oksidativnu vrednost ulja.

Odnos specifičnih apsorbancija  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  se kreće od 4,22 kod uzorka ulja proizvedenog presovanjem semena sa sadržajem ljuske 20% i sadržajem nečistoća 10% (uzorak 11), do 8,02 kod uzorka ulja od semena bez prisutne ljuske (0%) i nečistoća (0%) (tabela IV.17). Prilikom razmatranja vrednosti odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$ , u pojedinim slučajevima treba uzeti u obzir i pojedinačne vrednosti  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  i  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ . Manje vrednosti odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  ne moraju uvek značiti i dobar kvalitet ulja, jer njihovo smanjenje može biti posledica povećanja vrednosti  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ , odnosno porasta sadržaja konjugovanih triena u ulju, slika IV.20b.

Matematički modeli - polinomi drugog stepena dobijeni su primenom metodologije odzivnih površina. Modeli su prikazani jednačinom opšteg oblika  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$  (izraz II.6, poglavlje II.5), gde su:  $y$  - odzivi, odnosno zavisno promenljive,  $x_1$  i  $x_2$  - nezavisno promenljive, a  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  i  $b_{12}$  - koeficijenti regresije. Vrednosti regresionih koeficijenata u jednačinama dobijenih matematičkih modela prikazane su u tabeli IV.18.

**Tabela IV.18.** Vrednosti regresionih koeficijenata u jednačinama dobijenih matematičkih modela - polinoma drugog stepena

Regresioni koeficijenti	Peroksidni broj (mmol kg <sup>-1</sup> )	Anisidinski broj 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> /A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
$b_0$	0,634	0,074	1,336	7,330
Linearni				
$b_1$	0,023	-0,037	0,011	-0,035
$b_2$	0,149	0,032	0,329	-0,483
Kvadratni				
$b_{11}$	-0,002	0,004	0,000	-0,003
$b_{22}$	-0,011	0,017	-0,004	0,015
Interakcija				
$b_{12}$	0,004	-0,008	-0,001	0,013
$R^2$	0,6378	0,8019	0,8599	0,6269
$R$	0,7986	0,8955	0,9273	0,7918
Standardna greška ( $n=11$ )	0,1493	0,1655	0,3412	0,5140
$p$ -vrednost (95%)	0,00036	< 0,0001	< 0,0001	0,00044

#### IV.5.2.2. Višestruka linearna regresiona analiza

Višestruka linearna regresiona analiza, MLR je matematička metoda koja omogućava da u obzir bude uzeto više faktora - nezavisno promenljivih ( $x_1, x_2, \dots$ ), koje imaju uticaja na jednu zavisno promenljivu ( $y$ ). Kao zavisno promenljive ( $y$ ) uzeti su pojedini pokazatelji kvaliteta hladno presovanih ulja: sadržaj vode i drugih isparljivih materija ( $\omega_{vlage}$ ), kiselinski broj (Kbr) i oksidativna vrednost (OV), a nezavisno promenljive su bile sadržaj ljuske ( $\omega_{ljuske}$ ) i sadržaj nečistoća ( $\omega_{nečistoća}$ ) u semenu prilikom presovanja. Na osnovu eksperimentalnih podataka (tabela IV.17) formirani su matematički modeli prema izrazu II.4, poglavlje II.5. Dobijeni su sledeći MLR modeli namenjeni predviđanju odabranih pokazatelja kvaliteta hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa:

**Model IV.9:**  $\omega_{vlage} = 0,0015 \omega_{ljuske} + 0,0011 \omega_{nečistoća} + 0,0572$

**Model IV.10:**  $Kbr = -0,0061 \omega_{ljuske} + 0,0812 \omega_{nečistoća} + 0,8925$

**Model IV.11:**  $OV = -0,0176 \omega_{ljuske} + 0,2861 \omega_{nečistoća} + 1,9384$



Formirane MLR jednačine (IV.9-IV.11) su dobri pokazatelji zavisnosti parametara kvaliteta hladno presovanih ulja od sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu prilikom presovanja. Pozitivne vrednosti koeficijenata koji se u MLR jednačinama nalaze uz nezavisno promenljivu  $\omega_{\text{nečistoća}}$  ukazuju na veći uticaj sadržaja nečistoća na ispitane pokazatelje kvaliteta ulja.

Validnost postavljenih MLR modela ispitana je unakrsnom validacijom, a dobijeni osnovni statistički parametri prikazani su u tabeli IV.19.

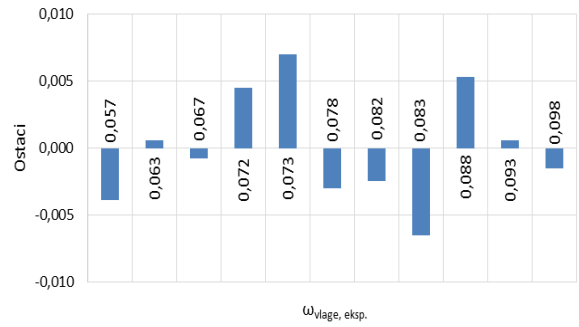
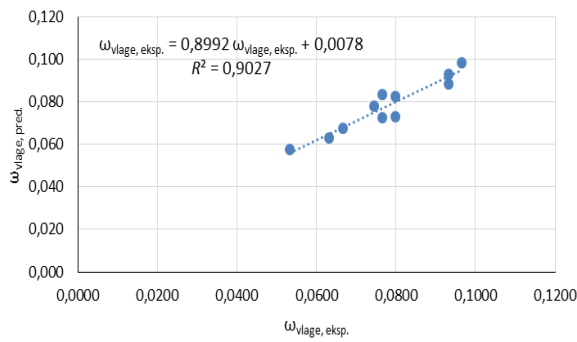
Na osnovu koeficijenata korelacije i determinacije može se zaključiti da postavljeni MLR modeli opisuju veoma jake korelacije između promenljivih i da se predviđanje pokazatelja kvaliteta ulja može postići sa prihvatljivom greškom predviđanja.  $VIF$  vrednosti ukazuju da je multikolinearnost u MLR modelima zanemarljiva.

**Tabela IV.19.** Parametri statističkog kvaliteta MLR matematičkih modela

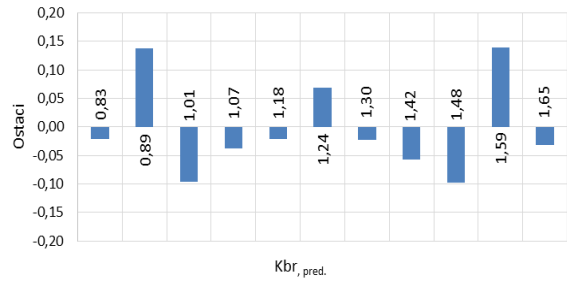
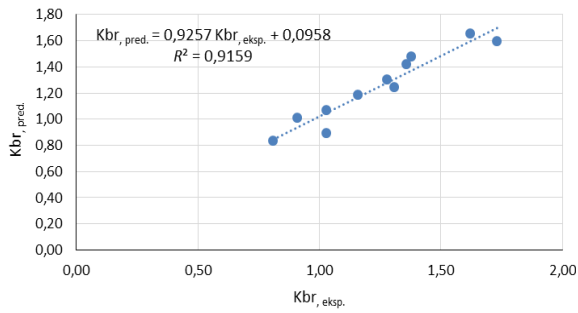
Parametar	Model		
	IV.9	IV.10	IV.11
$R$	0,9502	0,9570	0,9258
$R^2$	0,9028	0,9159	0,8571
$R^2_{adj}$	0,8786	0,8949	0,8214
$R^2_{CV}$	0,8126	0,8147	0,7449
$F$	37,1700	43,5800	23,9900
$p$	0,000089	0,000050	0,000417
$SD$	0,0047	0,0925	0,4421
$CV\%$	6,0100	7,4669	13,8500
$PRESS$	0,0003	0,1507	2,7915
$TSS$	0,0018	0,8134	10,9420
$PRESS/TSS$	0,1877	0,1853	0,2551
$VIF(x_1)$	1,19	1,19	1,19
$VIF(x_2)$	1,19	1,19	1,19

Nakon pronalaženja odgovarajućih MLR matematičkih zavisnosti između pokazatelja kvaliteta i sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća ispitana je korelacija između eksperimentalno dobijenih vrednosti i vrednosti dobijenih pomoću postavljenih matematičkih modela. Između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti postoji dobro slaganje, a odsecci zavisnosti prikazanih na slici IV.21 su za sve modele veoma bliski nuli, dok nagibi teže jedinici. Nasumična raspodela ostataka oko  $y=0$  ose govori o visokoj preciznosti predviđanja pokazatelja kvaliteta i oksidativnog stanja pomoću postavljenih modela.

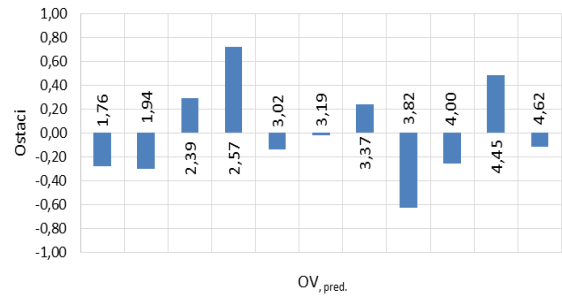
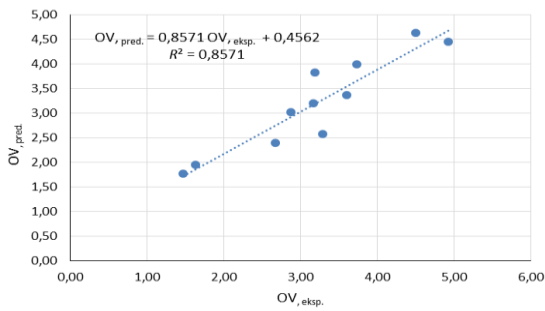
Na slici IV.21 su grafički prikazane korelacije između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti oksidativne vrednosti (OV) ulja, kao i raspodela ostataka oko  $y$ -ose u odnosu na predviđene vrednosti.



a)



b)



c)

Slika IV.21. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti oksidativne vrednosti ulja računatih po modelima: a) IV.9; b) IV.10 i c) IV.11



### IV.5.3. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na nutritivnu vrednost i antioksidativnu aktivnost hladno presovanih ulja

U tabeli IV.20 prikazani su rezultati ispitivanja pokazatelja nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti „svežih” uzoraka hladno presovanih ulja proizvedenih od semena suncokreta visokooleinskog hibrida NS-H-6326 sa različitim sadržajem ljuske i sadržajem nečistoća.

**Tabela IV.20.** Vrednosti pokazatelja nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti „svežih” uzoraka ulja

Oznaka uzorka	Ukupni tokoferoli i tokotrienoli ( $\gamma_{\text{tok.}}$ ), mg kg <sup>-1</sup>	Ukupne fenolne materije ( $\gamma_{\text{fen.}}$ ), mg kg <sup>-1</sup>	Antioksidativna aktivnost (EC50), mg <sub>ulja</sub> mg <sub>DPPH</sub> · <sup>-1</sup>	Antiradikalni potencijal (ARP), mg <sub>DPPH</sub> · mg <sub>ulja</sub> <sup>-1</sup>
1*	558,38	8,34	196,51	33,03
2	573,75	5,60	195,38	33,16
3	499,94	16,80	208,47	31,13
4	536,55	18,59	199,97	32,43
5	562,06	10,36	191,87	33,84
6	537,33	20,99	190,73	34,03
7	548,56	6,28	179,66	36,13
8	509,97	7,41	202,56	32,13
9	580,83	4,53	208,02	31,21
10**	558,51	3,15	202,37	32,09
11**	501,87	21,83	220,59	29,43

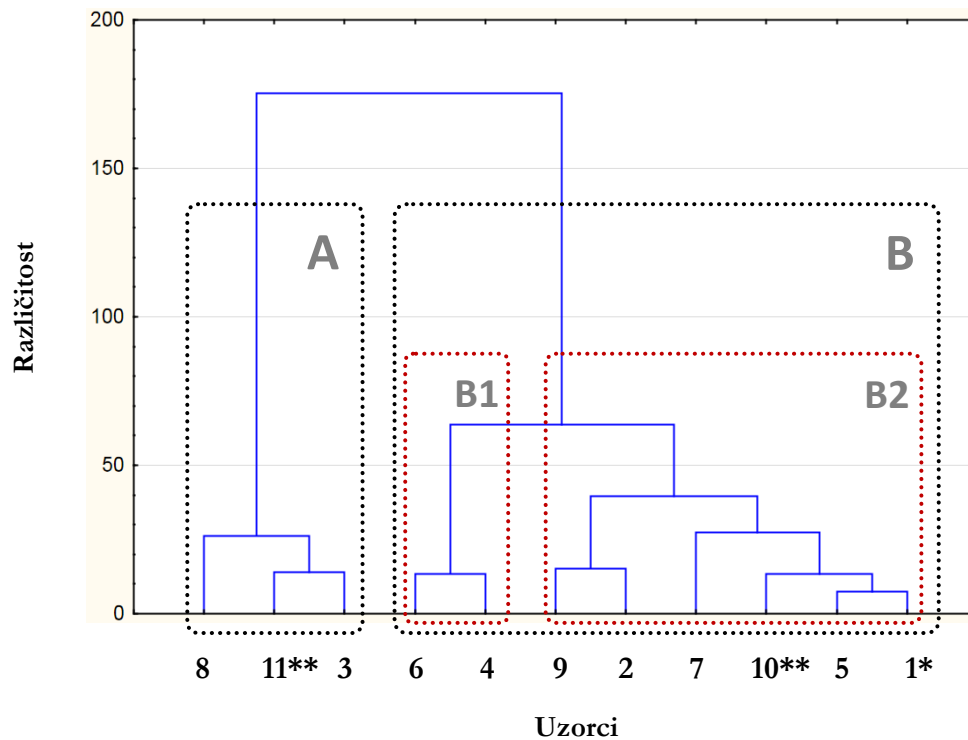
\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

#### IV.5.3.1. Klaster analiza

Klasifikovanjem uzoraka ulja grupisani su primenjeni tehnološki parametri prilikom presovanja semena sa aspekta uticaja sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu na nutritivnu vrednost i antioksidativnu aktivnost hladno presovanih ulja.

Uzorci ulja proizvedeni od semena suncokreta sa sadržajem ljuske 0-20% i sadržajem nečistoća 0-10%, klasifikovani su hijerarhijskom klaster analizom na osnovu utvrđenih vrednosti pokazatelja nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti, tabela IV.20. Rezultati klasterovanja dobijeni metodom minimuma varijanse - Vardovim metodom (*Ward's method*), klasterovanjem zasnovanim na Euklidovim rastojanjima prikazani su dendrogramom, slika IV.22.



**Slika IV.22.** Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljuske i nečistoća u semenu na nutritivnu vrednost i antioksidativnu aktivnost proizvedenih ulja

Dendrogram čine dva glavna klastera, A i B. U klasteru A su uzorci 3, 8 i 11, proizvedeni presovanjem semena sa 5% ljuske i 7,5% nečistoća, bez ljuske sa 5% nečistoća i sa 20% ljuske i 10% nečistoća. Kod ovih uzoraka sadržaj ukupnih tokoferola i tokotrienola je manji u odnosu na sve ostale uzorke i kreće se u intervalu 499,94-509,97 mg kg<sup>-1</sup>. Vrednosti EC50 su veće u odnosu na većinu ostalih uzoraka i kreću se u intervalu 202,56-220,59 mg<sub>ulja</sub> mg<sub>DPPH</sub><sup>-1</sup>. Prema tome male su i vrednosti antiradikalnog potencijala, 29,43-31,13 mg<sub>ulja</sub> mg<sub>DPPH</sub><sup>-1</sup>. Sadržaj ukupnih fenolnih materija kod uzoraka A klastera kreće se u relativno širokom intervalu, od 7,41 mg kg<sup>-1</sup> kod uzorka 8 do 21,83 mg kg<sup>-1</sup> kod uzorka 11, što ukazuje da se, kako sa povećanjem sadržaja ljuske, tako i sa povećanjem sadržaja nečistoća u semenu dobijaju hladno presovana ulja visookooleinskog tipa sa manjim sadržajem ukupnih tokoferola i tokotrienola i lošijom antioksidativnom aktivnosti, bez obzira na to što je veći sadržaj ljuske i nečistoća u semenu imao za posledicu veći sadržaj ukupnih fenolnih materija u ulju.

U drugi B klaster koji se deli na dva podklastera, B1 i B2 obeležena isprekidanim crvenim linijama, razvrstani su svi ostali uzorci. Podklaster B1 čine uzorci ulja 4 i 6 proizvedeni presovanjem semena sa 15%, odnosno 10% ljuske i 7,5%, odnosno 10% nečistoća. Ovi uzorci imaju bolji nutritivni kvalitet sa nešto većim sadržajem ukupnih tokoferola i tokotrienola (536,55 i 537,33 mg kg<sup>-1</sup>) i većim sadržajem ukupnih fenolnih materija (18,59 i 20,99 mg kg<sup>-1</sup>) u odnosu na uzorke 3, 8 i 11. Vrednosti EC50 su 199,97 i 190,73 mg<sub>ulja</sub> mg<sub>DPPH</sub><sup>-1</sup>, pa su male i vrednosti antiradikalnog potencijala, 32,43 i 34,03 mg<sub>ulja</sub> mg<sub>DPPH</sub><sup>-1</sup>. Prisustvo ljuske u semenu 5-20% i prisustvo nečistoća 5-10% sa izuzetkom sadržaja ukupnih fenolnih materija su nepovoljni uslovi sa aspekta proizvodnje hladno presovanog ulja visoke nutritivne vrednosti i visoke antioksidativne aktivnosti.



Podklaster B2 čine uzorci ulja 1, 2, 5, 7, 9 i 10 proizvedeni presovanjem semena sa 0-20% ljuske i 0-5% nečistoća. Ovi uzorci imaju bolji nutritivni kvalitet u odnosu na uzorke koji pripadaju klasteru A i podklasteru B1, sa znatno većim sadržajem ukupnih tokoferola i tokotrienola (548,56-580,83 mg kg<sup>-1</sup>), ali sa niskim sadržajem ukupnih fenolnih materija (3,15-10,36 mg kg<sup>-1</sup>). Vrednosti EC50 su manje i kreću se u intervalu 179,66-208,02 mg<sub>ulja</sub> mg<sub>DPPH</sub><sup>-1</sup>, pa su veće vrednosti antiradikalnog potencijala, 31,21 i 36,13 mg<sub>DPPH</sub> mg<sub>ulja</sub><sup>-1</sup>. U pogledu nutritivnog kvaliteta kao najbolji izdvojili su se uzorak ulja 2, koje je proizvedeno presovanjem semena sa 5% ljuske i 2,5% nečistoća, a posebno uzorak 9, proizveden presovanjem semena sa 10% ljuske, bez nečistoća. U ovim uljima sadržaj ukupnih tokoferola i tokotrienola je 573,75 i 580,83 mg kg<sup>-1</sup> i sadržajem ukupnih fenolnih materija 5,60 i 4,53 mg kg<sup>-1</sup>. Sa aspekta antioksidativne aktivnosti najbolji je uzorak 7, tj. ulje proizvedeno presovanjem semena sa 15% ljuske i 2,5% nečistoća kod kojeg su vrednosti EC50 179,66 mg<sub>ulja</sub> mg<sub>DPPH</sub><sup>-1</sup>, odnosno antiradikalni potencijal 36,13 mg<sub>DPPH</sub> mg<sub>ulja</sub><sup>-1</sup>. Prisustvo ljuske u semenu 5-20% i prisustvo nečistoća 0-5% sa izuzetkom sadržaja ukupnih fenolnih materija su povoljni uslovi u pogledu proizvodnje hladno presovanog ulja visoke nutritivne vrednosti i visoke antioksidativne aktivnosti.

#### IV.5.4. Predviđanje nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti hladno presovanih ulja

##### IV.5.4.1. Višestruka linearna regresiona analiza

Kao zavisno promenljive za višestruku linearnu regresionu analizu uzeti su pojedini pokazatelji nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti hladno presovanih ulja i to ukupne fenolne materije, a kao nezavisno promenljive su sadržaj ljuske ( $\omega_{ljuske}$ ) i sadržaj nečistoća ( $\omega_{nečistoća}$ ) u semenu prilikom presovanja. Matematički modeli opšteg oblika datog izrazom II.4, poglavlje II.5, formirani su na osnovu eksperimentalnih podataka, tabela IV.20). Dobijen je MLR model IV.12 namenjen predviđanju ukupnih fenolnih materija ( $\gamma_{fen.}$ ) hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa:

**Model IV.12:** 
$$\gamma_{fen.} = 0,0978 \omega_{ljuske} + 1,7976 \omega_{nečistoća} + 1,2961$$

Formirana MLR jednačina je dobar pokazatelj zavisnosti ukupnih fenolnih materija hladno presovanog ulja od sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu prilikom presovanja.

Validnost postavljenog MLR modela proverena je pomoću unakrsne validacije sa osnovnim statističkim parametrima prikazanim u tabeli IV.21.

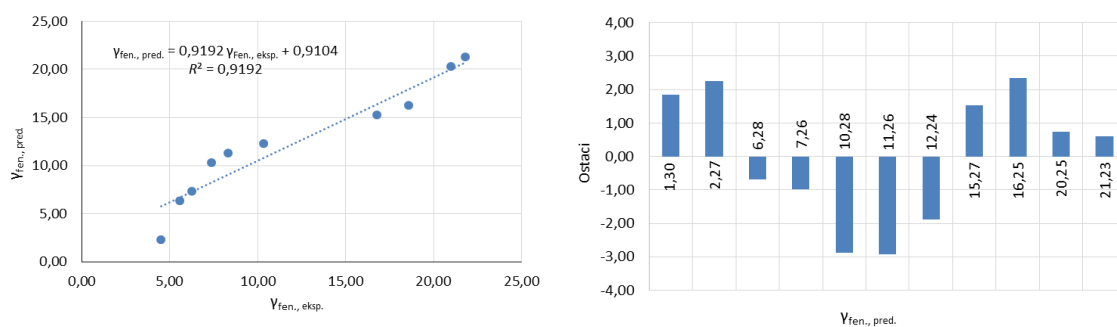
Na osnovu koeficijenata korelacije i determinacije može se zaključiti da postavljeni MLR model opisuje veoma jaku korelaciju između promenljivih i da se predviđanje ukupnih fenolnih materija u ulju može postići sa prihvatljivom greškom predviđanja. *VIF* vrednosti ukazuju da se multikolinearnost prisutna u MLR modelu može zanemariti (*VIF* < 10).



Tabela IV.21. Statističke karakteristike formiranog MLR modela

Parametar	Model IV.12	Parametar	Model IV.12
$R$	0,9587	$PRESS$	73,3146
$R^2$	0,9192	$TSS$	482,8782
$R^2_{adj}$	0,8990	$PRESS/TSS$	0,1518
$R^2_{CV}$	0,8482		
$F$	45,4800	$VIF(x_1)$	1,19
$P$	0,000043	$VIF(x_2)$	1,19
$SD$	2,2089		
$CV\%$	19,6141		

Na slici IV.23 prikazana je korelacija između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti sadržaja ukupnih fenolnih materija, kao i raspodela ostataka oko y-ose u odnosu na predviđene vrednosti.



Slika IV.23. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti sadržaja ukupnih fenolnih materija računatih po modelu IV.12

Za utvrđene MLR matematičke zavisnosti između pokazatelja nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti i sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća ispitana je korelacija između eksperimentalno dobijenih vrednosti i vrednosti dobijenih pomoću postavljenog matematičkog modela. Odsečki zavisnosti prikazane na slici IV.23 su za utvrđeni model veoma bliski nuli, dok nagibi teže jedinici, što znači da između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti postoji dobro slaganje, a raspodela ostataka oko  $y=0$  ose je nasumična i ukazuje na visoku preciznost predviđanja pokazatelja nutritivne vrednosti i antioksidativne aktivnosti pomoću postavljenog modela, odnosno na nepostojanje statističke greške u modelima.





#### IV.5.5. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na kvalitet pogače i prinos hladno presovanih ulja

U tabeli IV.22 prikazani su rezultati ispitivanja pokazatelja kvaliteta pogače i prinosa hladno presovanih ulja proizvedenih od semena hibrida NS-H-6326, u zavisnosti od sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu.

**Tabela IV.22.** Vrednosti pokazatelja kvaliteta pogače i prinosa hladno presovanog ulja

Oznaka uzorka	Sadržaj vlage ( $\omega_{vlage}$ ), %	Sadržaj ulja ( $\omega_{ulja}$ ), %	Količina presovanog ulja (U), %	Stepen dejstva presovanja (P), %
1*	6,61	22,47	23,98	51,39
2	6,01	26,60	24,17	47,43
3	6,01	26,74	21,38	44,33
4	6,96	16,33	26,07	61,28
5	7,22	14,22	27,01	65,27
6	6,98	15,80	27,97	63,66
7	6,71	17,41	27,84	61,31
8	5,42	36,35	15,94	30,44
9	6,51	23,78	25,50	51,47
10**	5,19	42,68	12,30	22,32
11**	7,31	15,13	23,50	60,62

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

##### IV.5.5.1. Klaster analiza

Uzorci ulja proizvedeni presovanjem semena sa različitim sadržajem ljuske 0-20% i nečistoća 0-10%, klasifikovani su pomoću hijerarhijske klaster analize na osnovu sadržaja vlage i sadržaja ulja u pogači, kao i na osnovu pokazatelja prinosa ulja (tabela IV.22).

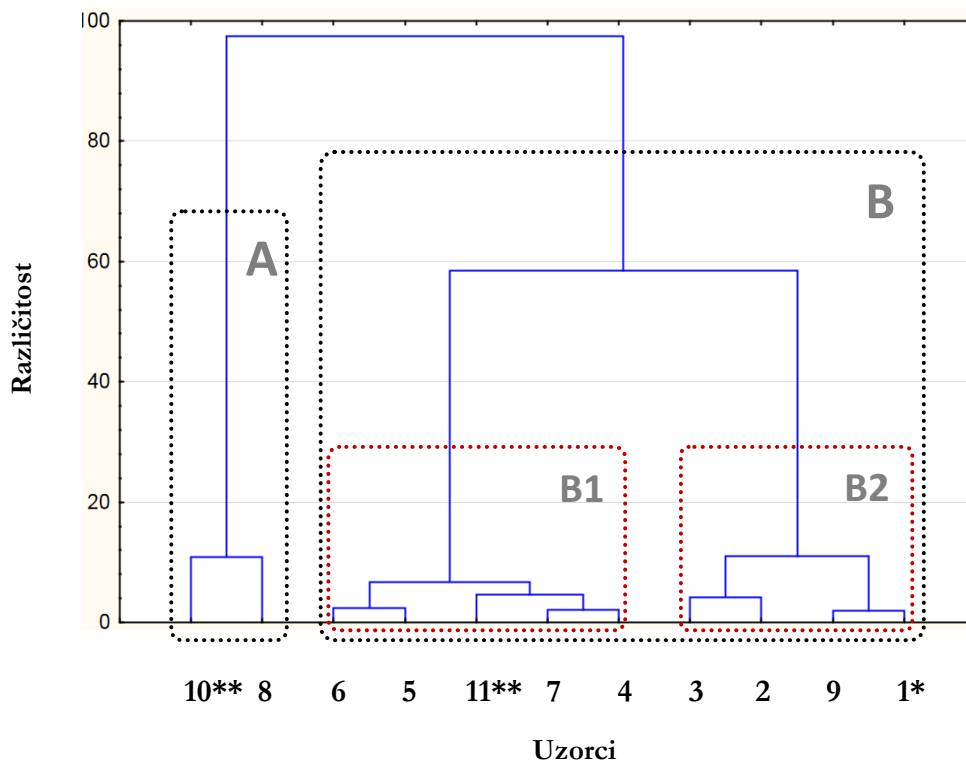
Rezultati hijerarhijske klaster analize zasnovane na Euklidovim rastojanjima urađeno je Vardovim metodom, a dobijeni klasteri su prikazani pomoću dendrograma, slika IV.24.

Na dendrogramu se uočavaju dva glavna klastera, A i B. Klaster A formiraju uzorci 8 i 10 proizvedeni presovanjem semena bez ljuske, tj. jezgra sa 5% nečistoća (uzorak 8), odnosno semena bez ljuske i bez nečistoća (uzorak 10). Ovi uzorci zbog odsustva ljuske imaju najmanji sadržaj vlage u pogači, 5,42 i 5,19%, redom, a samim tim je sadržaj ulja koje ostaje u pogači veoma visok, 36,35 i 42,68%, redom. To govori da presovanje semena bez ljuske veoma nepovoljno utiče na prinos ulja, dok prisustvo nečistoća nema velikog uticaja na sadržaj ulja koje ostaje u pogači. Sa aspekta iskorišćenja ulja, ono je kod ovih uzoraka najmanje, tj. prinos je samo 30,44 i 22,32%, redom.

Klaster B se deli na dva podklastera. Podklaster B1 čine uzorci ulja 4-7 i 11 proizvedeni presovanjem semena sa 10-20% ljuske i 2,5-10% nečistoća. Zbog većeg udela ljuske seme se lakše presuje, količina ulja koje ostaje u pogači je manja (14,22-17,41%), a uzimajući u obzir i sadržaj vlage, stepen dejstva presovanja je najveći, od 60,62 do 65,27%. U



podklasteru B2 su uzorci ulja 1-3 i 9 proizvedeni presovanjem semena sa 5-10% ljuske i 0-5% nečistoća. Kod ovih uzoraka veće količine ulja ostaju u pogači (22,47-26,74%), a prinos ulja je za 10-15% manji od uzoraka iz klastera B1. Prisustvo ljuske u semenu 10-20% i prisustvo nečistoća 0-5% su najpovoljniji uslovi sa aspekta proizvodnje hladno presovanog ulja i pogače u kojoj ne ostaje velika količina ulja.



**Slika IV.24.** Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljuske i nečistoća u semenu na kvalitet pogače i prinos proizvedenih ulja

#### IV.5.5.2. Analiza glavnih komponenta

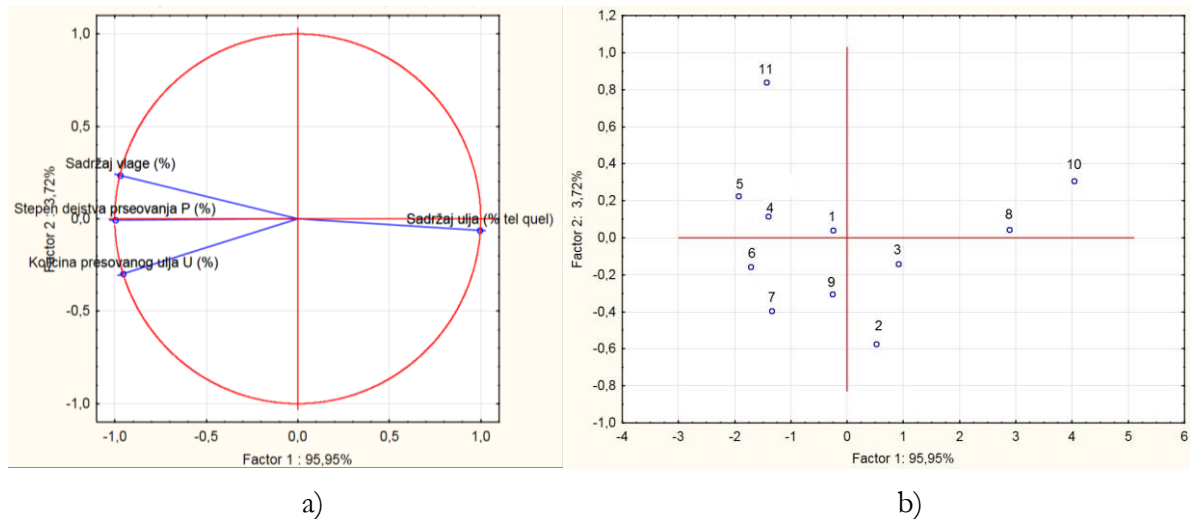
PCA je urađena da bi se dobila detaljnija slika o razlikama između proizvedenih hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa na osnovu sadržaja vlage i ulja u pogači, odnosno prinosa ulja. Rezultati PCA izvedene pomoću SVD algoritma su prikazani na slici IV.25.

PCA model obuhvata dve glavne komponente, odnosno dva faktora, koji zajedno čine 99,67% varijanse, kojoj skoro u potpunosti doprinosi samo prvi faktor (*Factor 1*) i to sa 95,95%, a drugi (*Factor 2*) sa samo 3,72% varijabiliteta.

Sa slike IV.25a se može uočiti da se duž *Factor 1* - ose razdvajaju pokazatelji kvaliteta pogače i prinosa ulja na dve grupe. Ka pozitivnim vrednostima skora orjentisane su samo vrednosti za sadržaj ulja, dok su ostali pokazatelji pozicionirani ka negativnim vrednostima. Svi pokazatelji imaju veoma visoke skorove, tj. bliske 1,0.



Druga glavna komponenta (*Factor 2*) malo doprinosi ukupnom varijabilitetu. Veoma blizu *Factor 2* - ose pozicioniran je, u pozitivnom delu sadržaj vlage, a u drugom sadržaj ulja i parametri prinosa ulja. U ovom slučaju skorovi su 0,25 i manji, odnosno teže 0,0.



**Slika IV.25.** Rezultati PCA uticaja sadržaja ljuske i nečistoća na kvalitet pogače i prinos proizvedenih ulja: a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponenta

Ulja dobijena presevanjem semena sa različitim sadržajima ljuske i nečistoća formiraju jednu grupu u blizini *Factor 1* - ose koju čine uzorci klaster analizom razvrstani u klaster B2. U drugoj većoj grupi nalaze se svi uzorci klastera B1. Ostali uzorci (8 i 10 iz klastera A), iako međusobno slični su znatno udaljeni od *Factor 1* - ose i to ka pozitivnim vrednostima koeficijenata prve glavne komponente, slika IV.25a. U odnosu na *Factor 2* - osu jedino se može uočiti izdvajanje uzorka 11, pre svega po sadržaju vlage u pogači (7,31%) koji je veći u odnosu na sve ostale uzorke.

Ovakvo razdvajanje pokazatelja kvaliteta pogače i prinosa ulja je u skladu sa rezultatima koji su dobijeni klaster analizom (slika IV.24).

## IV.5.6. Predviđanje kvaliteta pogače i prinosa hladno presevanih ulja

### IV.5.6.1. Višestruka linearna regresiona analiza

Za MLR analizu kao zavisno promenljive uzeti pojedini pokazatelji kvaliteta pogače i prinosa hladno presevanih ulja: sadržaj vlage ( $\omega_{vlage}$ ) i sadržaj ulja ( $\omega_{ulja}$ ) u pogači, a kao nezavisno promenljive sadržaj ljuske ( $\omega_{ljuske}$ ) i sadržaj nečistoća ( $\omega_{nečistoća}$ ) u semenu prilikom presevanja. Na osnovu eksperimentalnih podataka (tabela IV.22) formirani su matematički modeli opšteg oblika datog izrazom II.4, poglavlje II.5. MLR modeli namenjeni predviđanju



odabranih pokazatelja kvaliteta pogače i prinosa hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa su sledeći:

**Model IV.13:**  $\omega_{vlage} = 0,0871 \omega_{ljuske} + 0,0389 \omega_{nečistoća} + 5,3825$

**Model IV.14:**  $\omega_{ulja} = -1,0733 \omega_{ljuske} - 0,5813 \omega_{nečistoća} + 37,0500$

Formirane MLR jednačine (IV.13 i IV.14) dobro opisuju zavisnosti parametara kvaliteta pogače i prinosa hladno presovanog ulja od sadržaja ljuske ( $\omega_{ljuske}$ ) i sadržaja nečistoća ( $\omega_{nečistoća}$ ) u semenu prilikom presovanja. Negativne vrednosti koeficijenata uz nezavisno promenljive ukazuju na njihov negativan uticaj na ispitane pokazatelje.

Provera validnosti postavljenih MLR modela urađena je pomoću unakrsne validacije sa osnovnim statističkim parametrima prikazanim u tabeli IV.23.

**Tabela IV.23.** Statističke karakteristike formiranih MLR modela

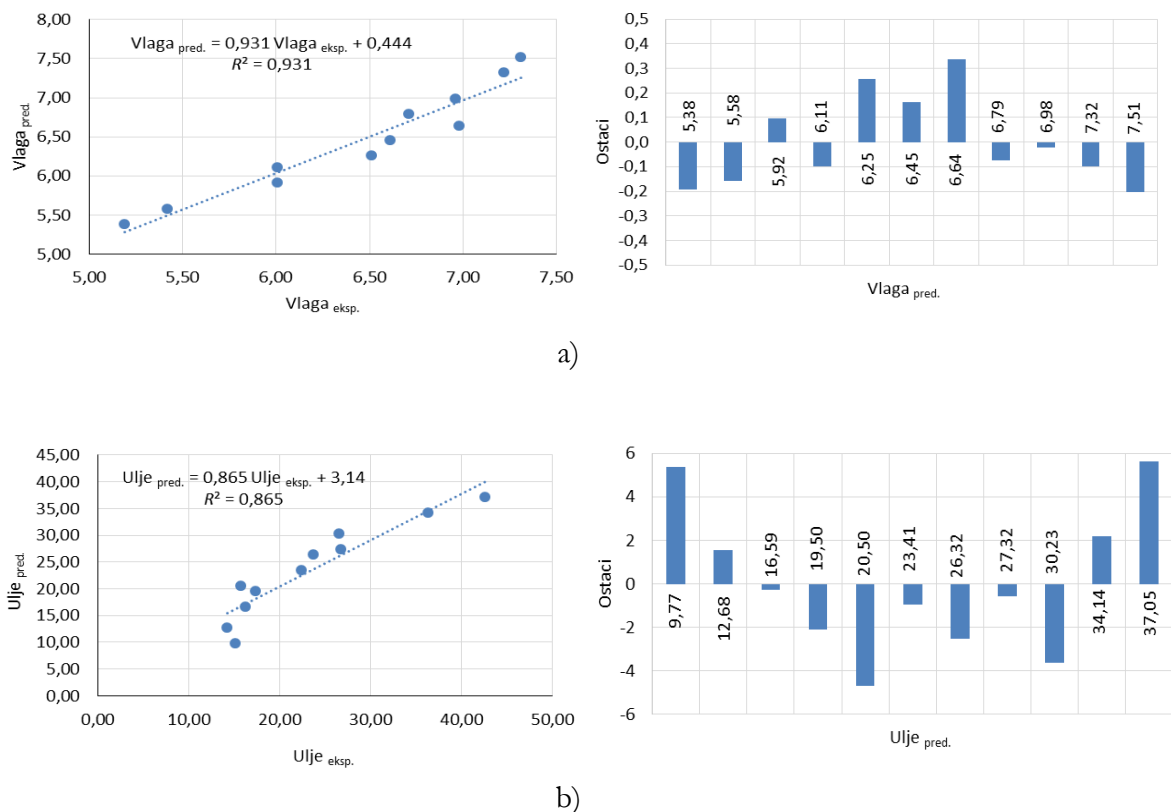
Parametar	Model	
	IV.13	IV.14
<i>R</i>	0,9650	0,9305
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9313	0,8659
<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,9141	0,8324
<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>CV</sub>	0,8499	0,6929
<i>F</i>	54,2033	25,8329
<i>p</i>	0,000022	0,000323
<i>SD</i>	0,2074	3,7924
<i>CV</i> %	3,2160	16,1998
<i>PRESS</i>	0,7514	263,4902
<i>TSS</i>	5,0060	858,1150
<i>PRESS/TSS</i>	0,1501	0,3071
<i>VIF</i> ( <i>x</i> <sub>1</sub> )	1,19	1,19
<i>VIF</i> ( <i>x</i> <sub>2</sub> )	1,19	1,19

Za postavljene MLR modele se, na osnovu koeficijenata korelacije i determinacije može zaključiti da opisuju veoma jake korelacije između promenljivih pa se predviđanje pokazatelja kvaliteta pogače i prinosa ulja može postići sa prihvatljivom greškom predviđanja. Na osnovu *VIF* vrednosti vidi se da je multikolinearnost u MLR modelima zanemarljiva.

Na slici IV.26 su prikazane korelacije između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti sadržaja vlage i ulja u pogači, kao i raspodela ostataka oko y-ose u zavisnosti od predviđenih vrednosti.



Za utvrđene odgovarajuće MLR matematičke zavisnosti između pokazatelja kvaliteta pogače i prinosa ulja i sadržaja ljuške i sadržaja nečistoća ispitana je korelacija između eksperimentalno dobijenih vrednosti i vrednosti dobijenih pomoću postavljenih matematičkih modela. Između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti postoji dobro slaganje, odsecci zavisnosti prikazanih na slici IV.26 su za sve modele veoma bliski nuli, a nagibi teže jedinici. Nasumična raspodela ostataka oko  $y=0$  ose ukazuje na visoku preciznost predviđanja pokazatelja kvaliteta pogače i prinosa ulja pomoću postavljenih modela, odnosno o nepostojanju statističke greške u modelima.



Slika IV.26. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti sadržaja vlage i ulja u pogači računatih po modelima: a) IV.13 i b) IV.14

## IV.6. Uticaj ljuške i nečistoća na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja

U cilju ispitivanja uticaja ljuške i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja proizvedenih presovanjem semena suncokreta visokooleinskog tipa primenjeni su Schaal-oven i Rancimat test. Kod Schaal-oven testa oksidativne promene ulja ispitane su određivanjem peroksidnog broja (Pbr), anisidinskog broja (Abr) i specifičnih apsorbancija ( $A_{232nm}^{1\%}$  i  $A_{270nm}^{1\%}$ ), odnosno izračunavanjem oksidativne ili Totox vrednosti (OV) i odnosa specifičnih apsorbancija.



#### IV.6.1. Klaster analiza i analiza glavnih komponenta uticaja sadržaja ljuške i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja

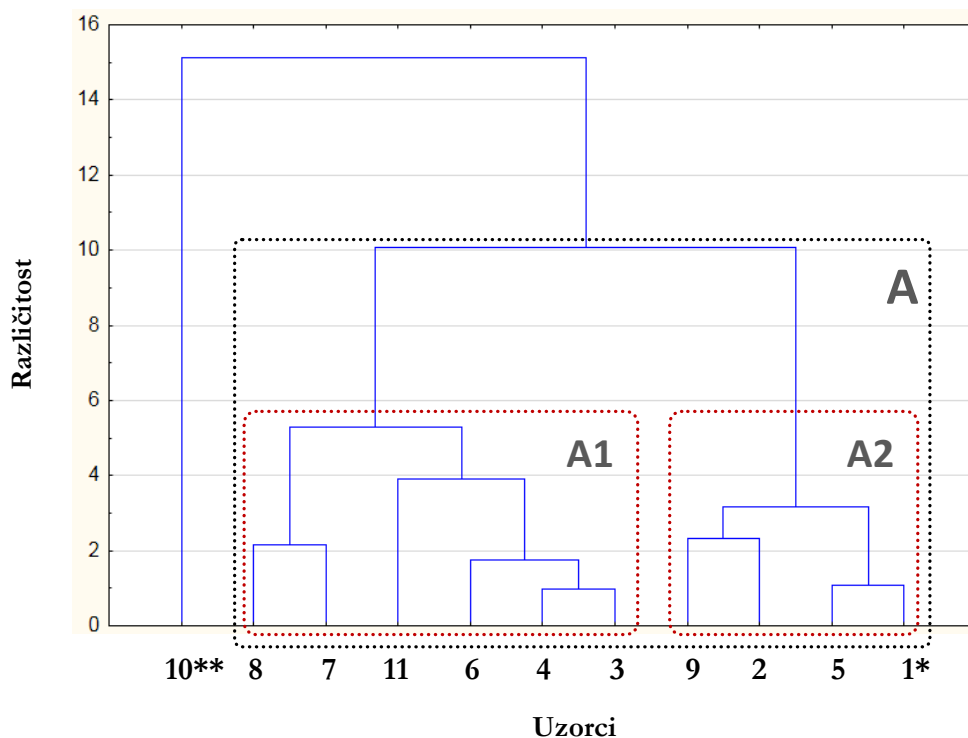
Klaster analiza i analiza glavnih komponenta (PCA) su izvedene u cilju klasifikacije uzoraka hladno presovanih ulja proizvedenih iz semena suncokreta visokooleinskog tipa presovanog sa sadržajem ljuške 0-20% i sadržajem nečistoća 0-10% na osnovu uticaja sadržaja ljuške i sadržaja nečistoća u semenu na oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja. Oksidativna stabilnost je ispitana:

- na temperaturi  $63\pm 2^{\circ}\text{C}$  u periodu do 49 dana (Schaal-oven test) i
- na temperaturi  $120^{\circ}\text{C}$  i pri protoku vazduha  $18-20\text{ l h}^{-1}$  (Rancimat test)

Vrednosti ispitivanih pokazatelja oksidativne stabilnosti prikazane su u Prilogu (tabele VII.7 i VII.8).

Rezultati klaster analize i PCA su dobijeni na osnovu vrednosti ispitivanih pokazatelja oksidativne stabilnosti ulja nakon 7, 21, 35 i 49 dana pri uslovima Schaal-oven testa. Prilikom klaster analize i PCA u obzir su uzimane i vrednosti indukcionog perioda ulja (IP), koje su dobijene primenom Rancimat testa pri temperaturi  $120^{\circ}\text{C}$  i protoku vazduha  $18-20\text{ l h}^{-1}$ .

Uzorci ulja klasifikovani su hijerarhijskom klaster analizom na osnovu utvrđenih vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti ulja. Rezultati klasterovanja dobijeni su Vardovim metodom, klasterovanjem zasnovanim na Euklidovim rastojanjima, a rezultati dobijeni na osnovu vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti ulja (tabele VII.7 i VII.8 u Prilogu) prikazani su dendrogramima, slike IV.27, IV.29, IV.31 i IV.33.



Slika IV.27. Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljuške i nečistoća u semenu na oksidativnu stabilnost proizvedenih ulja u periodu do 7 dana

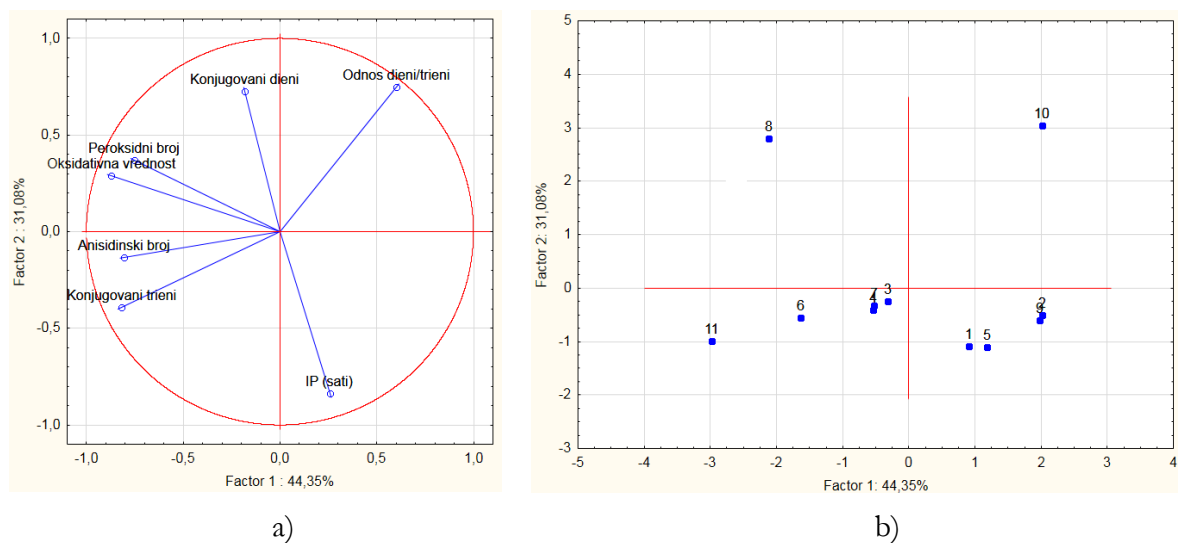


Na dendrogramu na slici IV.27 se uočava jedan veći glavni klaster A. Nakon 7 dana, uzorak ulja 10 proizveden presovanjem čistog jezgra, tj. semena bez ljuske i bez nečistoća se izdvaja iz klastera A, dok se u klasteru nalaze svi ostali uzorci.

Klaster A se deli na dva podklastera, A1 i A2. Podklaster A1 čine uzorci ulja 3, 4, 6, 7, 8 i 11. Uzorci 7 i 8 su veoma slični u pogledu oksidativne stabilnosti, a dobijeni su presovanjem semena sa 15% ljuske i 2,5% nečistoća, odnosno semena bez ljuske, tj. jezgra sa 5% nečistoća. Uzorci 3, 4, 6 i 11 su ulja proizvedena presovanjem semena sa 5-20% ljuske i visokim sadržajem nečistoća 7,5 ili 10%. Uzorci iz podklastera A1 imaju veće vrednosti peroksidnog broja (od 7,20 do 8,49 mmol kg<sup>-1</sup>), kao i veće vrednosti anisidinskog broja (od 0,55 do 1,58), odnosno veće oksidativne vrednosti (od 15,26 do 18,08). Veći sadržaj nečistoća u semenu 7,5-10% i uz prisustvo ljuske 5-20% prilikom proizvodnje ulja, najnepovoljnije je uticao na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja u periodu do 7 dana. Podklaster A2 čine uzorci ulja 1, 2, 5 i 9 proizvedeni presovanjem semena sa 5-20% ljuske i 0-5% nečistoća. U periodu do 7 dana ovi uzorci imaju nanje vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti. Prisustvo ljuske u 5-20% i manji sadržaj nečistoća u semenu 0-5% su uslovi koji povoljno utiču na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja.

Sa predstavljenog dendrograma se ne može videti na osnovu kojih zavisno promenljivih se uzorci ulja manje ili više razlikuju. PCA je urađena da bi se dobila detaljnija slika o razlikama u ispitanim pokazateljima oksidativne stabilnosti između hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa proizvedenih presovanjem semena sa različitim sadržajem ljuske i nečistoća (slika IV.28).

PCA model pokazatelja oksidativne stabilnosti sedmog dana Schaal-oven testa i indukcionog perioda dobijenog pomoću Rancimat testa, obuhvata dve glavne komponente, odnosno dva faktora, koji zajedno čine 75,43% varijanse, kojoj prvi faktor (*Factor 1*) doprinosi sa 44,35%, a drugi (*Factor 2*) sa 31,08% varijabiliteta. Rezultati PCA uticaja sadržaja ljuske i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja u periodu do 7 dana prikazani su na slici IV.28.



**Slika IV.28.** Rezultati PCA uticaja sadržaja ljuske i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja u periodu do 7 dana: a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponenata



Kako se sa slike IV.28a vidi, duž *Factor 1* - ose razdvajaju se ispitivani pokazatelji oksidativne stabilnosti ulja na dve grupe. Ka pozitivnim vrednostima skora orjentisane su samo vrednosti odnosa dieni/trieni i indukcionog perioda, dok su svi ostali pokazatelji pozicionirani ka negativnim vrednostima. U negativnom delu *Factor 1* - ose, locirani su upravo oni pokaztelji na osnovu kojih se uzorci ulja u najvećoj meri razlikuju. To su peroksidni i anisidinski broj, oksidativna vrednost i sadržaj konjugovanih triena sa skorovima 0,7-1,0. Odnos dieni/trieni ima zadovoljavajuće slaganje sa novoformiranom glavnom komponentom (*Factor 1*) sa nešto nižim skorom (0,5-0,7), dok indukcioni period ima skor ispod 0,5.

Druga glavna komponenta (*Factor 2*) manje doprinosi ukupnom varijabilitetu, 13,27%. Veoma blizu *Factor 2* - ose nalaze se u pozitivnom delu sadržaj konjugovanih diena i odnos dieni/trieni, a u negativnom indukcioni period, svi sa skorovima većim od 0,7 što govori da se uzorci duž *Factor 2* - ose u najvećoj meri razlikuju po sadržaju konjugovanih diena, odnosu dieni/trieni i indukcijom periodu. U ovom slučaju mali skorovi (ispod 0,5) pokazuju da doprinos druge glavne komponente ukupnom varijabilitetu nije visok kada su u pitanju analizirani parametri peroksidni i anisidinski broj, oksidativna vrednost i sadržaj konjugovanih triena.

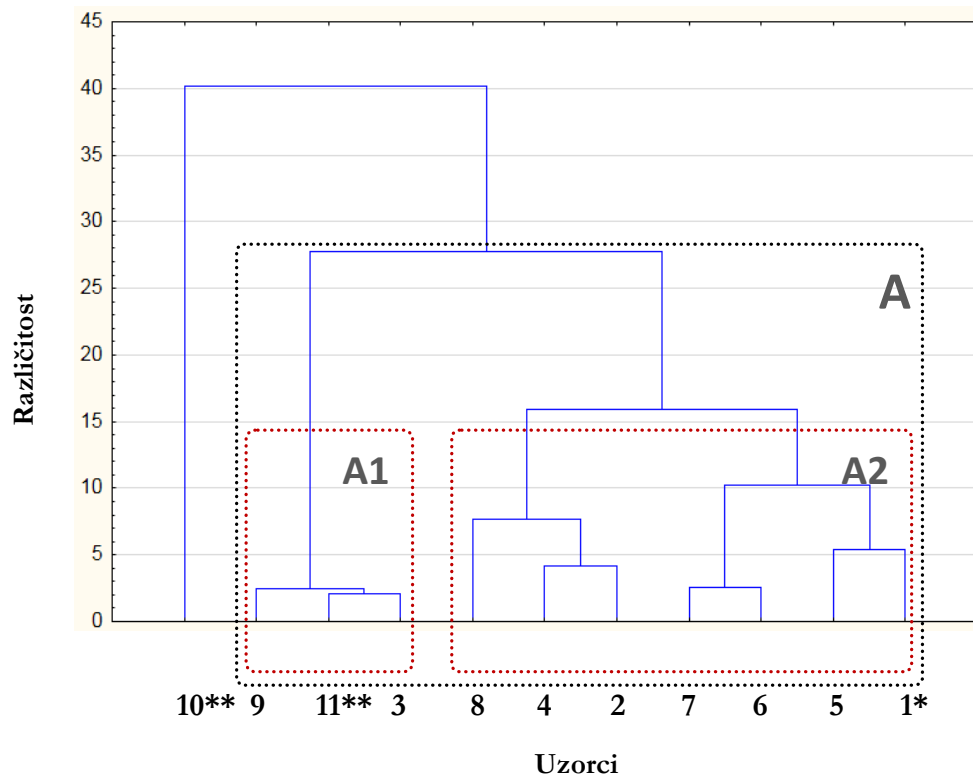
Sa slike IV.28b se uočava da ulja dobijena presovanjem semena sa različitim sadržajem ljuške i nečistoća formiraju jednu grupu u blizini *Factor 1* - ose u kojoj se nalaze uzorci 3, 4 i 7. Sledeću grupu čine uzorci 1 i 5, veoma slični po peroksidnom i anisidinskom broju, oksidativnoj vrednosti i sadržaju konjugovanih triena. Ostali uzorci su znatno udaljeni od *Factor 1* - ose i to ka negativnim vrednostima uzorci 6 i 8, a ka pozitivnim veoma slični uzorci 2 i 9. Veoma blizu *Factor 2* - ose nalaze se, u pozitivnom delu uzorci 1-7 i 11, a u negativnom uzorci 8 i 10. Uzorak 10, tj. ulje dobijeno presovanjem čistog jezgra najviše odstupa u odnosu na obe ose.

Ovakvo razdvajanje pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka ulja je u velikoj meri u skladu sa dobijenim rezultatima klaster analize. Slično grupisanje analiziranih parametara dobijeno je klaster analizom (slika IV.27). Odstupanja rezultata klaster analize od rezultata PCA (slika IV.28b) uočavaju se jedino kod uzorka 8 što je posledica različitog principa klasifikacije objekata kod klaster analize u odnosu na PCA, ali i najvećih vrednosti ispitivanih pokazatelja oksidativne stabilnosti kod ovog uzorka u periodu do 7 dana.

Na slikama IV.29. i IV.30 su prikazani rezultati klaster i PCA analize uticaja sadržaja ljuške i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja u periodu do 21 dan. Sa dendrograma na slici IV.29 zapaža se jedan veliki glavni klaster, A u koji su uključeni svi uzorci izuzev uzorka 10, koji se izdvaja izvan klastera. Ovaj uzorak ulja je dobijen presovanjem čistog jezgra, tj. semena bez ljuške i bez nečistoća.

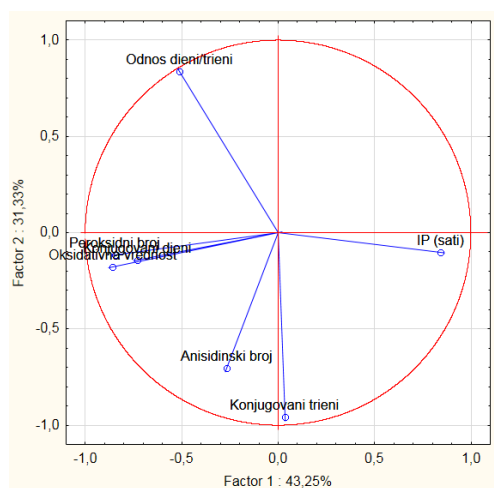
Klaster A se deli na dva podklastera, A1 i A2. Podklaster A1 čine uzorci ulja 3, 9 i 11, a uzorci 1 i 4-8 čine podklaster A2. Najveće vrednosti analiziranih pokazatelja u periodu do 21 dan imali su uzorci 3, 9 i 11, npr. peroksidni broj 26,19-27,37 mmol kg<sup>-1</sup>, anisidinski broj (do 1,89), oksidativnu vrednost 54,26-55,36, itd. Veći sadržaj nečistoća u semenu 7,5-10% je, uz prisustvo ljuške prilikom proizvodnje ulja, nepovoljno uticao na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja i u periodu do 21 dan. U podklasteru A2 posebno se ističu uzorci ulja 1 i 5 proizvedeni presovanjem semena sa 10-20% ljuške i 0-5% nečistoća. Ovi uzorci imaju niže vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti, jer su prisustvo ljuške 10-20% i manji sadržaj nečistoća u semenu (0-5%) uslovi koji i do 21 dan Schaal-oven testa povoljno utiču na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja.



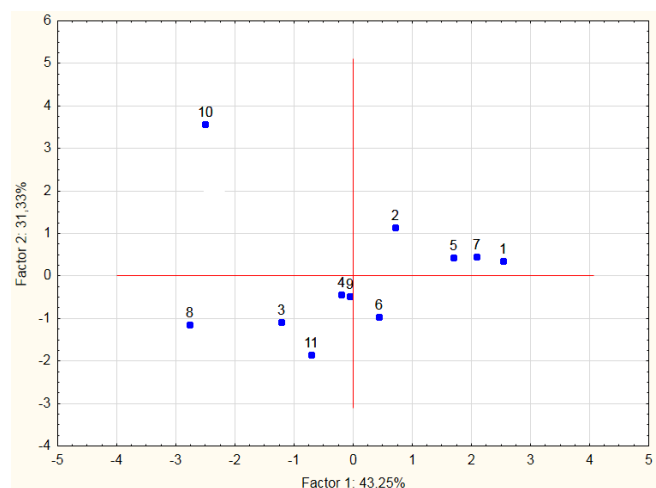


Slika IV.29. Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljske i nečistoća u semenu na oksidativnu stabilnost proizvedenih ulja u periodu do 21 dan

PCA model (slika IV.30) zasnovan na pokazateljima oksidativne stabilnosti određenim dvadesetprvog dana obuhvata dva faktora, koji zajedno čine 74,58% varijanse, kojoj prvi faktor doprinosi sa 43,25%, a drugi sa 31,33% varijabiliteta.



a)



b)

Slika IV.30. Rezultati PCA uticaja sadržaja ljske i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja u periodu do 21 dan: a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponenta



Slika IV.30a ukazuje da se i u ovom slučaju, duž *Factor 1* – ose razdvajaju ispitivani pokazatelji oksidativne stabilnosti ulja na dve grupe. Ka pozitivnim vrednostima skora orjentisane su samo vrednosti odnosa dieni/trieni i indukcionog perioda, a svi ostali pokazatelji pozicionirani ka negativnim vrednostima duž ove ose. Na osnovu pokazatelja lociranih u negativnom delu duž *Factor 1* - ose, uzorci ulja se i u periodu do 21 dan u najvećoj meri razlikuju. To su peroksidni broj i sadržaj konjugovanih triena, te oksidativna vrednost i indukcioni period, u pozitivnom delu sa skorovima 0,7-1,0 što znači da se uzorci ulja duž *Factor 1* - ose najviše razlikuju na osnovu navedenih pokazatelja. Odnos dieni/trieni ima zadovoljavajuće slaganje sa novoformiranom glavnom komponentom (*Factor 1*) sa skorom nešto iznad 0,5, dok sadržaj konjugovanih triena i odnos dieni/trieni imaju skor ispod 0,5 i ne doprinose razlikama među uzorcima duž *Factor 1* - ose.

Druga glavna komponenta (*Factor 2*) za 11,92% manje doprinosi ukupnom varijabilitetu. Daleko od *Factor 2* - ose su, u pozitivnom delu peroksidni broj i sadržaj konjugovanih diena, a oksidativna vrednost i indukcioni period u negativnom delu, svi sa malim skorovima 0,0-0,1 što govori o veoma malom uticaju ovih pokazatelja na razlike u uzorcima ulja duž *Factor 2* - ose. Nasuprot tome veći skorovi (iznad 0,5) ukazuju da početne varijable anisidinski broj i sadržaj konjugovanih triena, te odnos dieni/trieni značajno utiču na grupisanje (razlike) između proizvedenih ulja u pogledu druge glavne komponente (*Factor 2*).

Slika IV.30b se ukazuje da ulja dobijena presovanjem semena sa različitim sadržajem ljsuske i nečistoća formiraju jednu grupu u blizini *Factor 1* - ose u kojoj su uzorci 4 i 9. Sledeću grupu čine uzorci 2 i 6, ali i uzorci 3 i 11 veoma slični po peroksidnom i anisidinskom broju, oksidativnoj vrednosti i sadržaju konjugovanih triena. Ostali uzorci su znatno udaljeni od *Factor 1* - ose i to ka negativnim vrednostima uzorci 8 i 10, a ka pozitivnim uzorci 1, 5 i 7. Veoma blizu *Factor 2* - ose pozicionirani su, u pozitivnom delu uzorci 1, 2, 5 i 7, a u negativnom uzorci 3, 4, 6 i 9. Uzorak 10 i dalje najviše odstupa u odnosu na oba faktora. U periodu do 21 dan najbolji su uzorci 1 (10% ljsuske i 5% nečistoća), 5 (20% ljsuske i 5% nečistoća) i 7 (15% ljsuske i 2,5% nečistoća), kod kojih su utvrđene najmanje vrednosti peroksidnog broja i sadržaja konjugovanih diena, kao i oksidativne vrednosti, te najveće vrednosti indukcionog perioda. Dakle, to su uzorci ulja proizvedeni presovanjem semena sa 10-20% ljsuske i 0-5% nečistoća.

Ovakvo razdvajanje pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka ulja je u velikoj meri u skladu sa dobijenim rezultatima klaster analize (slika IV.29). Odstupanja rezultata klaster analize od rezultata PCA (slika IV.30b) uočavaju se jedino kod uzorka 9 zbog različitih načina klasifikacije objekata kod ovih analiza, ali i najvećih vrednosti ispitivanih pokazatelja oksidativne stabilnosti kod ovog uzorka u periodu do 21 dan.

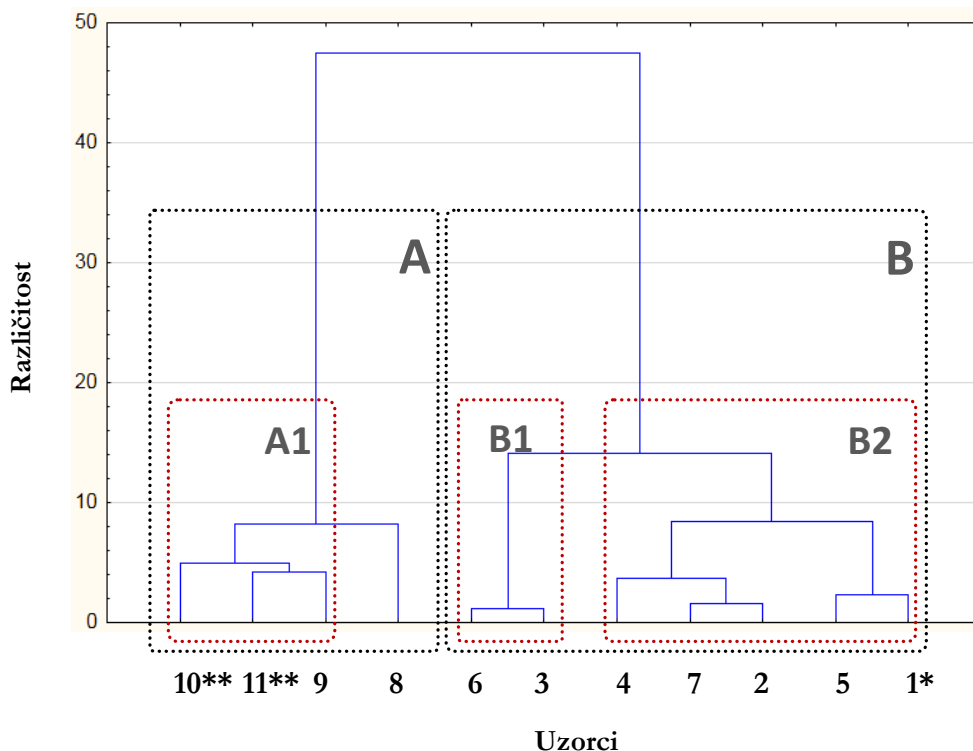
Rezultati klaster i PCA analize uticaja sadržaja ljsuske i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja za period do 35 dana prikazani su na slikama IV.31 i IV.32.

Na dendrogramu na slici IV.31 se uočavaju dva glavna klastera, A (uzorci 8-11) i B (uzorci 1-7). Klaster A se deli na podklaster A1 koji čine uzorci 9, 10 i 11 i izdvojeni uzorak 8. Najveće vrednosti analiziranih pokazatelja u periodu do 35 dana imao je upravo uzorak 8, kao i uzorak 10, tj. ulja dobijena presovanjem semena bez ljsuske sa 5, odnosno 10% nečistoća.

Klaster B se deli na dva podklastera, B1 i B2. Podklaster B1 formiraju uzorci ulja 3 i 6, a uzorci 1, 2, 4, 5 i 7 čine podklaster B2. Najmanje vrednosti analiziranih pokazatelja u periodu do 35 dana imali su uzorci iz podklastera B2, npr. peroksidni broj 27,56-30,53 mmol kg<sup>-1</sup>, anisidinski broj (do 1,77), oksidativnu vrednost 57,04-62,84, itd. U podklasteru B2 izdvajaju se uzorci ulja 1 i 5 proizvedeni presovanjem semena sa 10-20% ljsuske i 0-5% nečistoća. Prisustvo



ljuske u količini 10-20% i manji sadržaj nečistoća u semenu (0-5%) su uslovi koji i do 35 dana Schaal-oven testa povoljno utiču na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja.



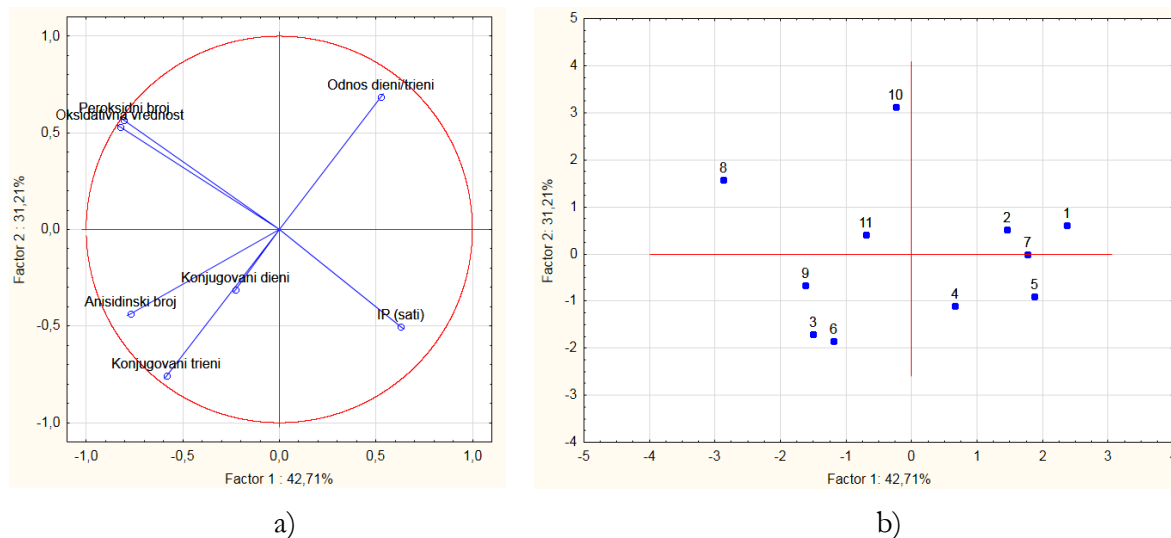
**Slika IV.31.** Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljuske i nečistoća u semenu na oksidativnu stabilnost proizvedenih ulja u periodu do 35 dana

PCA model (slika IV.32) zasnovan na pokazateljima oksidativne stabilnosti određenim tridesetpetog dana Schaal-oven testa i indukcionog perioda dobijenog pomoću Rancimat testa, obuhvata dva faktora, koji zajedno čine 73,92% varijanse, kojoj prvi *Factor 1* doprinosi sa 42,71%, a *Factor 2* sa 31,21% varijabiliteta. Duž *Factor 1* - ose uočava se razdvajanje ispitivanih pokazatelja oksidativne stabilnosti ulja u dve grupe. Ka pozitivnim vrednostima skora orjentisane su samo vrednosti odnosa dieni/trieni i indukcionog perioda, dok su svi ostali pokazatelji pozicionirani ka negativnim vrednostima. Pokazatelji locirani u negativnom delu *Factor 1* - ose, su oni na osnovu kojih se uzorci ulja i u periodu do 35 dana u najvećoj meri razlikuju. To su peroksidni i anisidinski broj i oksidativna vrednost sa skorom 0,7-1,0 i sadržaj konjugovanih triena, te odnos dieni/trieni i indukcioni period u pozitivnom delu sa skorovima 0,5-0,7. Sadržaj konjugovanih diena ima skor ispod 0,5 duž *Factor 1* - ose, a uključujući anisidinski broj i duž *Factor 2* - ose.

Druga glavna komponenta (*Factor 2*) za 11,50% manje doprinosi ukupnom varijabilitetu. Daleko od *Factor 2* - ose nalaze se, u pozitivnom delu peroksidni broj i sadržaj konjugovanih diena, oksidativna vrednost i indukcioni period u negativnom delu, svi sa skorovima 0,0-0,1 što govori da nemaju uticaja na razlike između uzoraka duž *Factor 2* - ose. Nasuprot tome, pomoću PCA su dobijeni veći skorovi (iznad 0,5) između druge glavne



komponente i početnih varijabli anisidinski broj, sadržaj konjugovanih triena i odnos dieni/trieni, jer se po njihovim vrednostima uzorci ulja najviše razlikuju duž *Factor 2* - ose.



**Slika IV.32.** Rezultati PCA uticaja sadržaja ljsuke i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja u periodu do 35 dana: a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponentata

Sa slike IV.32b se jasno je da ulja dobijena presovanjem semena sa različitim sadržajima ljsuke i nečistoća formiraju četiri grupe, slično rezultatima klaster analize.

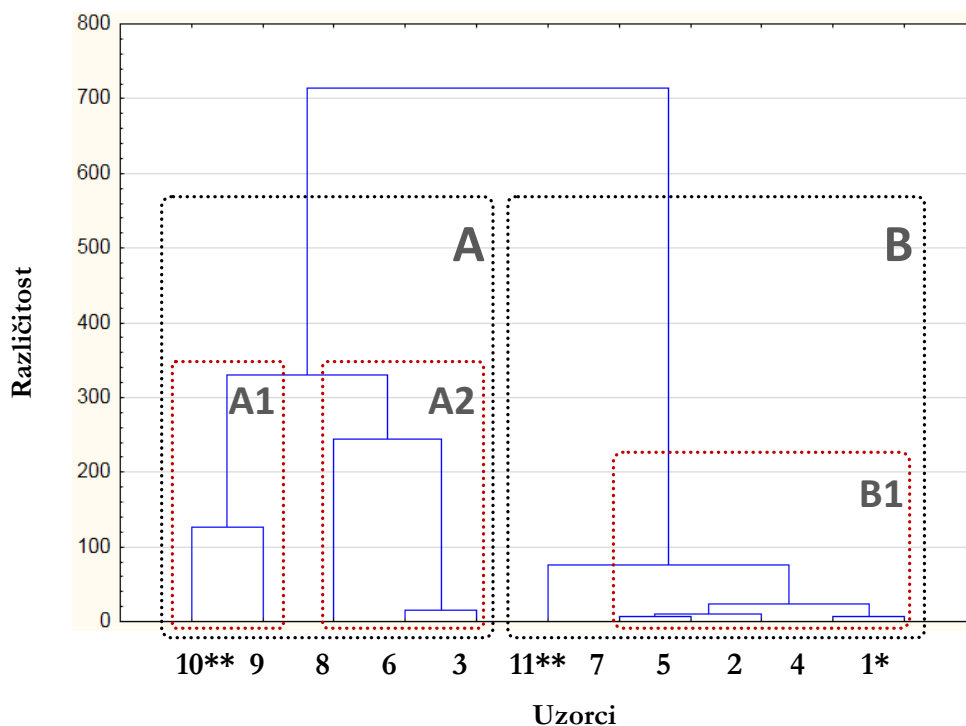
Na slikama IV.33 i IV.34 su prikazani rezultati klaster analize i PCA uticaja sadržaja ljsuke i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja za period do 49 dana.

Sa dendrograma na slici IV.33 se i u ovom slučaju uočavaju dva glavna klastera, A (uzorci 3, 6, 8, 9 i 10) i B (uzorci 1, 2, 4, 5, 7 i 11).

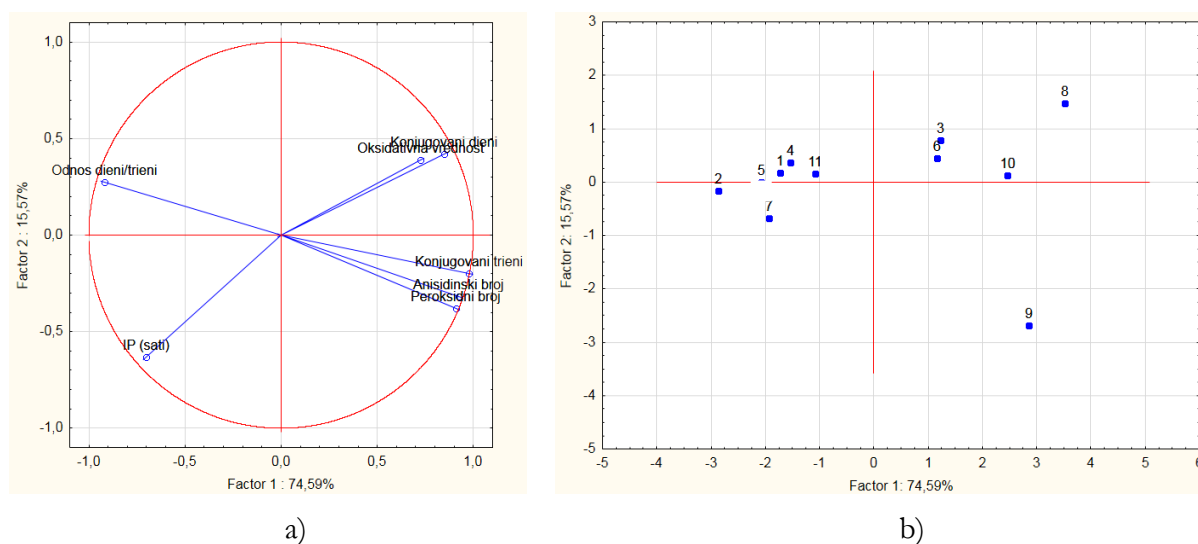
Klaster A se deli na podklaster A1 u kome su uzorci 9 i 10 i podklaster A2 sa uzorcima ulja 3, 6 i 8. Najveće vrednosti analiziranih pokazatelja, tj. najlošiju oksidativnu stabilnost u periodu do 49 dana imali su uzorci 8, 9 i 10, iz klastera A.

Klaster B se deli na podklaster B1 i izdvojeni uzorak 11. Podklaster B1 čine uzorci 1, 2, 4, 5 i 7. Najmanje vrednosti analiziranih pokazatelja u periodu do 49 dana imali su uzorci iz podklastera B1, npr. peroksidni broj 43,95-48,69 mmol kg<sup>-1</sup>, anisidinski broj (do 4,59), oksidativnu vrednost 84,87-105,49 itd. Dakle, prisustvo ljsuke u količini 5-20% i manji sadržaj nečistoća u semenu 0-5% su uslovi koji i četrdesetdevetog dana Schaal-oven testa povoljno utiču na oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja.

PCA model (slika IV.34) zasnovan na pokazateljima oksidativne stabilnosti određenim četrdesetdevetog dana obuhvata dva faktora, koji zajedno čine 90,16% varijanse, kojoj prvi faktor doprinosi sa 74,59%, a drugi sa 15,57% varijabiliteta.



Slika IV.33. Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljske i nečistoća u semenu na oksidativnu stabilnost proizvedenih ulja u periodu do 49 dana



Slika IV.34. Rezultati PCA uticaja sadržaja ljske i nečistoća na oksidativnu stabilnost ulja u periodu do 49 dana: a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponenta

Sa slike IV.34a se vidi se da se duž *Factor 1* - ose razdvajaju ispitivani pokazatelji oksidativne stabilnosti ulja u dve grupe, ali obrnuto u odnosu na rezultate sedmog, dvadesetprvog i tridesetpetog dana (slike IV.28, IV.30, IV.32, redom). Ka negativnim vrednostima skora orjentisane su samo vrednosti odnosa dieni/trieni i indukcionog perioda,



dok su svi ostali pokazatelji pozicionirani ka pozitivnim vrednostima duž *Factor 1* - ose. Kod svih pokazatelja skor je 0,7-1,0, a kao što je već navedeno prva glavna komponenta u periodu do 49 dana čini znatno više (74,59%) ukupnog varijabiliteta.

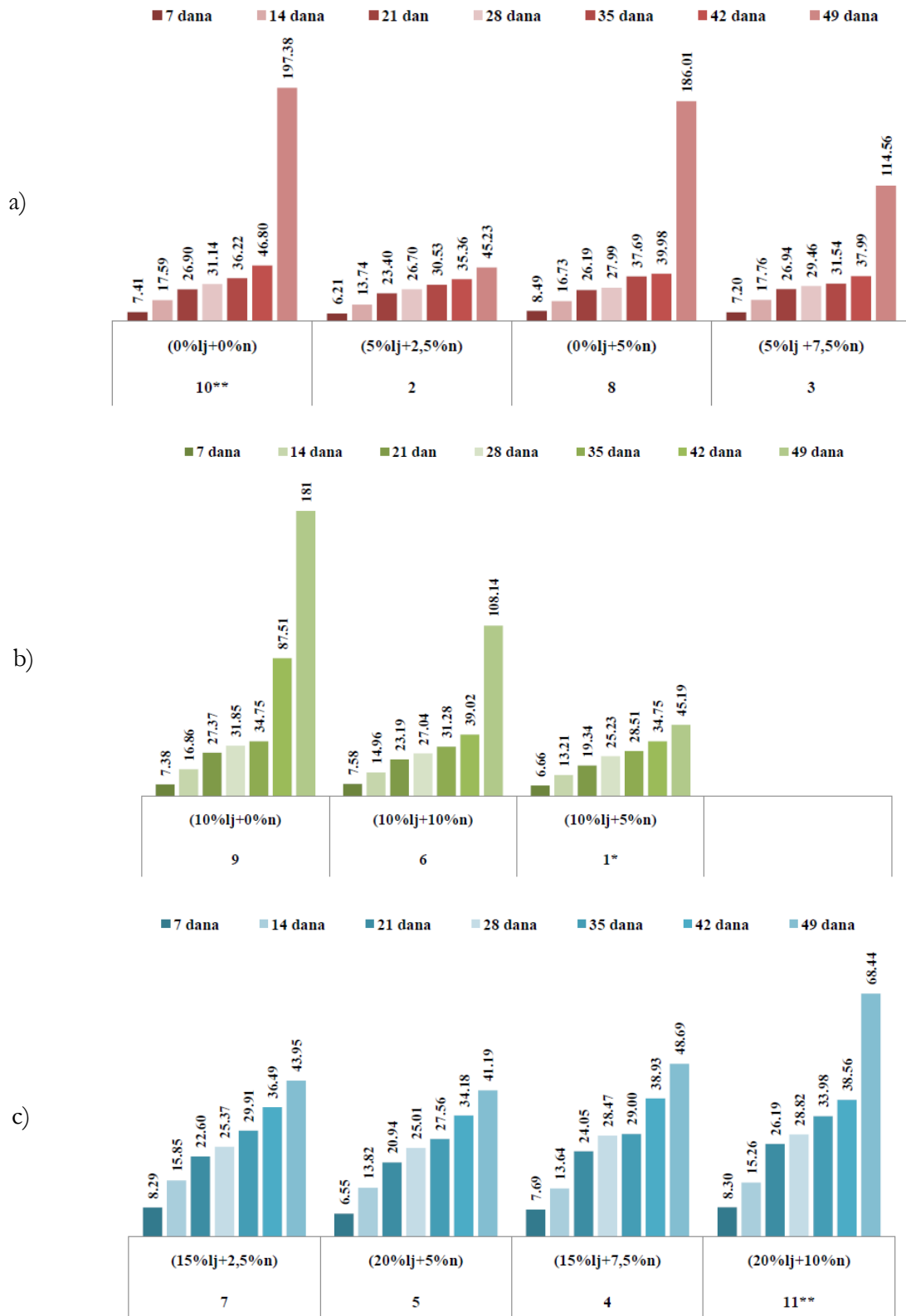
Druga glavna komponenta (*Factor 2*) za 59,02% manje doprinosi ukupnom varijabilitetu. Bliže *Factor 2* - ose pozicionirani su svi analizirani pokazatelji oksidativne stabilnosti sa skorovima 0,0-0,3. Nasuprot tome veći skor (iznad 0,5) ima jedino indukcionni period, što u najvećoj meri čini doprinos od 15,57% druge glavne komponente ukupnom varijabilitetu.

Prema grafiku koeficijenata glavnih komponenta (slika IV.34b) može se zaključiti da ulja dobijena presovanjem semena sa različitim sadržajima ljsuske i nečistoća, gotovo identično rezultatima klaster analize formiraju tri grupe. U pozitivnom delu *Factor 1* - ose jednu grupu čine uzorci iz podklastera A1 (9 i 10), zatim drugu izdvojeni uzorak 8 iz podklastera A2, pa uzorci 3 i 6 takođe iz podklastera A2. Uzorci 1, 2, 4, 5 i 7 iz podklastera B2, uključujući uzorak 11 iz podklastera B1 su veoma blisko pozicionirani. Duž *Factor 2* - ose ponovo se izdvaja uzorak 8, ali i uzorak 9. U odnosu na rezultate klaster analize odstupanja rezultata PCA postoje kod uzoraka 8, 9 i 11. Uzorak 9 se četrdesetdevetog dana izdvaja po najnepovoljnijim vrednostima ispitivanih pokazatelja, dok je sa uzorcima 8 i 11 specifična situacija. Duž *Factor 1* - ose uzorci 8 i 11 pozicionirali su se uvek sa iste strane ose, u negativnom delu. Odstupanja rezultata PCA u odnosu na rezultate klaster analize su posledica različitih principa razdvajanja uzoraka klaster analizom i PCA. Međutim, treba istaći i da se nakon 35 dana intenziviraju oksidativne promene kod uzorka 8, zbog čega on četrdesetdevetog dana pored uzoraka 9 i 10 ima najnepovoljnije vrednosti ispitivanih pokazatelja oksidativne stabilnosti (visok peroksidni i anisidinski broj, visoku oksidativnu vrednost, itd.). Sa druge strane kod uzorka 11 iz klastera B1, zadržavaju se niže vrednosti ispitivanih pokazatelja zbog čega on ostaje „bliži“ najboljim uzorcima, a to su uzorci 1, 2, 4, 5 i 7, koji pripadaju klasteru B2.

## IV.6.2. Promene peroksidnog broja

Jedan od najčešćih pokazatelja oksidativne stabilnosti ulja tokom vremena su promene vrednosti peroksidnog broja. Pomoću histograma, slika IV.35, prikazane su promene peroksidnog broja ulja proizvedenih presovanjem semena suncokreta visokooleinskog tipa pri temperaturi  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ , u periodu do 49 dana.

Na slici IV.35a je dat prikaz promena peroksidnog broja uzoraka ulja proizvedenih presovanjem semena suncokreta visokooleinskog tipa sa sadržajem ljsuske od 0 do 5% i sadržajem nečistoća od 0 do 7,5% (tabela III.2). Kao što se sa ove slike vidi, u periodu do 7 dana kod svih uzoraka dobijene su vrednosti peroksidnog broja koje su još uvek ispod ili oko maksimalno dozvoljenih vrednosti za hladno presovana ulja, što iznosi  $7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$  (Pravilnik, 2006). U periodu do 42 dana peroksidni broj postepeno raste kod svih uzoraka do vrednosti koje se kreću u intervalu od 37,99 (kod uzorka 3) do  $46,80 \text{ mmol kg}^{-1}$  (kod uzorka 10). Međutim, nakon 42 dana, zabeležen je nagli skok peroksidnog broja, izuzev kod uzorka 2, što se može objasniti sadržajem ljsuske od 5% i niskim sadržajem nečistoća, 2,5% u semenu prilikom presovanja. Takođe, se može uočiti da uzorak 3, iako su nečistoće prisutne u semenu 7,5%, ima manji peroksidni broj od uzoraka 8 i 10, što je, najverovatnije posledica prisustva ljsuske u semenu (5%). Sa druge strane, upravo je kod uzoraka 8 i 10 zabeležen i najveći porast peroksidnog broja, nakon 42 dana ( $186,01$  i  $197,38 \text{ mmol kg}^{-1}$ , redom).



Slika IV.35. Promene peroksidnog broja ulja pri temperaturi  $63 \pm 2^\circ\text{C}$  u periodu do 49 dana (lj - ljuska; n - nešistoće)



Promene peroksidnog broja uzoraka ulja proizvedenih presovanjem semena sa sadržajem ljuske od 10% i sa nečistoćama u rasponu od 0 do 10% prikazane su na slici IV.35b. Kod ovih uzoraka vrednosti peroksidnog broja rastu postepeno do 42 dana, a nakon toga se beleži njihov nagli skok. Prisustvo ljuske u semenu prilikom presovanja pozitivno utiče na oksidativnu stabilnost ulja. Ipak dobijeni rezultati ukazuju da pored pozitivnog uticaja ljuske ni manji sadržaj prisutnih nečistoća prilikom presovanja značajno ne pogoršava oksidativnu stabilnost hladno presovanih ulja.

Kako se menja peroksidni broj uzoraka ulja dobijenih presovanjem semena sa sadržajem ljuske u količini od 15 do 20% i sadržajem nečistoća u rasponu od 2,5 do 10% dato je na slici IV.35c. Kod ovih uzoraka peroksidni broj postepeno raste u periodu do 49 dana. Iako je peroksidni broj ovih ulja na početku bio viši, ona i u periodu do 7 dana imaju vrednosti peroksidnog broja koje su još uvek u dozvoljenim granicama za hladno presovana ulja. Uzorci 4, 5 i 7, sa sadržajem nečistoća do 7,5% i 49 dana imaju vrednosti peroksidnog broja manje od 50 mmol kg<sup>-1</sup>, dok je peroksidni broj jedino veći kod uzorka 11 i iznosi 68,44 mmol kg<sup>-1</sup>.

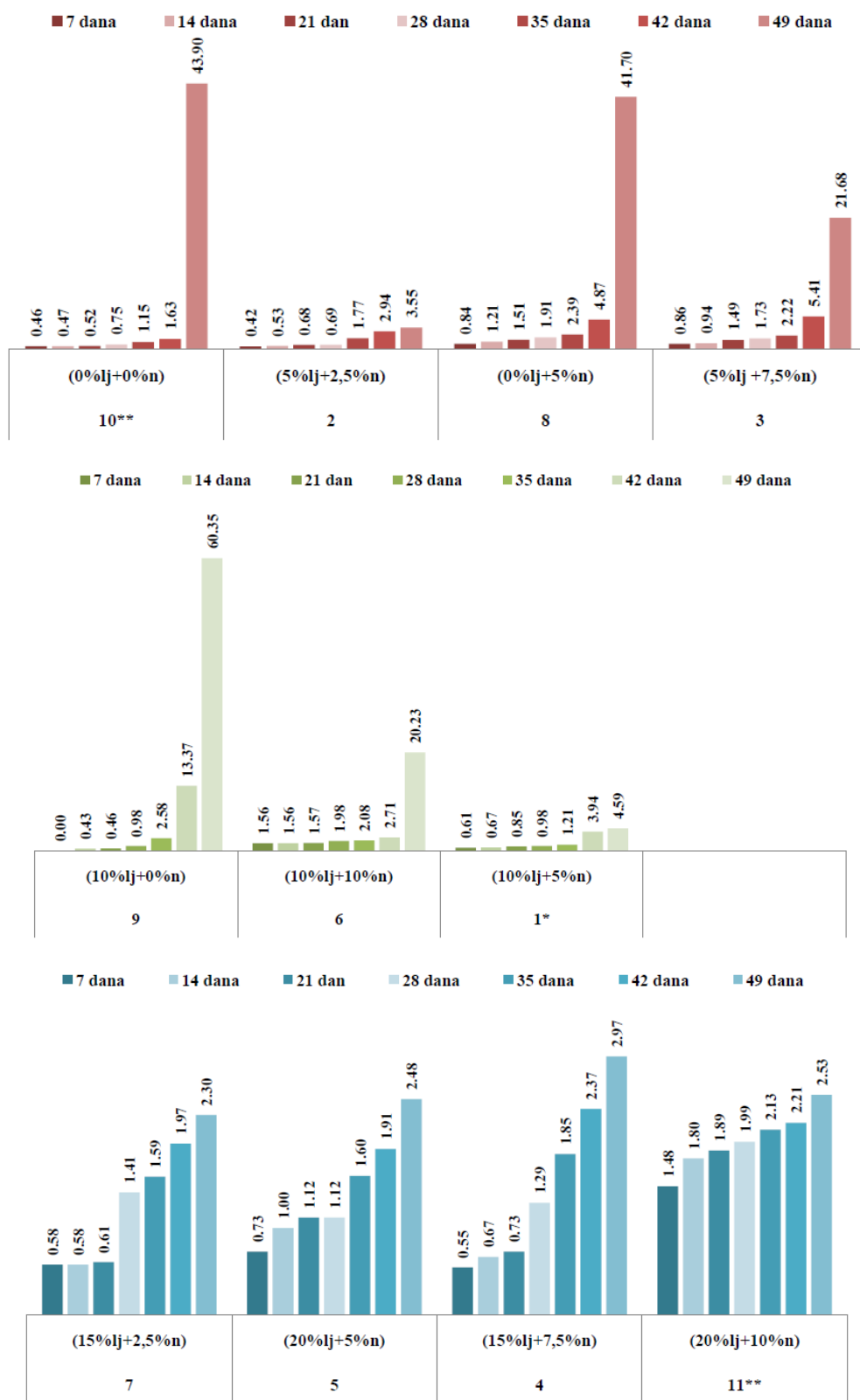
Warner i sar. (2008) su ispitivali oksidativnu stabilnost sirovog ekstrahovanog ulja suncokreta srednjeoleinskog i visokooleinskog tipa sa različitim sadržajem gama-tokoferola, 18-680 mg kg<sup>-1</sup> odnosno 10-522 mg kg<sup>-1</sup>. Pratile su promene peroksidnog broja i sadržaja heksanala, kao karakterističnog sekundarnog produkta oksidacije ulja, pri temperaturi 60°C u mraku u periodu do 4 dana kod ulja srednjeoleinskog tipa, odnosno 5 dana kod ulja visokooleinskog tipa. Peroksidni broj se kretao u opsegu 5-40 meq kg<sup>-1</sup>, sa vrednostima manjim u slučaju većeg sadržaja gama-tokoferola.

Pri povećanju peroksidnog broja za 1 mmol kg<sup>-1</sup> kod rafinisanog ulja linolnog tipa, kod hladno presovanog ulja oleinskog tipa on poraste samo za 0,01 mmol kg<sup>-1</sup>, a kod hladno presovanog ulja linolnog tipa za 0,03 mmol kg<sup>-1</sup> (Romanić i Dimić, 2010).

## IV.6.2. Promene anisidinskog broja

Na slici IV.36 su prikazane promene vrednosti anisidinskog broja uzoraka ulja proizvedenih presovanjem semena suncokreta visokooleinskog tipa sa različitim sadržajem ljuske i nečistoća. Vrednosti anisidinskog broja kod većine uzoraka ulja tokom 42 dana blago rastu do 5. Izuzeci su uzorak 3 sa vrednosti 5,41 što prema literaturnim podacima još odgovara ulju dobrog kvaliteta (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Dimić i Turkulov, 2000) i uzorak 9 kod koga anisidinski broj značajno raste već posle tridesetpet dana i ima vrednost 13,37. Kod uzoraka 1, 2, 4, 5, 7 i 11, anisidinski broj i u periodu do 49 dana zadovoljava kriterijum za dobar kvalitet, dok je kod uzoraka 6, 8 i 10 zabeležen znatni skok vrednosti anisidinskog broja posle 42 dana i to 7,5, 8,5 i 27 puta, redom. U istom periodu ovaj parametar se povećava oko 4 puta kod uzoraka 3 i 9. Zbog velike količine nastalih sekundarnih produkata oksidacije ova ulja postaju neprihvatljivog kvaliteta posle 35 (uzorak 9) i 42 dana (uzorci 3, 6, 8, 10).





Slika IV.36. Promene anisidinskog broja ulja pri temperaturi  $63\pm 2^{\circ}\text{C}$  u periodu do 49 dana (lj - ljuska; n - nešistoće)



Kod uzoraka 3, 8 i 10 se nakon 49 dana, u odnosu na 42 dan beleži nagli skok vrednosti anisidinskog broja i to za 4 puta kod uzorka 3, za 8,5 puta kod uzorka 8 i za 27 puta kod uzorka 10, slika IV.36a.

Na slici IV.36b su prikazane promene anisidinskog broja uzoraka ulja 1, 6 i 9. Kod ovih uzoraka, nakon 35 dana počinje blagi porast vrednosti anisidinskog broja. Kod uzorka 9 se u toku 42 dana beleži značajan skok vrednosti anisidinskog broja, preko 10, dok uzorci 1 i 6 još uvek pokazuju blagi porast. Uzorak 1 i u periodu do 49 dana ima vrednost anisidinskog broja manju od 5 (4,59) što ukazuje da do formiranja sekundarnih produkata oksidacije kod ovog ulja dolazi u manjoj meri.

Slično uzorcima 3, 8 i 10, i kod uzoraka 6 i 9, se četrdesetidevetog dana, u odnosu na 42 dan beleži nagli skok vrednosti anisidinskog broja i to za 4,5 puta kod uzorka 9, a za 7,5 puta kod uzorka 6. Zbog velike količine nastalih sekundarnih produkata oksidacije ova ulja postaju neprihvatljivog kvaliteta, slika IV.36b.

Na slici IV.36c su prikazane promene anisidinskog broja uzoraka 4, 5, 7 i 11. Kod ovih uzoraka tokom perioda od 49 dana nije došlo do značajnijeg porasta anisidinskog broja. Nakon 49 dana, vrednosti anisidinskog broja su bile daleko ispod 5, odnosno od 2,30 do 2,97. Ovo su uzorci hladno presovanih ulja kod kojih je stvaranje sekundarnih produkata oksidacije bilo najmanjeg intenziteta.

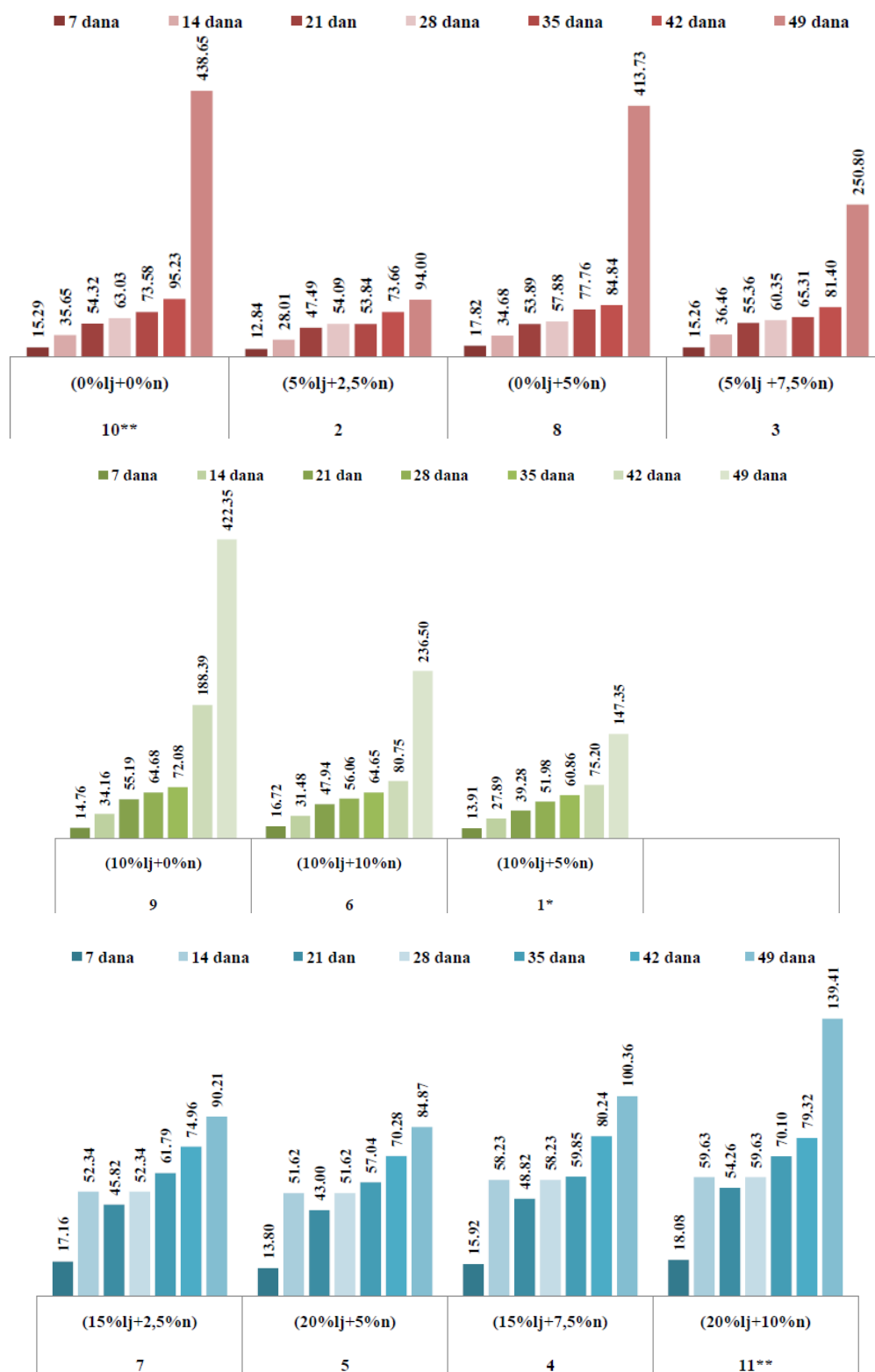
Kod uzoraka 1, 2, 4, 5, 7 i 11, anisidinski broj i u periodu do 49 dana zadovoljava kriterijum za dobar kvalitet, dok je kod uzoraka 8, 9 i 10 zabeležen najveći skok vrednosti anisidinskog broja. Nešto manji porast anisidinskog broja u periodu do 49 dana je bio kod uzoraka 3 i 6.

Promene anisidinskog broja nekoliko uzoraka ulja pri temperaturi  $63 \pm 2^\circ\text{C}$  u periodu do 14 dana su bile najmanje izražene kod uzorka hladno presovanog ulja visokooleinskog tipa - sa vrednosti 0,00 anisidinski broj se povećao na 1,67. Kod uzoraka hladno presovanog i rafinisanog ulja linolnog tipa, ovaj porast je bio 8 odnosno 23 puta veći u odnosu na uzorak ulja visokooleinskog tipa. Utvrđeno je i da tek nakon više od 30 dana peroksidni i anisidinski broj hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa dostižu vrednosti dobijene nakon 14 dana kod hladno presovanog i rafinisanog ulja suncokreta linolnog tipa (Romanić i Dimić, 2010).

#### IV.6.4. Promene oksidativne vrednosti

Oksidativna vrednost (OV) ulja suncokreta daje veoma dobar uvid u stepen nastalih oksidativnih promena, jer je u vrednost ovog parametra uključen sadržaj, kako primarnih, tako i sekundarnih produkata oksidacije.

Na slici IV.37 su prikazane promene oksidativne vrednosti (OV) uzoraka ulja dobijenih iz semena sa različitim sadržajima ljuske i nečistoća. Tokom perioda do 49 dana oksidativne vrednosti ulja se uglavnom povećavaju. Nakon 7 dana ove vrednosti su preko 10, do 42 dana rastu do 100, dok se četrdesetidevetog dana kod pojedinih uzoraka beleži skok OV preko 200 (uzorci 3 i 6) i 400 (uzorci 8, 9, 10). Kod uzoraka ulja 4, 5, 7 i 11, dobijenih iz semena sa 0-10% ljuske i 0-7,5% nečistoća, već 14. dana je vrednost oksidativne aktivnosti iznad 50, potom 21. dana opada za 5-10%, a u narednom periodu do 49. dana ponovo raste do najviše vrednosti od 139,41 (uzorak 11), dakle bez naglog skoka koji se odigrao kod većine uzoraka.



Slika IV.37. Promene oksidativne vrednosti ulja pri temperaturi  $63 \pm 2^\circ\text{C}$  u periodu do 49 dana (lj - ljuska; n - nešistoće)



Međutim, kako za kvalitet ulja nije definisana oksidativna vrednost, svakako da su kvalitetnija ulja koja imaju niže oksidativne vrednosti. Ako se uzme da granična vrednost OV iznosi 50, mogli bi smatrati da su uzorci ulja 1, 2, 3, 6, 8, 9 i 10, proizvedeni od semena sa 0-10% ljuske i 0-7,5% nečistoća oksidativno stabilni do 14 dana.

#### IV.6.5. Promene odnosa dieni/trieni

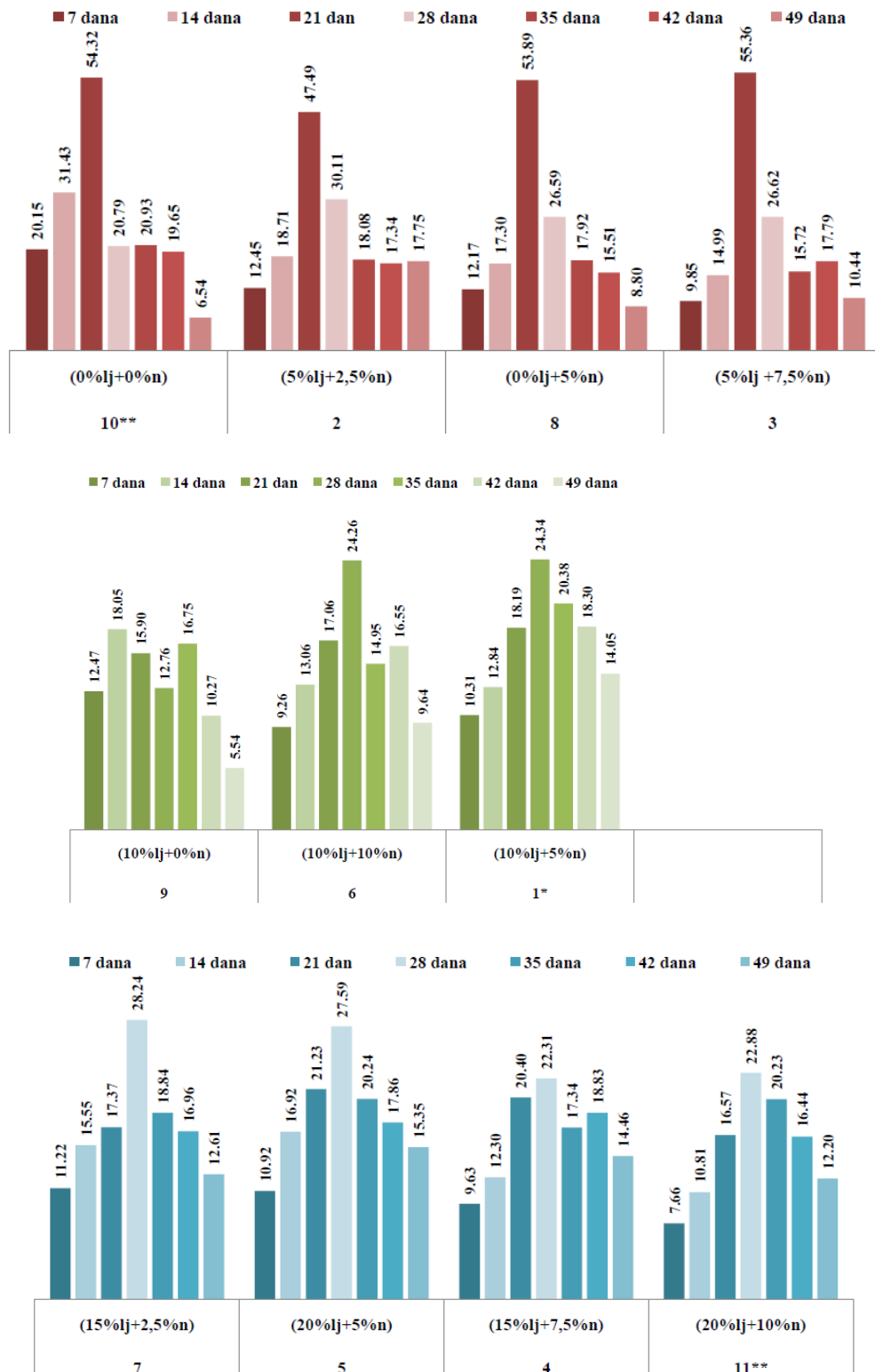
Apsorpcioni maksimum pri talasnoj dužini 232 nm ukazuje na sadržaj konjugovanih diena kao primarnih produkata oksidacije linolne kiseline. Apsorpcioni maksimum pri 270 nm ukazuje na sadržaj konjugovanih triena, odnosno sekundarnih produkata oksidacije. Što su vrednosti apsorpcija pri 232 i 270 nm veće, ulja su u većoj meri oksidovana. Odnos specifičnih apsorpcija  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  predstavlja veoma dobar podatak za procenjivanje kvaliteta nerafinisanih ulja, jer ako je vrednost ovog odnosa niža, ulje je lošijeg kvaliteta (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Promene odnosa specifičnih apsorpcija  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  uzoraka ulja prikazane su na slici IV.38. Očigledno je da vrednosti ovog parametra rastu do 21. dana kod uzoraka ulja 2, 3, 8 i 10 (uzorci dobijeni presovanjem semena sa 0-5% ljuske i 0-7,5% nečistoća), odnosno do 28. dana kod uzoraka ulja 1, 4-7 i 11 (uzorci dobijeni iz semena sa 10-20% ljuske i 2,5-10% nečistoća). Posle navedenih perioda, vrednosti odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  uglavnom opadaju do 49. dana. Izuzetak je uzorak ulja 9 (seme sa 10% ljuske i 0% nečistoća) kod koga je vrednost odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  najviša 14. dana, a do 49. dana i opada i raste. Najveće vrednosti odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  utvrđene su kod uzoraka 2, 3, 8 i 10, i kreću se u opsegu 47,49-55,36. Maksimalne vrednosti ovog odnosa su oko dva puta manje kod uzoraka ulja 1, 4-7 i 11.

Matematički posmatrano, porast odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  je posledica većeg porasta vrednosti  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ , a neznatnog porasta vrednosti  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ . Stvaranje primarnih produkata oksidacije je tada daleko intenzivnije od stvaranja sekundarnih produkata oksidacije.

U periodu do 49 dana najmanje vrednosti odnosa  $A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$  su kod uzoraka 6 (presovano je seme sa 10% ljuske i 10% nečistoća), 8 (presovano je jezgro sa 5% nečistoća), 9 (presovano je seme sa 10% ljuske, bez nečistoća) i 10 (presovano je jezgro, bez ljuske i nečistoća) i redom iznose 9,64, 8,80, 5,54 i 6,54. To znači da je kod ovih uzoraka stvaranje sekundarnih produkata oksidacije, bilo najvećeg intenziteta.

Dakle, presovanjem semena suncokreta visokooleinskog tipa sa 0-20% ljuske i 0-10% nečistoća dobijaju se hladno presovana ulja veoma visoke oksidativne stabilnosti pri temperaturi  $63\pm 2^\circ\text{C}$ .



Slika IV.38. Promene odnosa  $A_{232nm}^{1\%}/A_{270nm}^{1\%}$  ulja pri temperaturi  $63\pm 2^{\circ}C$  u periodu do 49 dana (lj - ljuska; n - nešistoća)



Visoka oksidativna stabilnost proizvedenih hladno presovanih ulja pre svega je posledica specifičnog sastava masnih kiselina ulja u kome je u visokom udelu prisutna oleinska kiselina, 83,32%.

Pozitivan uticaj većeg sadržaja ljuske u semenu prilikom presovanja na oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja može se pripisati izraženim antikoksidativnim svojstvima fenolnih materija prisutnih u semenu, odnosno ljusci suncokreta. U svakom slučaju, ovaj pozitivan uticaj je izraženiji kada se posmatra oksidativna stabilnost ulja standardnog, linolnog tipa (De Leonardis i sar., 2003; De Leonardis i sar., 2005).

## **IV.7. Uticaj ljuske i nečistoća na senzorska svojstva i instrumentalno određenu boju hladno presovanih ulja**

Uzimajući u obzir činjenicu da su hladno presovana ulja od raznih sirovina široko rasprostranjena na tržištu, utvrđivanje senzorskog kvaliteta je izuzetno važno, kako sa aspekta proizvođača, tako i sa aspekta potrošača ove vrste ulja. U ovom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja prisustva ljuske i nečistoća u semenu, tj. materijalu za presovanje na senzorski kvalitet, kao i na instrumentalno određenu boju i sadržaj pigmenata hladno presovanih ulja semena suncokreta visokooleinskog tipa.

### **IV.7.1. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na senzorska svojstva hladno presovanih ulja**

U tabeli IV.24 prikazani su rezultati ispitivanja svojstava senzorskog kvaliteta hladno presovanih ulja proizvedenih od semena suncokreta visokooleinskog hibrida NS-H-6326, u zavisnosti od sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu. Rezultati su prikazani i QDA (*Qualitative Data Analysis*) dijagramom ocenjivanih senzorskih svojstava ulja (slika IV.39).

Senzorski kvalitet hladno presovanih ulja sagledan je na osnovu rezultata senzorskog ispitivanja boje, mirisa i ukusa ulja. Na osnovu ovih rezultata računski su određeni ukupna senzorska ocena i procentualni udeo ukupne ocene u odnosu na maksimalnu ocenu, koja iznosi 15,0.

Boja je kod većine uzoraka ulja ocenjena ocenama 4,0 ili 5,0. Najmanja ocena za boju 3,0 dodeljena je ulju dobijenom presovanjem semena bez ljuske i bez nečistoća, tj. ulju proizvedenom od čistog jezgra (uzorak 10).

Ocene za miris kreću se u intervalu 3,0-5,0. Manje ocene za miris dobilo je ulje proizvedeno od semena sa prisutnim nečistoćama, a bez prisustva ljuske (uzorak 8), ulja proizvedena od semena sa prisutnom ljuskom, ali sa udelom nečistoća 7,5 ili 10% (uzorci 3, 4, 6 i 11), kao i ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske, a bez prisustva nečistoća (uzorak 9). Slično oceni za boju, ulje dobijeno presovanjem čistog jezgra (uzorak 10) dobilo je manju ocenu i za miris.



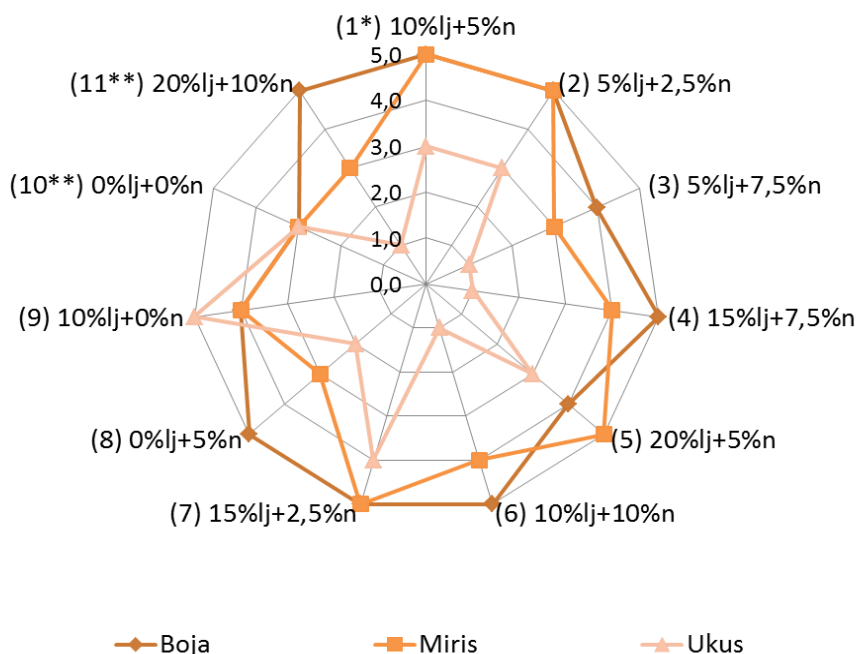
Tabela IV.24. Ocene senzorskog kvaliteta hladno presovanih ulja

Oznaka uzorka	Boja	Miris	Ukus	Ukupna ocena	% maksimalnog kvaliteta
1*	5,0	5,0	3,0	13,0	87
2	5,0	5,0	3,0	13,0	87
3	4,0	3,0	1,0	8,0	53
4	5,0	4,0	1,0	10,0	67
5	4,0	5,0	3,0	12,0	80
6	5,0	4,0	1,0	10,0	67
7	5,0	5,0	4,0	14,0	93
8	5,0	3,0	2,0	10,0	67
9	4,0	4,0	5,0	13,0	87
10**	3,0	3,0	3,0	9,0	60
11**	5,0	3,0	1,0	9,0	60

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Za ukus kao jedno od najznačajnijih svojstava senzorskog kvaliteta hladno presovanih ulja dodeljene su ocene u intervalu 1,0-5,0. Samo jedan uzorak (uzorak 9) dobijen presovanjem semena sa 10% ljuske, bez prisutnih nečistoća, ocenjen je maksimalnom ocenom 5,0. Ovo ulje je okarakterisano kao ulje prijatnog mirisa i ukusa, sa velikom ukupnom ocenom senzorskog kvaliteta, 13,0 od mogućih 15,0. Međutim, ovo ulje je za nijansu svetlije od optimalne brilijantno žute boje i sa nešto blaže izraženim karakterističnim mirisom na suncokret. Ukus ovog ulja je karakterističan, optimalno definisanog intenziteta na suvo i zdravo delimično oljušteno, sirovo seme suncokreta. Izuzetno niskom ocenom 1,0 ocenjen je ukus uzoraka ulja 3, 4, 6 i 11, koji su dobijeni iz semena sa 5, 15, 10 i 20% ljuske, redom i velikim sadržajem nečistoća 7,5% (uzorak 3) i 10% (uzorci 4, 6, 11).



**Slika IV.39.** QDA dijagram senzorskih svojstava ulja proizvedenih presovanjem semena sa različitim sadržajem ljuške i nečistoća (lj - ljuška; n – nečistoća)

Visoke ukupne senzorske ocene 13,0-14,0 imaju i sledeći uzorci ulja: uzorak 1 (presovano je seme sa 10% ljuške i 5% nečistoća), uzorak 2 (presovano je seme sa 5% ljuške i 2,5% nečistoća) i uzorak oznake 7 (presovano je seme sa 15% ljuške i 2,5% nečistoća). Kod uzoraka 1 i 2 utvrđena su odstupanja kod ukusa, koji je u nedovoljnoj meri izražen na seme suncokreta. Ocenu 12 ima uzorak ulja 5 (presovano je seme sa 20% ljuške i 5% nečistoća). Prilično niske ukupne senzorske ocene (8,0-10,0) imaju uzorci ulja 10 (presovano je čisto jezgro), 3 (presovano je seme sa 5% ljuške i 7,5% nečistoća), 4 (presovano je seme sa 15% ljuške i 7,5% nečistoća), 6 (presovano je seme sa 10% ljuške i 10% nečistoća), 8 (presovano je seme sa 0% ljuške i 5% nečistoća) i 11 (presovano je seme sa 20% ljuške i 10% nečistoća). Uzorak ulja oznake 10 ima slabije izražen miris i ukus, karakteristične za sirovinu - seme suncokreta, što se može objasniti činjenicom da je ovo ulje proizvedeno presovanjem potpuno očišćenog i oljuštenog semena, tj. sirovog jezgra. Uzorci 3, 4, 6, 8 i 11 i pored mirisa i ukusa na sirovinu - seme suncokreta, imaju i slabo izražen stran miris i veoma izražen stran neprijatan, gorak ukus. Sa ovakvim senzorskim osobinama u odnosu na propisane kriterijume kvaliteta, ova ulja kao i ulje 10 nisu prihvatljiva za upotrebu za razliku od uzoraka ulja 1, 2, 5, 7 i 9 koja su visokog senzorskog kvaliteta i ispunjavaju propisane kriterijume kvaliteta za hladno presovana ulja (Codex-Stan, 1999; Pravilnik, 2006).

Prema dobijenim rezultatima senzorskog kvaliteta ulja može se zaključiti da prisustvo nečistoća u semenu za presovanje ima najnepovoljniji uticaj na ukus hladno presovanih ulja. Naime, veći sadržaj nečistoća 7,5-10% ima nepovoljan uticaj na ukus i kada je sadržaj ljuške 0-20% (uzorci ulja 3, 4, 6, 11). Međutim, situacija je obrnuta kada su ulja proizvedena od semena





sa sadržajem ljuske 5-15% i sadržajem nečistoća, 0, 2,5 i 5% što potvrđuje kvalitet uzoraka ulja 1, 2, 7 i 9 (npr. uzorak 7 dobijen je presovanjem semena sa 15% ljuske i 2,5% nečistoća).

U dostupnoj literaturi mali je broj podataka o senzorskom kvalitetu hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog, odnosno ostalih tipova suncokreta. Još je manje dostupnih podataka o ispitivanju uticaja ljuske, nečistoća i sl., na senzorska svojstva ovih ulja. Raß i sar. (2008) su utvrdili da u proizvodnji jestivih nerafinisanih ulja semena suncokreta prisustvo ljuske i nečistoća u semenu koje se presuje ima nepovoljan uticaj, pre svega na senzorski, ali i na hemijski kvalitet ulja. Takođe, oni iznose podatke prema kojima presovanje delimično oljuštenog semena pozitivno utiče na kvalitet proizvedenog ulja. Šmit i sar. (2005) su ispitivali uticaj ljuske na kvalitet hladno presovanog ulja suncokreta. Presovano je očišćeno neoljušteno i delimično oljušteno seme suncokreta. Hladno presovano ulje od delimično oljuštenog semena je bilo zlatnožute boje, izraženog prijatnog i svojstvenog mirisa i ukusa na seme suncokreta. Sa druge strane od neoljuštenog semena je proizvedeno ulje neprihvatljivih senzorskih svojstava. I pored toga što su autori naveli da je seme pre presovanja bilo očišćeno, postoji mogućnost da je na površini ljuske, posebno kod neoljuštenog semena prisutan i određeni udeo „masne” prašine koja može pogoršati senzorska svojstva ulja. Matthäus i Brühl (2003, 2004 i 2008) su ispitali i prezentovali kvalitet hladno presovanih ulja semena uljane repice sa nemačkog tržišta. Od ukupno 48 hladno ceđenih ulja, 15 uzoraka je klasifikovano kao ulja „nedovoljnog” senzorskog kvaliteta, dok su 4 ulja bila neprihvatljiva za ljudsku ishranu. Najčešće su odstupanja detektovana kod mirisa i ukusa, koji su u određenim uzorcima bili u ogromnoj meri izraženi na „ostarelo”. Sa druge strane za 14 ulja senzorska svojstva su ocenjena kao „dobra” ili „premium”. Činjenica je da je oko jedne trećine ispitivanih ulja bilo neprihvatljivih senzorskih svojstava, iako su rezultati pokazali da je očigledno moguće proizvesti i visokokvalitetno hladno presovano ulje uljane repice. Najčešći razlog za veoma različit senzorski kvalitet ovih ulja su velika variranja kvaliteta polazne sirovine, tj. semena. Bendini i sar. (2011) su primenom PCA ispitivali veći broj uzoraka ulja, među kojima i hladno presovana ulja suncokreta visokooleinskog, srednjeoleinskog i linolnog tipa i utvrdili veliki broj karakterističnih svojstva senzorskog kvaliteta hladno presovanih ulja suncokreta: žuta boja („yellow colour”), nalik na seme („sunflower seed-like”), pun-orašast („nutty”), užegao („rancid”), opor („pungency”), postojan („persistency”) i dr.

#### IV.7.1.1. Klaster analiza

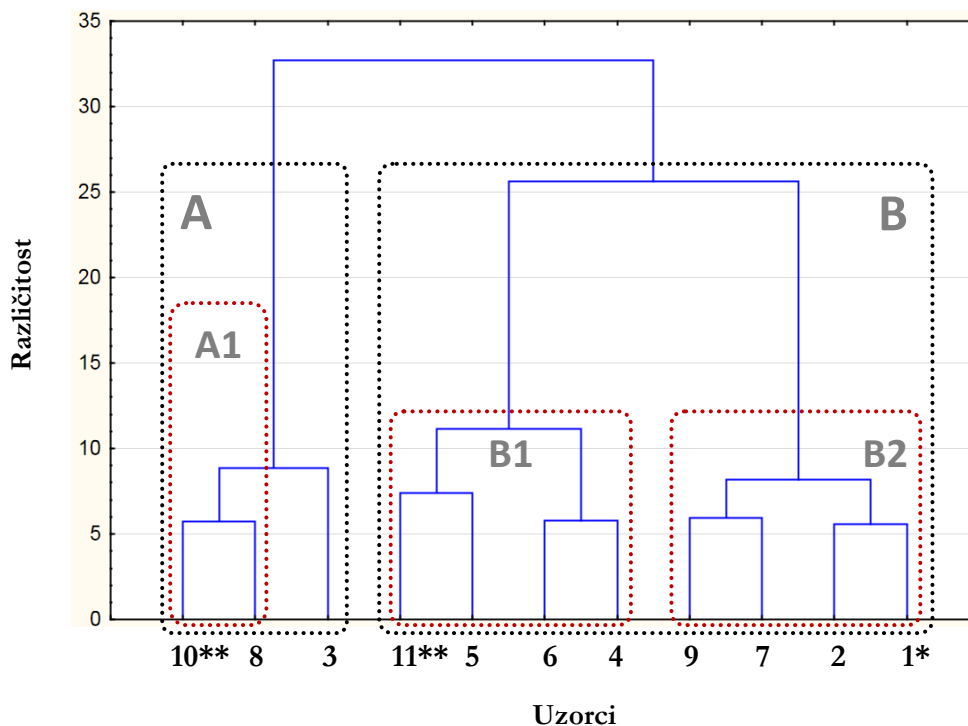
Klaster analiza uzoraka ulja proizvedenih presovanjem semena sa različitim sadržajem ljuske i nečistoća sa aspekta njihovog uticaja na senzorski kvalitet hladno presovanih ulja, urađena je Vardovim metodom klasterovanjem zasnovanim na Euklidovim rastojanjima, na osnovu utvrđenih vrednosti pokazatelja senzorskog kvaliteta (ocene boje, mirisa, ukusa i ukupne ocene). Rezultati hijerarhijske klaster analize dobijeni na osnovu vrednosti pokazatelja senzorskog kvaliteta ulja (tabela IV.24) prikazani su pomoću dendrograma na slici IV.40.

Sa dendrograma se uočava da uzorci ulja u pogledu senzorskog kvaliteta formiraju dva glavna klastera, A i B.

Klaster A formiraju uzorci 3, 8 i 10 proizvedeni presovanjem semena sa 5% ljuske i 7,5% nečistoća, semena bez ljuske, odnosno jezgra sa 5% nečistoća, kao i čistog jezgra bez ljuske i bez nečistoća, redom. Ovi uzorci se po senorskim svojstvima značajno razlikuju i imaju lošiji senzorski kvalitet u odnosu na ostale uzorke - ukupne ocene su im redom 8,0, 10,0



i 9,0. Interesantno je istaći izdvajanje uzorka 3 unutar klastera A, koji predstavlja ulje najlošijeg senzorskog kvaliteta sa najmanjom ukupnom ocenom 8,0, što je samo 53% maksimalnog kvaliteta.



**Slika IV.40.** Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljsuke i nečistoća u semenu na senzorski kvalitet proizvedenih ulja

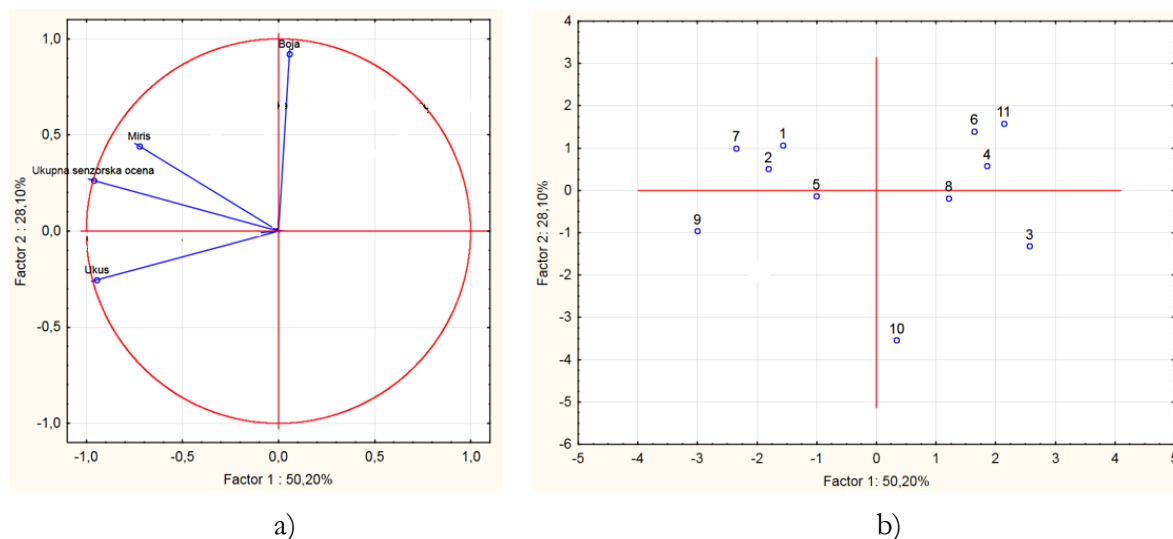
U drugom većem B klasteru koji se deli na dva podklastera, nalaze se svi ostali uzorci. Podklaster B1 čine uzorci ulja 4, 5, 6 i 11 proizvedeni presovanjem semena sa 10-20% ljsuke i 5-10% nečistoća. Osim uzorka 11 sa ukupnom senzorskom ocenom 9,0, uzorci 4, 5 i 6 imaju nešto bolji ukupni senzorski kvalitet u odnosu na uzorke klastera A, sa ukupnim ocenama u intervalu 10,0-12,0. Bez obzira na prisustvo ljsuke u semenu kada su nečistoće prisutne u semenu od 5 do 10% onda one imaju najnepovoljniji uticaj na senzorski kvalitet hladno presovanih ulja. Podklaster B2 čine uzorci ulja 1, 2, 7 i 9 proizvedeni presovanjem semena sa 5-15% ljsuke i 0-5% nečistoća. Njihovne ukupne senzorske ocene su 13,0-14,0, što je 87-93% maksimalnog kvaliteta i predstavljaju uzorke najboljeg senzorskog kvaliteta.

#### IV.7.1.2. Analiza glavnih komponenta

Rezultati klaster analize nisu dovoljni da bi se utvrdilo na osnovu kojih zavisno promenljivih su uzorci ulja manje ili više različiti u pogledu senzorskog kvaliteta. PCA dala je detaljniju predstavu o razlikama između proizvedenih hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa na osnovu senzorskog kvaliteta. Rezultati PCA zasnovani na



pokazateljima senzorskog kvaliteta prikazani su na slici IV.41. i obuhvataju dve glavne komponente - dva faktora, koji zajedno čine 78,30% varijanse, kojoj *Factor 1* doprinosi sa 50,20%, a *Factor 2* sa 28,10% varijabiliteta.



**Slika IV.41.** Rezultati PCA uticaja sadržaja ljsuke i nečistoća na senzorski kvalitet ulja:  
a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponentena

Sa *Factor 1* - ose uočava se grupisanje pokazatelja senzorskog kvaliteta ulja u grupu koju čine miris, ukus i ukupna ocena, uz izdvajanje boje. Pozitivne vrednosti skora koji ima vrednosti veoma bliske 0,0 imaju samo ocene za boju, dok su ostali pokazatelji: miris, ukus i ukupna ocena orjentisani ka negativnim vrednostima *Factor 1* - ose sa veoma visokim skorovima, 0,7-1,0. Na osnovu pokazatelja lociranih u negativnom delu *Factor 1* - ose se uzorci ulja u najvećoj meri razlikuju. Druga glavna komponenta (*Factor 2*) skoro 50% manje doprinosi ukupnom varijabilitetu. Blizu *Factor 2* - ose pozicionirani su, u pozitivnom delu miris i ukupna ocena, sa skorovima 0,0-0,5, a u negativnom samo ukus sa skorom ne većim od 0,25. Najveći doprinos varijabilitetu duž *Factor 2* - ose ima boja pozicionirana u pozitivnom delu ose sa skorom koji teži 1,0. Ovaj pokazatelj senzorskog kvaliteta gotovo u potpunosti čini varijabilitet druge glavne komponente (*Factor 2*), slika IV.41a.

Sa slike IV.41b se vidi da, gotovo identično rezultatima klaster analize, ulja dobijena presovanjem semena sa različitim sadržajima ljsuke i nečistoća formiraju dve glavne grupe oko *Factor 1* - ose i jedan uzorak koji ne pripada nijednoj od grupa. U prvoj grupi su uzorci 1, 2, 5, 7 i 9, a u drugoj uzorci 3, 4, 6, 8 i 11, uz izdvajanje uzorka 10 izvan ovih glavnih grupa. Duž *Factor 1* - ose uzorci su podeljeni pretežno na osnovu rezultata ocene ukusa i ukupne senzorske ocene, a nešto manje na osnovu ocene mirisa. Uzorak 10 se po boji najviše razlikuje od ostalih uzoraka zbog čega nije ni u jednoj od grupa. Posmatranjem duž *Factor 2* - ose uzorak 10 se ponovo izdvaja od ostalih uzoraka i to isključivo na osnovu boje, dok ostali uzorci formiraju već navedene grupe sa uzorcima 1, 2, 5, 7 i 9 u jednoj, odnosno uzorcima 3, 4, 6, 8 i 11 u drugoj grupi.

Dakle, može se zaključiti da prisustvo nečistoća, kao i istovremeno prisustvo ljsuke i nečistoća u semenu (materijalu za presovanje), imaju negativan efekat na senzorski kvalitet



hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa. Boja, miris i ukus ulja, u najvećoj meri zavise od prisustva nečistoća, kao i od istovremenog prisustva ljuske i nečistoća u semenu.

#### IV.7.1.3. Predviđanje senzorskih svojstava hladno presovanih ulja pomoću višestruke linearne regresione analize

Na osnovu eksperimentalnih podataka (tabela IV.24), između zavisno promenljive ukus i nezavisno promenljivih sadržaj ljuske ( $\omega_{\text{ljuske}}$ ) i sadržaj nečistoća ( $\omega_{\text{nečistoća}}$ ) u semenu prilikom presovanja formiran je MLR model IV.15 namenjen predviđanju odabranih pokazatelja senzorskog kvaliteta hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa:

$$\text{Model IV.15:} \quad \text{Ukus} = 0,0690 \omega_{\text{ljuske}} - 0,3952 \omega_{\text{nečistoća}} + 3,7403$$

Iz modela se može uočiti da je mnogo veći negativan uticaj prisustva nečistoća u semenu prilikom presovanja na ukus ulja (negativan koeficijent uz  $\omega_{\text{nečistoća}}$ ), dok je uticaj ljuske pozitivan, ali je u znatno manjoj meri izražen (mala vrednost koeficijenta uz  $\omega_{\text{ljuske}}$ ), u odnosu na uticaj nečistoća.

Validnost postavljenog MLR modela proverena je pomoću unakrsne validacije na osnovu statističkih parametara prikazanih u tabeli IV.25.

Vrednosti koeficijenta korelacije i determinacije ukazuju da postavljeni MLR model IV.15 opisuje jaku korelaciju između promenljivih i da se predviđanje ocene za ukus kao pokazatelj senzorskog kvaliteta može postići sa prihvatljivom greškom predviđanja. *VIF* vrednosti 1,19 ukazuju da je multikolinearnost prisutna u MLR modelu zanemarljiva.

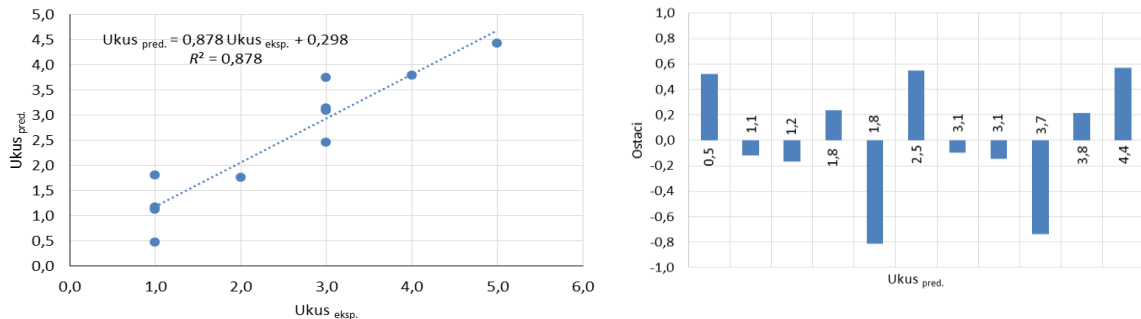
Tabela IV.25. Statističke karakteristike formiranog MLR modela

Parametar	Model IV.15	Parametar	Model IV.15
<i>R</i>	0,9373	<i>PRESS</i>	4,3987
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,8785	<i>TSS</i>	18,7273
<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,8482	<i>PRESS/TSS</i>	0,2349
<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>CV</sub>	0,7651		
<i>F</i>	28,9286	<i>VIF (x<sub>1</sub>)</i>	1,19
<i>p</i>	0,000218	<i>VIF (x<sub>2</sub>)</i>	1,19
<i>SD</i>	0,5333		
<i>CV%</i>	21,7252		

Za odgovarajuće MLR matematičke zavisnosti između ocene ukusa kao pokazatelja senzorskog kvaliteta i sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća, ispitana je korelacija između



eksperimentalno dobijenih vrednosti i vrednosti dobijenih pomoću postavljenog matematičkog modela IV.15, slika IV.42.



**Slika IV.42.** Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti za ukus ulja računatih po modelu IV.15

Između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti postoji dobro slaganje. Odsečak zavisnosti prikazane na slici IV.42 je za model IV.15 veoma blizak nuli, dok nagib teži jedinici. Nasumičnost raspodele ostataka oko  $y=0$  ose ukazuje na visoku preciznost predviđanja ocene ukusa kao pokazatelja senzorskog kvaliteta pomoću postavljenog modela.

## IV.7.2. Hemometrijska analiza uticaja ljuske i nečistoća na instrumentalno određenu boju hladno presovanih ulja

U proizvedenim uljima, primenom instrumentalnih merenja određeni su pokazatelji boje, kao i sadržaj pigmenata - ukupnih karotenoida i ukupnih hlorofila, koji učestvuju u formiranju boje ulja.

U tabelama IV.26-IV.28 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja prisustva ljuske i nečistoća u semenu na boju hladno presovanih ulja.

Vrednosti pokazatelja instrumentalno određene boje hladno presovanih ulja izražene u CIE  $Y_{xy}$  sistemu date su u tabeli IV.26.

Dobijeni rezultati instrumentalnog određivanja boje u CIE  $Y_{xy}$  sistemu ukazuju da sjajnost ( $Y$ ) ispitivanih uzoraka ulja zavisi od prisustva ljuske i nečistoća u semenu koje se presuje. I pored toga, sjajnost ima male i prilično ujednačene vrednosti koje se kreću se u opsegu od 3,62%, kod uzorka 11 do 4,02%, kod uzorka 10. Uočava se da, pored uzorka 11, koji ima najmanju sjajnost, veoma malu sjajnost imaju ulja proizvedena presovanjem semena sa sadržajem ljuske 10% i sadržajem nečistoća, 5-10% (uzorci 1 i 6). Neznatno veću, a gotovo istu sjajnost imaju uzorci 3 i 4, proizvedeni presovanjem semena sa 5% ljuske i 7,5% nečistoća, odnosno 15% ljuske i 7,5% nečistoća. Veću sjajnost ima ulje proizvedeno presovanjem semena sa 5% ljuske i 2,5% nečistoća (uzorak 2), ulja proizvedena presovanjem semena sa 15-20% ljuske i 2,5-5% nečistoća (uzorci 5 i 7), kao i ulje proizvedeno presovanjem jezgra sa 5% nečistoća (uzorak 8). Najveću sjajnost ima ulje proizvedeno od semena sa 10% ljuske, a bez nečistoća (uzorak 9), kao i ulje od čistog jezgra (uzorak 10).

**Tabela IV.26.** Vrednosti pokazatelja instrumentalno određene boje hladno presovanih ulja u CIE  $Y_{xy}$  sistemu

Oznaka uzorka	Sjajnost, $Y$ (%)	Dominantna talasna dužina, $\lambda$ (nm)	Čistoća boje, $\check{C}$ (%)
1*	3,67	567	23,82
2	3,92	567	23,67
3	3,78	566	23,77
4	3,77	568	23,02
5	3,81	571	24,73
6	3,68	571	24,29
7	3,91	566	23,82
8	3,89	570	18,89
9	4,02	568	18,33
10**	4,01	566	12,60
11**	3,62	568	21,74

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Dobijene vrednosti za dominantnu talasnu dužinu ( $\lambda$ ) kreću se u intervalu od 566 nm (kod uzoraka 3, 7 i 10) do 571 nm (kod uzoraka 5 i 6). Interval talasnih dužina 566-571 nm na dijagramu hromatičnosti (slika III.3, poglavlje III.3) pripada žutozelenoj (560-570 nm) do zelenkastožutoj (570-575 nm) oblasti boje, što ukazuje da na formiranje boje hladno presovanih ulja suncokreta u najvećoj meri utiču „žuti” pigmenti - karotenoidi i „zeleni” - hlorofili. Čistoća boje ( $\check{C}$ ) proizvedenih hladno presovanih ulja je relativno mala i kreće se u širem opsegu vrednosti, od 12,60%, kod uzorka 10, do 24,73% kod uzorka 1. Prisustvo ljuske i nečistoća u semenu ima uticaja na čistoću boje ulja. Veće vrednosti čistoće boje, 21,74-24,73% utvrđene su kod ulja proizvedenih presovanjem semena sa sadržajem ljuske 10% i više i prisutnim nečistoćama 2,5% i više, dok su manje vrednosti utvrđene kod ulja presovanog od semena bez nečistoća ili semena bez ljuske. Najmanju čistoću boje, 12,60% imalo je ulje proizvedeno presovanjem čistog jezgra (uzorak 1). Ovo ulje sadrži i najmanje karotenoida i hlorofila i ima najmanji udeo žute boje i najveća vrednost transparentije. U dostupnoj literaturi malo je podataka o instrumentalnom određivanju boje ulja prikazanih u CIE  $Y_{xy}$  sistemu. Uglavnom autori rezultate prezentuju u CIE  $L^*a^*b^*$  sistemu i to najčešće kao vrednosti  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ .



U tabeli IV.27 prikazane su vrednosti pokazatelja instrumentalno određene boje hladno presovanih ulja izražene u CIE  $L^*a^*b^*$  sistemu.

Svetloća ( $L^*$ ) uzoraka hladno presovanih ulja ima relativno male vrednosti koje se kreću u uskom intervalu, od 22,55 kod uzorka 11 do 23,71 kod uzorka 9. Kilić i sar. (2007) navode da je  $L^*$  rafinisanog ulja suncokreta 41,2. Iako su razlike u svetloći uzoraka male, prisustvo ljuske i nečistoća u semenu prilikom presovanja ulja se na veoma sličan način, kao na sjajnost u CIE  $Yxy$  sistemu, odražava na svetloću ulja u CIE  $L^*a^*b^*$  sistemu.

Prisustvo ljuske i nečistoća u semenu, u najvećoj meri se odrazilo na udeo zelene ( $-a^*$ ) i udeo žute ( $b^*$ ) boje ulja. Vrednosti  $-a^*$  kreću se u opsegu od 0,64, kod uzorka 11, tj. ulja proizvedenog presovanjem semena sa maksimalnim sadržajem ljuske 20% i nečistoća 10%, do 1,66, kod uzorka 9, tj. ulja proizvedenog presovanjem semena sa 10% ljuske, bez prisutnih nečistoća. Takođe, velike vrednosti (1,34-1,55) udela zelene boje imaju uzorci 1, 2, 7, 8 i 10, proizvedeni presovanjem semena sa 0-15% ljuske i 0-5% nečistoća. Pored uzorka 11, malu vrednost udela zelene boje 0,88 ima još uzorak 6, odnosno ulje iz semena sa 10% ljuske i 10% nečistoća. U odnosu na uzorak 6, nešto veće, ali gotovo iste vrednosti udela zelene boje imaju uzorci ulja 3, 4 i 5, iz semena sa 5-20% ljuske i 5-7,5% nečistoća. Rezultati udela zelene boje ukazuju da su „zelenija” ulja proizvedena presovanjem semena sa 5-15% ljuske i 2,5-5% nečistoća (uzorci 1, 2 i 7). Među uljima „zelenije” boje su i ulja proizvedena od semena bez ljuske sa 5% nečistoća, od semena sa 10% ljuske, bez nečistoća, kao i ulje od čistog jezgra (uzorci 8, 9 i 10). Najmanje zelena ulja su proizvedena presovanjem semena sa 10% ljuske i 10% nečistoća, kao i presovanjem semena sa 20% ljuske i 10% nečistoća (uzorci 6 i 11).

Udeo žute boje ( $b^*$ ) kreće se u opsegu od 6,33, kod uzorka 10, tj. ulja iz čistog jezgra do 9,65, kod uzorka ulja 5 iz semena sa 20% ljuske i 5% nečistoća. Nešto manje vrednosti (8,83-9,62) udela žute boje imaju uzorci ulja 1, 2, 3, 4, 6 i iz semena sa 5-20% ljuske i 0-10% nečistoća. Praktično jednake vrednosti udela žute boje (7,98 i 7,97) imaju uzorci ulja 8 i 9 iz semena bez ljuske, sa 5% nečistoća i semena sa 10% ljuske, bez prisutnih nečistoća, redom. Prema dobijenim rezultatima udela žute boje, može se zaključiti da su „žuća” ulja dobijena iz semena sa 10-20% ljuske i 5-7,5% nečistoća (uzorci 1, 4 i 5). Najmanje žuta ulja su od semena bez ljuske sa 5% nečistoća, od semena sa 10% ljuske, bez nečistoća, kao i ulje od čistog jezgra, uzorci 8, 9 i 10, redom.

Prema literaturnim podacima kod rafinisanog ulja suncokreta udeo zelene boje je 2,06 (Giacomelli i sar., 2006), odnosno 1,2 (Kilić i sar., 2007). Udeo žute boje kod rafinisanog ulja suncokreta je 4,2 (Kilić i sar., 2007). Vrednosti  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  drugih biljnih ulja kao što su palmino ulje, ulje semena soje, suncokreta, maslinovo ulje i ulje kukuruznih klica variraju, respektivno,  $L^*$  od 63,4 do 69,5;  $-a^*$  od 3,8 do 4,4 i  $b^*$  od 9,2 do 10,45 (Hsu i Yu, 2002). Podaci za  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  uglavnom se odnose na nerafinisana (hladno presovana i devičanska) ulja (Borchani i sar., 2010).

Ukupna promena boje ulja ( $\Delta E^*$ ) uzoraka hladno presovanih ulja ima relativno visoke vrednosti koje se kreću u veoma uskom intervalu, od 73,62 kod uzorka 11 do 74,94 kod uzorka 6. Kilić i sar. (2007) navode da je  $\Delta E^*$  rafinisanog ulja suncokreta 57,9. Prisustvo ljuske i nečistoća u semenu prilikom presovanja ulja praktično nema uticaja na ukupnu promenu boje ulja.

**Tabela IV.27.** Vrednosti pokazatelja instrumentalno određene boje hladno presovanih ulja u CIE  $L^*a^*b^*$  sistemu

Oznaka uzorka	Svetloća, $L^*$	Udeo zelene boje, $-a^*$	Udeo žute boje, $b^*$	Ukupna promena boje, $\Delta E^*$
1*	23,22	-1,39	9,51	74,45
2	23,40	-1,55	9,09	74,12
3	22,91	-1,14	9,27	74,62
4	22,88	-1,14	9,62	74,68
5	23,02	-1,18	9,65	74,55
6	22,58	-0,88	9,22	74,94
7	23,34	-1,51	9,07	74,17
8	23,31	-1,34	7,98	74,68
9	23,71	-1,66	7,97	73,71
10**	23,68	-1,41	6,33	73,62
11**	22,55	-0,64	8,83	74,93

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

U tabeli IV.28 prikazane su vrednosti transparentije, kao i sadržaj pigmenata - ukupnih karotenoida i hlorofila hladno presovanih ulja.

Vrednosti transparentije ulja su posledica različitog sadržaja ukupnih karotenoida i ukupnih hlorofila i što je sadržaj pigmenata manji vrednosti transparentija su veće, a ulja svetlija i obrnuto. Izmerene vrednosti kreću se u veoma širokom intervalu od 32,00% kod najtamnijeg ulja iz semena sa najvećim sadržajem ljuske, 20% i nečistoća, 10% (uzorak 11) do 71,96% kod najsvetlijeg ulja proizvedenog presovanjem čistog jezgra (uzorak 10). Niske vrednosti transparentije imaju i uzorci 5 i 6, redom 36,71% i 33,10%, koji su dobijeni iz semena sa 20% ljuske i 5% nečistoća, odnosno semena sa 10% ljuske i 10% nečistoća. Pored uzorka 10, visoku vrednost transparentije ima i ulje iz semena sa 10% ljuske, bez nečistoća (uzorak 9). Više od polovine ispitanih ulja ima transparentiju u opsegu 41,00-54,26%, a to su ulja iz semena sa 0-15% ljuske i 2,5-7,5% nečistoća, koja imaju žutozelenu boju. Šmit i sar. (2005) su utvrdili da hladno presovano ulje od očišćenog, neoljuštenog semena suncokreta ima transparentiju 30%, a hladno presovano ulje od očišćenog, delimično oljuštenog semena ima transparentiju 50%, pri čemu je drugo ulje imalo bolji senzorski i hemijski kvalitet. Rafinisana ulja, sa druge strane imaju znatno više vrednosti transparentije, preko 80% (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).





Tabela IV.28. Vrednosti transparentije i sadržaja pigmentata hladno presovanih ulja

Oznaka uzorka	Transparentija, pri 455 nm uz CCl <sub>4</sub> (%T)	Ukupni karotenoidi, kao $\beta$ -karoten ( $\gamma_{\text{karot.}}$ ), mg kg <sup>-1</sup>	Ukupni hlorofili, kao feofitin <i>a</i> ( $\gamma_{\text{hlorof.}}$ ), mg kg <sup>-1</sup>
1*	43,95	6,20	0,61
2	50,52	5,38	0,42
3	44,00	6,46	1,25
4	41,00	7,31	1,00
5	36,71	8,34	1,26
6	33,10	9,08	2,06
7	43,34	5,81	0,15
8	54,26	4,89	0,64
9	60,30	3,99	0,34
10**	71,96	2,86	0,23
11**	32,00	9,48	1,91

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljsuke i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljsuke i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljsuke i nečistoća (20% ljsuke i 10% nečistoća)

Sadržaj ukupnih karotenoida kreće se u veoma širokom intervalu od 2,86 mg kg<sup>-1</sup> kod najsvetlijeg ulja (uzorak 10) do 9,48 mg kg<sup>-1</sup> kod najtamnijeg ulja (uzorak 11). Nešto manje tamni su uzorci ulja 5 i 6. Svetloća ostalih uzoraka ulja raste sledećim redosledom: 4, 3, 1, 7, 2, 8, 10. Oni sadrže od 7,31 do 2,89 mg kg<sup>-1</sup> karotenoida. Tuberoso i sar. (2007) su utvrdili da se sadržaj ukupnih karotenoida u hladno presovanom ulju semena suncokreta kreće u granicama 2-4 mg kg<sup>-1</sup>. U hladno presovanim uljima sadržaj ukupnih karotenoida varira, pre svega u zavisnosti od porekla i načina proizvodnje (Lutterodt i sar., 2011; Martinez i sar., 2013; Parry i sar., 2005).

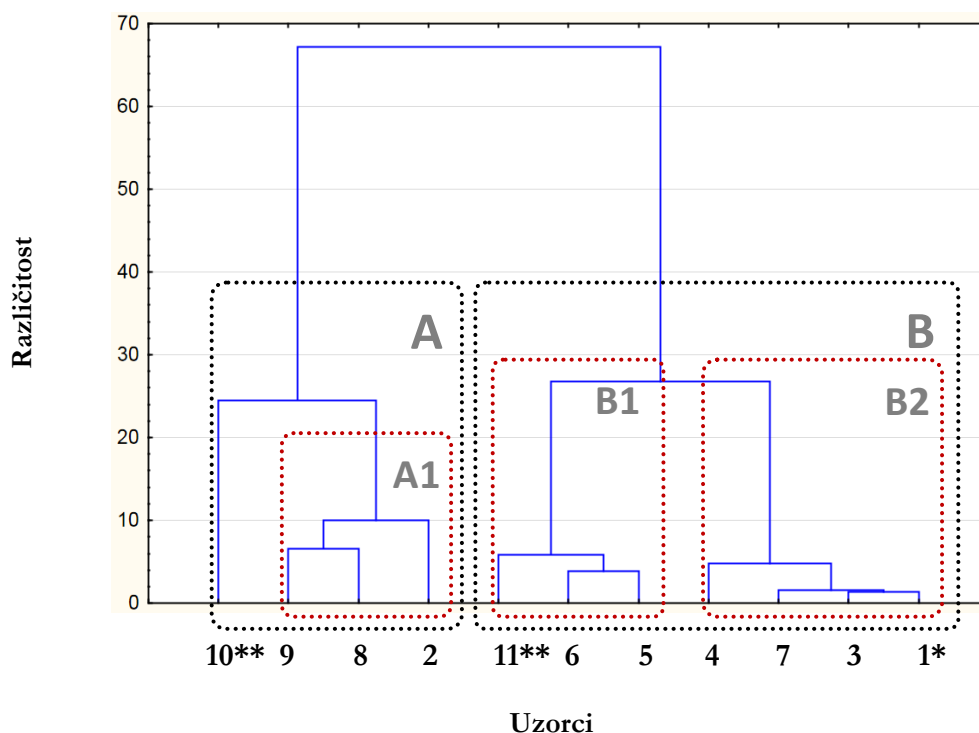
Sa obzirom na to da se radi o hladno presovanim uljima semena suncokreta, karotenoidi kao pigmenti dominiraju, dok je sadržaj ukupnih hlorofila mali i kreće se u intervalu od najmanje 0,15 mg kg<sup>-1</sup> kod uzorka 7 do najviše 2,06 mg kg<sup>-1</sup> kod uzorka 6. Manji sadržaj ukupnih hlorofila imaju i uzorci 2, 9 i 10, redom 0,42 mg kg<sup>-1</sup>, 0,34 mg kg<sup>-1</sup> i 0,23 mg kg<sup>-1</sup>, iz semena sa 0-5% ljsuke i 0-2,5% nečistoća. U uzorcima ulja 3, 4, 5 i 11, koja su dobijena iz semena sa 5-20% ljsuke i 5-10% nečistoća sadržaj ukupnih hlorofila je između 1 i 2 mg kg<sup>-1</sup>. Uzorci 1 i 8 su slični po sadržaju ukupnih hlorofila 0,61 mg kg<sup>-1</sup> i 0,64 mg kg<sup>-1</sup>, iako su to ulja proizvedena iz semena sa 10% ljsuke i 5% nečistoća, odnosno presovanjem čistog jezgra sa 5% nečistoća. Kod uzoraka 3, 4 i 5, sadržaj ukupnih hlorofila je nešto veći i kreće se u opsegu



1,00-1,26 mg kg<sup>-1</sup>, a radi se o uljima koja su proizvedena presovanjem semena sa 5-20% ljuske i 5-7,5% nečistoća. Tuberoso i sar. (2007) su utvrdili da je sadržaj ukupnih hlorofila u hladno presovanom ulju semena suncokreta 2,3 mg kg<sup>-1</sup>. Gandul-Rojas i Minguez-Mosquera (1996) su u devičanskim maslinovim uljima od različitih sorti maslina gajenih u različitim geografskim područjima Španije utvrdili sadržaj ukupnih hlorofila u ulju 4900-24360 µg kg<sup>-1</sup> (4,90-24,36 mg kg<sup>-1</sup>). U devičanskim uljima uljane repice sadržaj ukupnih hlorofila varira od 22 do 118 mg kg<sup>-1</sup> (Matthäus i Brühl, 2008).

#### IV.7.2.1. Klaster analiza

Hijerarhijska klaster analiza izvedena je sa ciljem klasifikacije uzoraka ulja proizvedenih presovanjem semena sa različitim sadržajem ljuske i nečistoća, na osnovu utvrđenih vrednosti pokazatelja instrumentalnog merenja boje u CIE  $Y_{xy}$  i CIE  $L^*a^*b^*$  sistemu, transparentije i sadržaja pigmenata - ukupnih karotenoida i ukupnih hlorofila (tabele IV.26-IV.28). Rezultati su dobijeni klasterovanjem Vardovim metodom zasnovanom na Euklidovim rastojanjima i prikazani pomoću dendrograma, slika IV.43.



**Slika IV.43.** Dendrogram hijerarhijske klaster analize uticaja sadržaja ljuske i nečistoća u semenu na instrumentalno određenu boju i sadržaj pigmenata proizvedenih ulja

Na dendrogramu se razlikuju dva glavna klastera, A i B. Klaster A formiraju uzorci ulja 2, 8 i 9 iz semena sa 0-10% ljuske i 0-5% nečistoća, uz izdvajanje uzorka ulja 10 iz čistog jezgra, bez ljuske i bez nečistoća. Ovi uzorci se po boji i sadržaju pigmenata značajno razlikuju u odnosu na ostale uzorke. Interesantno je istaći izdvajanje uzorka 10 unutar klastera A, koji



ima svetloću 23,68, udeo zelene boje 1,41 i udeo žute boje 6,33, a ukupnu promenu boje 73,62. Transparentcija kod ovog ulja je najveća, 71,96%, a sadržaj ukupnih karotenoida najmanji, 2,86 mg kg<sup>-1</sup> i sadržaj ukupnih hlorofila 0,23 mg kg<sup>-1</sup>. Posmatrano u odnosu na sve ispitane uzorke, prema prethodno iznetim podacima, uzorci 2 i 8-10, predstavljaju ulja koja su „najsvetlija”, a proizvedena su presovanjem semena sa 0-10% ljuske i 0-5% nečistoća. Senzorske ocene za boju kod ovih uzoraka su bile 3,0 (izdvojeni uzorak 10), 4,0 (uzorak 9) i 5,0 (uzorci 2, 8).

U drugi veći B klaster koji se deli na dva podklastera B1 i B2, raspoređeni su svi ostali uzorci. U podklasteru B1 su uzorci ulja 5, 6 i 11 proizvedeni presovanjem semena sa 10-20% ljuske i 5-10% nečistoća. Svetloća ovih uzoraka je 22,55-23,02, dok je udeo zelene boje 0,64-1,18, udeo žute boje 8,83-9,65, a ukupna promena boje 74,55-74,93. Vrednosti transparentcija 32,00-36,71% su najniže, sadržaj ukupnih karotenoida, 8,34-9,48 mg kg<sup>-1</sup> i ukupnih hlorofila 1,26-2,06 mg kg<sup>-1</sup> najveći kako u odnosu na uzorke klastera A, tako i u odnosu na uzorke podklastera B2. Senzorske ocene za boju su bile velike, 4,0 (uzorak 5) i 5,0 (uzorci 6, 11).

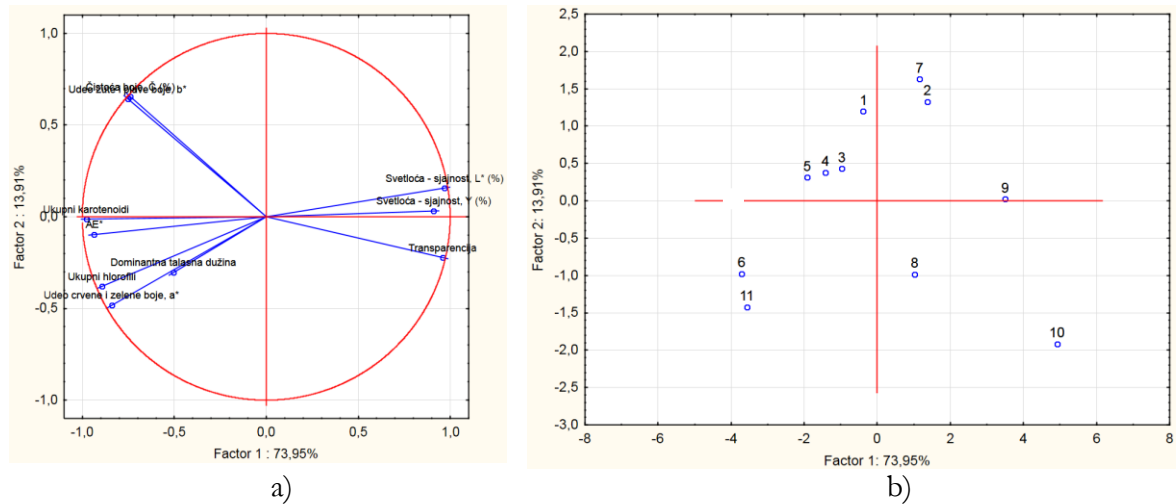
Podklaster B2 čine uzorci ulja 1, 3, 4 i 7 iz semena sa 5-15% ljuske i 2,5-7,5% nečistoća. Svetloća kod ovih uzoraka je 22,88-23,34, dok je udeo zelene boje 1,14-1,51, udeo žute boje 9,07-9,51, a ukupna promena boje 74,17-74,68. Vrednosti transparentcije, 41,00-44,00%, sadržaja ukupnih karotenoida, 5,81-7,31 mg kg<sup>-1</sup>, kao i sadržaja ukupnih hlorofila 0,15-1,00 mg kg<sup>-1</sup> su manje u odnosu na uzorke klastera A, a više u odnosu na uzorke podklastera B1. Boja uzoraka 1, 4 i 7 senzorski je ocenjena maksimalnom ocenom 5,0 a uzorka 3 ocenom 4,0.

#### IV.7.2.2. Analiza glavnih komponenta

Rezultati klaster analize ne daju uvek uvid na osnovu kojih instrumentalno određenih karakteristika boje, transparentcije i sadržaja pigmenata se uzorci ulja manje ili više razlikuju. Iz navedenog razloga urađena je PCA da bi se dobila detaljnija slika o razlikama između proizvedenih hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa na osnovu instrumentalno izmerenih pokazatelja boje ulja i sadržaja pigmenata (tabele IV.26-IV.28). PCA je izvedena na prethodno opisani način, a dobijeni rezultati su prikazani na slici IV.44.

Duž *Factor 1* - ose vidi se razdvajanje instrumentalno izmerenih pokazatelja boje ulja i sadržaja pigmenata na grupu varijabli koju čine svetloća i transparentcija, u pozitivnom i ukupni karotenoidi, ukupni hlorofili i udeo zelene boje, u negativnom delu svi sa skorovima bliskim 1,0 (slika IV.44a). Blizu *Factor 2* - ose, koja oko 6,5 puta manje doprinosi ukupnom varijabilitetu, pozicionirani su, u pozitivnom delu čistoća boje i udeo žute boje sa skorovima 0,5-0,7, a u negativnom samo udeo zelene boje sa skorom manjim od 0,5.

Sa slike IV.44b se uočava da ulja dobijena presovanjem semena sa različitim sadržajima ljuske i nečistoća formiraju jednu grupu u blizini *Factor 1* - ose koja se može posmatrati kao tri podgrupe: prva sa uzorcima ulja 1, 2-5, 7 i 8, druga sa uzorcima ulja 6 i 11 i treća sa uzorcima ulja 9 i 10, uz izvesno izdvajanje uzorka ulja 10. To je vrlo slično rezultatima klaster analize. Uzorci su duž *Faktor 1* - ose podeljeni u grupe pretežno na osnovu svetloće, transparentcije i sadržaja ukupnih karotenoida, a znatno manje prema ostalim instrumentalno određenim pokazateljima boje. Duž *Faktor 2* - ose samo se izdvaja uzorak 10 i to na osnovu čistoće boje, udela žute boje i udela zelene boje i sadržaja ukupnih hlorofila.



**Slika IV.44.** Rezultati PCA uticaja sadržaja ljsuske i nečistoća na instrumentalno određenu boju ulja i sadržaj pigmenata: a) grafik skorova i b) grafik koeficijenata glavnih komponenta

PCA model zasnovan na instrumentalno određenim pokazateljima boje ulja i sadržaju pigmenata obuhvata dve glavne komponente, odnosno dva faktora, koji zajedno čine 87,86% varijanse, kojoj *Factor 1* doprinosi sa 73,95%, a *Factor 2* sa samo 13,91% varijabiliteta.

Dakle, može se zaključiti da veći sadržaj ljsuske i nečistoća koji su istovremeno prisutni u semenu za presovanje imaju negativan efekat na boju i sadržaj pigmenata hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa, koja je usled toga tamnija od optimalne.

#### IV.7.2.3. Predviđanje boje hladno presovanih ulja pomoću višestruke linearne regresione analize

Za višestruku linearnu regresionu analizu boje ulja su, na osnovu rezultata klaster i PCA analize, kao zavisno promenljive uzeti pojedini pokazatelji instrumentalnog određivanja boje i sadržaj pigmenata hladno presovanih ulja. Nezavisno promenljive su sadržaj ljsuske ( $\omega_{ljsuske}$ ) i sadržaj nečistoća ( $\omega_{nečistoća}$ ) u semenu prilikom presovanja, odnosno sadržaj ukupnih karotenoida ( $\gamma_{karot.}$ ) i sadržaj ukupnih hlorofila ( $\gamma_{hlorof.}$ ) u proizvedenim uljima. Na osnovu eksperimentalnih podataka (tabele IV.26-IV.28) formirani su MLR matematički modeli pomoću izraza opšteg oblika II.4., poglavlje II.5, namenjeni predviđanju odabranih pokazatelja boje hladno presovanih ulja suncokreta visokooleinskog tipa:

$$\text{Model IV.16:} \quad L^* = -0,0088 \omega_{ljsuske} - 0,1023 \omega_{nečistoća} + 23,7455$$

$$\text{Model IV.17:} \quad \%T = -0,8087 \omega_{ljsuske} - 2,2167 \omega_{nečistoća} + 65,6373$$

$$\text{Model IV.18:} \quad -a^* = 0,0087 \gamma_{karot.} + 0,4046 \gamma_{hlorof.} - 1,6765$$

$$\text{Model IV.19:} \quad \%T = -7,6696 \gamma_{karot.} + 7,4485 \gamma_{hlorof.} + 88,4511$$



Iz modela IV.16 i IV.17. se može uočiti da je veći negativan uticaj prisustva nečistoća u semenu prilikom presovanja na svetloću ( $L^*$ ) i transparentiju (%T) ulja. Uticaj ljuske na ove parametre je, takođe negativan, ali znatno manje izražen. Na povećanje udela zelene boje ulja ( $-a^*$ ), pozitivno utiče veći sadržaj karotenoida, ali naravno, u znatno većoj meri na udeo zelene boje se ispoljava veći sadržaj hlorofila (model IV.18). Na transparentiju, (%T) ulja podjednako imaju uticaja i sadržaj karotenoida i sadržaj hlorofila pri čemu veći sadržaj ukupnih karotenoida smanjuje transparentiju ulja (model IV.19).

Validnost postavljenih MLR modela proverena je pomoću unakrsne validacije sa osnovnim statističkim parametrima prikazanim u tabeli IV.29.

**Tabela IV.29.** Statističke karakteristike formiranih MLR matematičkih modela

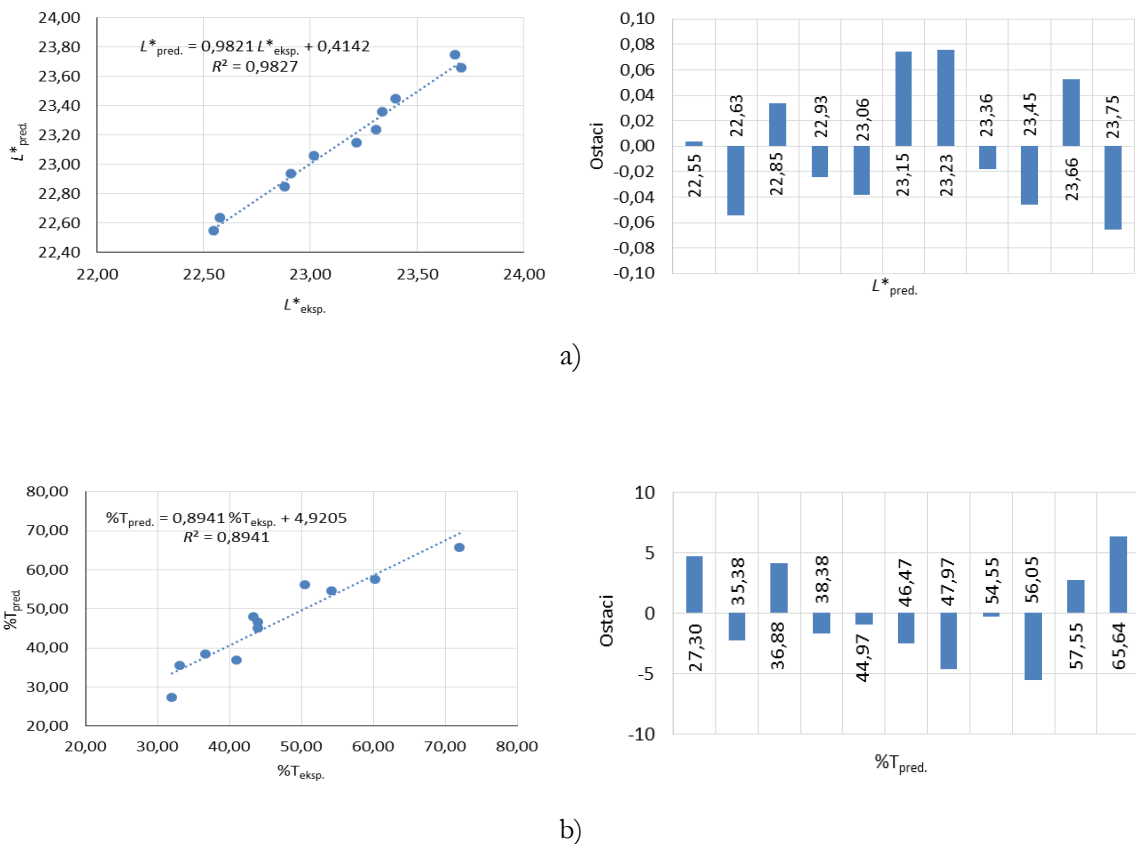
Pa rametar	Model			
	IV.16	IV.17	IV.18	IV.19
$R$	0,9913	0,9456	0,9334	0,9814
$R^2$	0,9827	0,8941	0,8713	0,9632
$R^2_{adj}$	0,9784	0,8676	0,8391	0,9540
$R^2_{CV}$	0,9662	0,7864	0,6926	0,9155
$F$	227,7053	33,7626	27,0782	104,6538
$p$	0,000000	0,000126	0,000274	0,000002
$SD$	0,0579	4,3872	0,1214	2,5864
$CV\%$	0,2503	9,4414	9,6505	5,5660
$PRESS$	0,0526	310,5233	0,2817	122,7984
$TSS$	1,5557	1453,6600	0,9164	1453,6600
$PRESS/TSS$	0,0338	0,2136	0,3074	0,0845
$VIF(x_1)$	1,19	1,19	4,64	4,64
$VIF(x_2)$	1,19	1,19	4,64	4,64

Prema vrednostima koeficijenta korelacije i determinacije može se zaključiti da postavljeni MLR modeli opisuju veoma jake korelacije između promenljivih. Pomoću takvih modela, na osnovu sadržaja ljuske ( $\omega_{ljuske}$ ) i sadržaja nečistoća ( $\omega_{nečistoća}$ ) u semenu prilikom presovanja, odnosno sadržaja ukupnih karotenoida ( $\gamma_{karot.}$ ) i sadržaja ukupnih hlorofila ( $\gamma_{hlorof.}$ ) u proizvedenim uljima, može se postići predviđanje svetloće, transparentije i udela zelene boje,



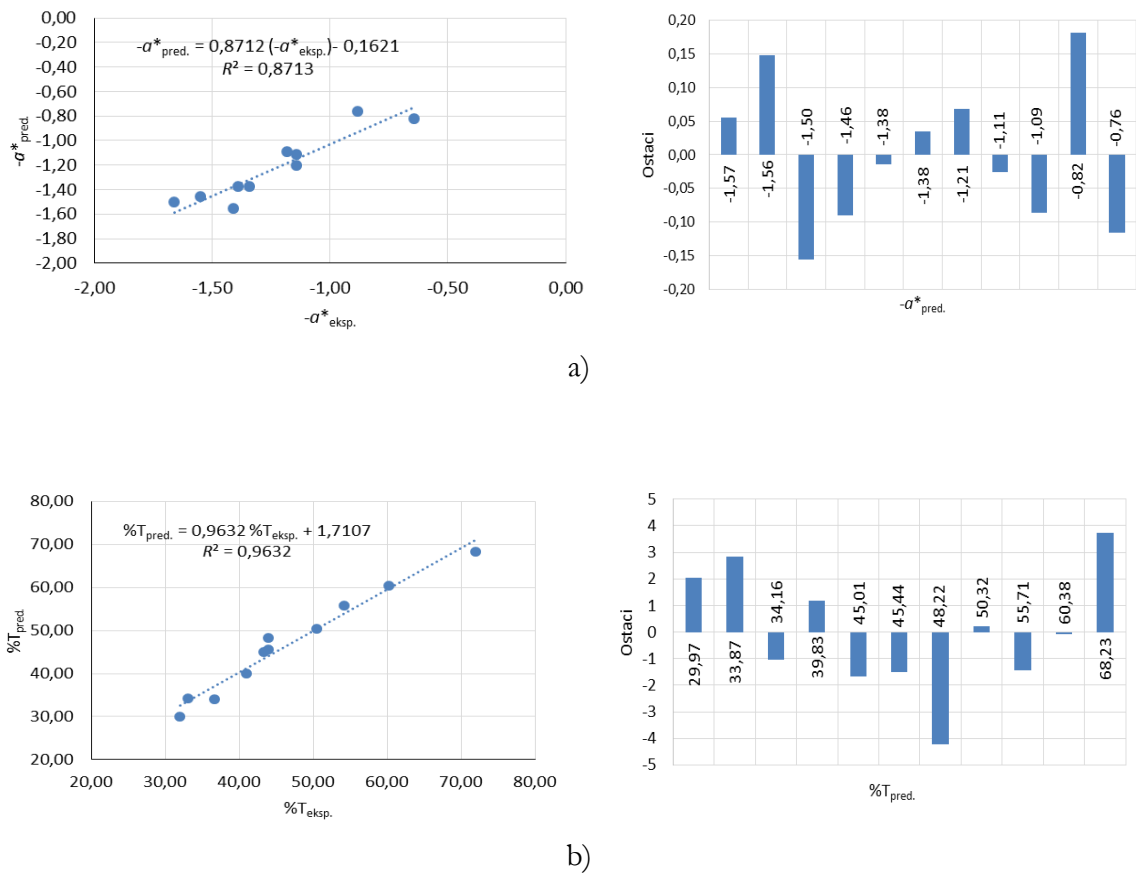
kao pokazatelja boje sa prihvatljivom greškom predviđanja. Sa druge strane  $VIF$  vrednosti ukazuju da se multikolinearnost prisutna u MLR modelima može zanemariti ( $VIF < 10$ ).

Nakon utvrđivanja matematičkih MLR zavisnosti između instrumentalno određenih pokazatelja boje ulja i sadržaja pigmenta u odnosu na sadržaj ljuske i sadržaj nečistoća ispitana je korelacija između eksperimentalno dobijenih vrednosti i vrednosti dobijenih pomoću postavljenih matematičkih modela. Na slikama IV.45 i IV.46 su prikazane korelacije između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti svetloće, transparentije ulja i udela zelene boje, kao i raspodela ostataka oko y-ose u odnosu na predviđene vrednosti.



**Slika IV.45.** Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti svetloće i transparentije ulja računatih po modelima: a) IV.16 i b) IV.17

Između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti postoji dobro slaganje. Odsecci zavisnosti prikazanih na slikama IV.45 i IV.46 su za sve postavljene modele veoma bliski nuli, dok nagibi teže jedinici. Nasumičnost raspodele ostataka u odnosu na  $y=0$  osu ukazuje na visoku preciznost predviđanja pojedinih pokazatelja boje ulja i sadržaja pigmenta pomoću postavljenih modela, kao i na nepostojanje statističke greške u modelima.



**Slika IV.46.** Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti udela zelene boje i transparentije ulja računatih po modelima: a) IV.18 i b) IV.19

Formirane MLR jednačine IV.16 i IV.17 su dobar pokazatelj zavisnosti parametara boje hladno presovanog ulja od sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu prilikom presovanja, što se može konstatovati i za zavisnosti IV.18 i IV.19 instrumentalno određenih parametara boje od sadržaja pigmenta u ulju.



## V. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata istraživanja dobijenih u okviru ove doktorske disertacije mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Po kvalitetu i tehničko-tehnološkim karakteristikama semena postoje razlike između suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa. Procentualni udeo oleinske kiseline u uljima semena suncokreta visokooleinskog tipa je od 3 do 3,5 puta veći u odnosu na ulja suncokreta linolnog tipa, i svrstava ih u kategoriju visokooleinskih („high-oleic”) ulja.
- Proizvodi sa dodatim jezgrom suncokreta visokooleinskog tipa imaju bolji kvalitet i oksidativnu stabilnost, prijatna senzorska svojstva, prihvatljive fizičko-hemijske karakteristike, veću nutritivnu vrednost i bolju održivost u odnosu na proizvode sa uljem linolnog tipa.
- Primenom hemometrijskih regresionih metoda utvrđene su linearne i kvadratne matematičke zavisnosti, odnosno statistički validni matematički modeli pomoću kojih se može predviđati oksidativna stabilnost hladno presovanog ulja semena suncokreta visokooleinskog tipa pri povišenoj temperaturi  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- Hladno presovano ulje suncokreta visokooleinskog tipa ima znatno bolju oksidativnu stabilnost u odnosu na hladno presovano i rafinisano ulje suncokreta linolnog tipa. Oksidativne promene masnih kiselina su najmanje izražene kod hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa. Promene pokazatelja oksidativne stabilnosti: peroksidnog i anisidinskog broja, oksidativne vrednosti, sadržaja konjugovanih diena i triena i odnosa dieni/trieni, ukazuju da je hladno presovano ulje semena suncokreta visokooleinskog tipa pri povišenoj temperaturi ispitivanja 3,5-4,0 puta stabilnije u odnosu na ulja linolnog tipa, hladno presovano i rafinisano.
- Na osnovu rezultata hemometrijskih klasifikacionih (klaster analize i analize glavnih komponentata) i regresionih metoda (metoda odzivnih površina i metoda višestruke linearne regresije) ispitivani su i optimizovani uslovi ljuštenja semena suncokreta visokooleinskog tipa i tehnološki parametri proizvodnje hladno presovanog ulja semena suncokreta visokooleinskog tipa.
- Klaster analizom su dobijeni rezultati na osnovu kojih je utvrđeno da u procesu ljuštenja semena postoje razlike, kako u pogledu tipa semena - visokooleinski ili linolni, tako i u pogledu primenjenih uslova ljuštenja: sadržaja vlage u semenu i pritiska vazduha u ljuštilici.





Primenom metodologije odzivnih površina utvrđeni su optimalni uslovi za ljuštenje semena suncokreta. Za visokooleinski tip to su sadržaj vlage u semenu 6,0% i pritisak vazduha u ljuštlici 800 kPa, a za linolni tip sadržaj vlage u semenu 7,3% i pritisak vazduha u ljuštlici, takođe 800 kPa.

- Klaster analizom i analizom glavnih komponenata utvrđeno je da se hladno presovana ulja suncokreta visokooleinskog tipa proizvedena presovanjem semena sa 0-20% ljuske i 0-10% nečistoća razlikuju po kvalitetu u koji su uključeni sledeći parametri: peroksidni broj, anisidinski broj, oksidativna vrednost, sadržaj vode i isparljivih materija, sadržaj konjugovanih diena, sadržaj konjugovanih triena, odnos konjugovani dieni/konjugovani trieni i kiselinski broj.
- Presovanjem semena suncokreta visokooleinskog tipa sa 5 ili 10% ljuske i sadržajem nečistoća koji ne prelazi 2,5%, kao i presovanjem semena sa 15 ili 20% ljuske i sadržajem nečistoća do 7,5%, dobijaju se hladno presovana ulja koja imaju veoma visoku oksidativnu stabilnost pri povišenim temperaturama. Značajnije smanjenje oksidativne stabilnosti uočava se kod ulja proizvedenog presovanjem semena sa maksimalnim sadržajem ljuske, 20% i sadržajem nečistoća, 10%. Međutim, u proizvodnji hladno presovanih ulja presovanjem semena sa 10-20% ljuske i 0-5% nečistoća, prisutna ljuska i nečistoće povoljno utiču na oksidativnu stabilnost ulja, sa obzirom da u periodu do 35 dana pri povišenoj temperaturi  $63 \pm 2^\circ\text{C}$  dolazi do povećanja oksidativne stabilnosti hladno presovanih ulja.
- Presovanjem semena sa sadržajem ljuske 10-20% bez prisustva nečistoća ili sa malim udelom nečistoća, do 5% proizvedena su hladno presovana ulja najboljeg senzorskog kvaliteta. Odsustvo ljuske, odnosno čisto jezgro i prisustvo nečistoća u semenu iznad 5% negativno utiču i pogoršavaju, naročito ukus hladno presovanih ulja.
- Višestrukom linearnom regresionom analizom postavljeni su validni matematički modeli pomoću kojih se mogu, na osnovu sadržaja ljuske i sadržaja nečistoća u semenu, predviđati sastav i kvalitet hladno presovanih ulja i pogače, prinos ulja, oksidativna stabilnost, senzorski kvalitet i boja ulja sa prihvatljivom greškom predviđanja, npr. kiselinski broj i oksidativna vrednost, sadržaj ukupnih fenolnih materija, sadržaj ulja u pogači, ukus ulja, pokazatelji boje ulja i dr.
- Sumirajući dobijene rezultate može se istaći da se najbolja efektivnost ljuštenja semena suncokreta visokooleinskog tipa može postići pri sadržaju vlage u semenu 6,0% i pritisku vazduha u ljuštlici 800 kPa. Za proizvodnju hladno presovanog ulja iz ovog semena, u pogledu odgovarajućeg sastava i visokog kvaliteta ulja i pogače, visokog prinosa ulja, visoke oksidativne stabilnosti, senzorskog kvaliteta i optimalne boje ulja, najpogodnije je seme koje sadrži od 10 do 20% ljuske i od 0 do 5% nečistoća.



## VI. LITERATURA

1. Abdelazim, A.A., Mahmoud, A., Ramadan-Hassanien, M.F. (2013). Oxidative stability of vegetable oils as affected by sesame extracts during accelerated oxidative storage. *J. Food Sci. Technol.*, 50: 868–878.
2. Aladedunye, F., Przybylski-Eskin, R. (2013). Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content, *Food Chem.*, 141: 2373–2378.
3. Álvarez-Ortega, R., Cantisán, S., Martínez-Force, E., Garcés, R. (1997). Characterization of polar and non polar seed lipid classes from highly saturated fatty acid sunflower mutants, *Lipids*, 32: 833–837.
4. AOCS Cg 2-83. Flavor panel evaluation of vegetable oils, Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 1983.
5. Bachari-Saleh, Z., Ezzatpanah, H., Aminafshar, M., Safafar, H. (2013). The effect of refining process on the conjugated dienes in soybean oil. *J. Agr. Sci. Tech.*, 15: 1185–1193.
6. Baş, D., Boyaci, I.H. (2007). Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, *J. Food Eng.*, 78: 836-845.
7. Bendini, A., Barbieri, S., Valli, E., Buchecker, K., Canavari, M., Toschi, T.G. (2011). Quality evaluation of cold pressed sunflower oils by sensory and chemical analysis, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113: 1375–1384.
8. Bockisch, M. (1998). *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois, USA.
9. Borchani, C., Besbes, S., Blecker, Ch., Attia, H. (2010). Chemical characteristics and oxidative stability of sesame seed, sesame paste and olive oils, *J. Agr. Sci. Tech.*, 12: 585–596.
10. Brereton, R.G. (2003). *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, Chichester: Wiley, USA.
11. British Standard, (1977). *British standard method of analysis of fats and fatty oils - Determination of carotene in vegetable oils*, British Standard Illustration, London.



12. Brkić, S. (2004). Kvalitet i tehničko-tehnološke karakteristike semena oleinskog suncokreta, Diplomski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
13. Buchholz, L., Hanson, J., Mauch, J. (2013). Design and evaluation of a sunflower dehuller to aid in precision planting, Project Report: ABEN487: Senior Design Project II, Agricultural and Biosystems Engineering North Dakota State University Fargo, ND, USA.
14. Carlos Alonso, L. (2014). High oleic sunflowers: Drivers for its demand and alternative sources for the industry, Jubilarno 55. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, str. 15–36, Herceg Novi.
15. CIE, (1976). International Commission on Illumination, Colorimetry: Official Recommendation of the International Commission on Illumination Publication CIE No. (E-1.31). Paris, France: Bureau Central de la CIE.
16. Codex Standards For Named Vegetable Oils, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex-Stan 210, 1999., Amended 2005
17. Cvejić, S., Jocić, S., Radeka, I., Balalić, I., Miklič, V. (2014). Stvaranje i korišćenje visoko-oleinskih hibrida suncokreta, Jubilarno 55. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, str. 113–119, Herceg Novi, Crna Gora.
18. Čurović, O. (2014). Proizvodnja uljanih biljnih kultura i njen značaj za Srbiju, Jubilarno 55. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, str. 47–56, Herceg Novi.
19. De Figueiredo, A.K., Rodríguez, L.M., Riccobene, I.C., Nolasco, S.M. (2014). Analysis of the performance of a dehulling system for confectionary sunflower seeds, Food Nutr. Sci., 5: 541–548.
20. De Figueiredo, A.K., Bäumlner, E., Riccobene, I.C., Nolasco, S.M. (2011). Moisture-dependent engineering properties of sunflower seeds with different structural characteristics, J. Food Eng., 102: 58–65.
21. De Leonardis, A., Macciola, V., Di Domenico, N. (2005). A first pilot study to produce a food antioxidant from sunflower seed shells, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 107: 220–227.
22. De Leonardis, A., V. Macciola, A. Di Ricco (2003). Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds, Journal of the Science of Food and Agriculture, J. Sci. Food Agric. 83: 523–528.
23. Di Leo, M.J., Riccobene, I.C., Nolasco, S.M. (2004). Variability in dehulling ability of sunflower hybrids (*Helianthus Annuus*) in Argentina, Breeding and Genetics, Proc. 16th International Sunflower Conference, pp. 591–595, Fargo, ND, USA.
24. Dimić E., J. Turkulov, Đ. Karlović, N. Keser (1997). Kvalitet jestivih nerafinisanih ulja suncokreta u zavisnosti od načina dobijanja, 38. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, str. 23–30, Budva.
25. Dimić, E. (2005). Hladno ceđena ulja, Monografija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
26. Dimić, E., D. Škorić, R. Romanić, S. Jocić (2003). Kvalitet i tehničko-tehnološke karakteristike semena oleinskog suncokreta, Uljarstvo, 34 (1-2): 45–50.



27. Dimić, E., J. Radojčić, V. Lazić, V. Vukša (2002). Jestiva nerafinisana ulja suncokreta - Problemi i perspektive, Eko konferencija: Zdravstveno bezbedna hrana, Monografija - Tematski zbornik II, str. 153–158, Novi Sad.
28. Dimić, E., J. Turkulov (2000). Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
29. Dimić, E., J. Turkulov, Đ. Karlović, N. Keser (1998). Uticaj prženja na kvalitet suncokretovog ulja različitog sastava, 39. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Budva, str. 81–88.
30. Dimić, E., Turkulov, J., Pap, J. (1999). Nutritive value enhancing of edible nonrefined sunflower oil. Proceedings of 7th Symposium: Vitamins and Additives in the Nutrition of Man and Animal, Jena/Thüringen, Germany, pp. 465–468.
31. Dodić, J., Grahovac, J., Kalajdžija, N., Kovačević, S., Jevrić, L., Podunavac-Kuzmanović, S. (2014). Chemometric approach to prediction of antibacterial agents production by *Streptomyces hygrosopicus*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 174: 534–541.
32. Dominguez Brando, J., Sarquis, A.V. (2012). Challenges for the sunflower oil market for 2020, 18th International Sunflower Conference, Proceedings, Mar del Plata & Balcarce, Argentina. ([http://www.asagir.org.ar/asagir2008/buscar\\_congreso.asp?e=1](http://www.asagir.org.ar/asagir2008/buscar_congreso.asp?e=1)), 12.02.2015.
33. Dostálová, J., P. Hanzlík, Z. Réblová, J. Pokorný (2005). Oxidative changes of vegetable oils during microwave heating. Czech J. Food Sci., 23: 230–239.
34. Dozet, B., Z. Vuković (2007). Perspektive oleinskog tipa suncokreta u Srbiji, 48. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, str. 21–26.
35. Dutonn, H.J., Historical glimpses of analytical and quality assessment methods for fats and oils, in: Editors, K. Warner, N.A. Michael Eskin, eds., Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods, AOCS, Champaign, Illinois, USA, 11995.
36. Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., Wold, S. (2008). Design of experiments - Principles and applications, Umetrics Academy, Umeå, Sweden.
37. Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., Wold, S. (2008). Design of experiments - Principles and applications, Umetrics Academy, Umeå, Sweden.
38. FAO (2010). Agribusiness Handbook: Sunflower Crude and Refined Oils, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, Italy. (<http://www.fao.org/docrep/012/al375e/al375e.pdf>), preuzeto: 11.03.2011.
39. Farhoosh, R., S.M.R. Moosavi (2009). Evaluating the performance of peroxide and conjugated diene values in monitoring quality of used frying oils. J. Agric. Sci. Technol., 11: 173–179.
40. Fernandez-Martinez, J.M., Velasco, L., Perez-Vich, B. (2004). Progress in genetic modification of sunflower oil quality. Proceedings of 16th International Sunflower Conference, pp. 1-14, Fargo, ND, USA.
41. Fick G.N., Breeding and genetics, in: Editors, G., Röbbelen, R.K. Downey, A., Ashri, Oil crops of the world, McGraw-Hill, New York, USA, 1989.
42. Fitch, B. (1994). Modified oil may be key to sunflower's future, INFORM, 5: 1198–1210.



43. Fitch, B. (1994). Modified oil may be key to sunflower's future, *INFORM*, 11: 1198–1210.
44. Flagella, Z., T. Rotunno, E. Tarantino, R. Di Caterina, A. De Caro (2002). Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids in relation to the sowing date and the water regime, *Eur. J. Agron.*, 17: 221–230.
45. Foster, R., C.S. Williamson, J. Lunn (2009). Culinary oils and their health effects. *Nutr. Bull.*, 34: 4–47.
46. Gadžurić, S.B., Podunavac-Kuzmanović, S.O., Jokić, A.I., Vraneš, M.B., Ajduković, N., Kovačević, S.Z. (2014). Chemometric estimation of post-mortem interval based on Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> concentrations from human vitreous humour by linear least squares and artificial neural networks modelling, *Australian Journal of Forensic Sciences*, 46: 166–179.
47. Gandul-Rojas, B., Minguez-Mosquera, M.I. (1996). Chlorophyll virgin olive varieties and carotenoid composition in oils from various spanish olive, *J. Sci. Food Agric.*, 72: 31–39.
48. Garcés, R., E. Martínez-Force, J.J. Salas, M. Venegas-Calación (2009). Current advances in sunflower oil and its applications. *Lipid Technol.*, 21: 79–82.
49. Giacomelli, L.M., Mattea, M., Ceballos, C.D. (2006). Analysis and Characterization of Edible Oils by Chemometric Methods, 83: 303–308.
50. Giacomelli, L.M., Mattea, M., Ceballos, C.D. (2006). Analysis and characterization of edible oils by chemometric methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83: 303–308.
51. Grompone, M.A. (2005). Sunflower Oil, pp. 655-725, in: Editor, F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Edible Oils*, Vol. 2, J. Wiley & Sons, New Jersey, USA.
52. Gunstone, F.D. (2002). Food Application of Lipids, pp. 747–768, in: Editors, C.C. Akoh, D.B. Min, *Food Lipids Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. Wiley Marcel Dekker, Inc., New York, USA/Basel, Swiss.
53. Gunstone, F.D. (2011). Supplies of vegetable oils for non-food purposes. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 113: 3-7.
54. Gunstone, F.D. (2013). Sunflower seed and oil. *Lipid Technol.*, 25: 24.
55. Gupta, M. K. (2005). Frying Oil, p. 7, in: Editor, F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Products and Applications*, Vol. 4, J. Wiley & Sons, New Jersey, USA.
56. Gurr, M.I., *Lipids in Nutrition and Health: A Reappraisal*, The Oily Press, PJ Barnes & Associates, Bridgwater, England, 2009.
57. Haiyan, Z., Bedgood Jr., D.R., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K. (2007). Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils, *Food Chem.*, 100, 1544–1551.
58. Hammond, E. G., L. A. Johnson, C. Su, T. Wang, P. J. White (2005). Soybean Oil, pp. 629-630, in: Editor, F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Edible Oils*, Vol. 2, J. Wiley & Sons, New Jersey, USA.



59. Haumann, B.F. (1997) Mechanical extraction, Capitalizing on solvent-free processing, *INFORM*, 8: 165–174, 1997.
60. Haumann, F.B. (1998). Aceite de girasol modificado. La clave para el futuro. *Aceites y Grasas*, 8: 81–92.
61. Holló, J., J. Perédy, K. Kővári, K. Recseg (1998). High oleic and linoleic sunflower varieties and hybrids in Hungary-characteristics, *Olaj Szappan Kozmetika*, 47: 1–6.
62. Hopia, A. (1993). Analysis of high molecular weight autoxidation products using high performance size exclusion chromatography. II. Changes During Processing. *J. Lebensm.-Wiss. Technol.*, 26: 568–571.
63. Hsu, S.Y., Yu, S.H. (2002). Comparisons on 11 plant oil fat substitutes for low-fat kung-wans. *J. Food Eng.*, 51: 215–220.
64. Ismail Awatif, I., Arafat Shaker, M. (2014). Quality characteristics of high-oleic sunflower oil extracted from some hybrids cultivated under Egyptian conditions, *J. Food Technol. Res.*, 1: 73–83.
65. ISO 6886, International Standard. Animal and vegetable fats and oils-Determination of oxidative stability (Accelerated oxidation test), International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 1996.
66. Jevrić, L. (2009). Ispitivanje korelacije između hemijske strukture, fizičko-hemijskih i retencionih parametara u hromatografiji na obrnutim fazama nosivih derivata striazina, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
67. Jocić, S., Škorić, D., Lečić, N., Molnar, I. (2004). Development of inbred lines of sunflower with various oil quality. Proceedings of 15th International Sunflower Conference, pp. 43-48, Toulouse, France.
68. Johnson, L.A. (2002). Recovery, Refining, Converting, and Stabilizing Edible Fats and Oils, pp. 241–291, in: Editors, C.C. Akoh, D.B. Min, *Food Lipids Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. Wiley Marcel Dekker, Inc., New York, USA/Basel, Swiss.
69. Jokić, S., Podunavac-Kuzmanović, S., Jevrić, L., Sudar, R., Vidović, S., Aladić, K., Kovačević, S. (2014). HPLC retention behaviour of triacylglycerols extracted from soybean oil by supercritical CO<sub>2</sub>, *Croatica Chemica Acta*, 87: 261–269.
70. Jokić, S., Vidović, S., Zeković, Z., Podunavac-Kuzmanović, S., Jevrić, L., Marić, B. (2012). Chemometric analysis of tocopherols content in soybean oil obtained by supercritical CO<sub>2</sub>, *The Journal of Supercritical Fluids*, 72: 305–311.
71. Kamal-Eldin, A. (2006). Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 58: 1051–1061.
72. Karlović Đ., Demurin, J., Turkulov, J., Balog, K., Kuč, R. (1988). Da li je suncokret „OLIVKO” vojvođanska maslina? 39. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, str. 61–67, Budva.
73. Karlović, Đ., Dimić, E., Turkulov, J., Škorić, D. (1992). Dehulling efficiency of sunflower hybrids Gricko, Olivko and NS-H-45 with the laboratory „air-jet” impact dehuller. Proceedings of the 13th International Sunflower Conference, Vol. II, 7. Session Technology, Pisa, Italy, pp. 1563–1568.



74. Karlović, Đ., Jovanović, O., Škorić, D., Pajin, B. (1999). Az ún. cukrászati napraforgómag értékelése édesipari szempontból (Evaluation of confectionery sunflower seed from confectionary point of view), *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 48: 54–59.
75. Karlović, Đ., N., Andrić (1996). Kontrola kvaliteta semena uljarica. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad i Savezni zavod za standardizaciju, Beograd.
76. Kilić, K., Onal-Ulusoyi, B., Hakki Boyaci, I. (2007). A novel method for color determination of edible oils in  $L^*a^*b^*$  format, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 109: 157–164.
77. Kiralan, S., Yorulmaz, A., Şimşek, A., Tekin, A. (2015). Classification of Turkish hazelnut oils based on their triacylglycerol structures by chemometric analysis, *European Food Research and Technology*, 240: 679–688.
78. Kovačević, S. (2015). Hemometrijsko modelovanje hromatografskog ponašanja i biološke aktivnosti serije androstanskih derivata, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
79. Kovačević, S. (2012). Ispitivanje korelacije između hemijske strukture, fizičko-hemijskih i retencionih parametara derivata aldopentoza i aldoheksoza hromatografijom na normalnim fazama, Diplomski - Master rad, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
80. Kovačević, S.Z., Podunavac-Kuzmanović, S.O., Jevrić, L.R., Djurendić, E.A., Ajduković, J.J. (2014). Non-linear assessment of anticancer activity of 17-picoyl and 17-picolinylidene androstane derivatives - Chemometric guidelines for further synthesis, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 62: 258–266.
81. Kravić, S., Marjanović, N., Suturović, Z., Švarc-Gajić, J., Pucarević, M. (2006). Fatty acid composition od industrial margarine for household including trans-isomers, *Journal of Edible Oil Industry*, 37: 45–51.
82. Kravić, S.Ž., Brezo, T.Ž., Karišik-Đurović, A.D., Suturović, Z.J., Milanović, S.D., Švarc-Gajić, J.V., Stojanović, Z.S. (2012). Masnokiselinski sastav kozjih sireva, *Prehrambena industrija - Mleko i mlečni proizvodi*, 1: 49–52.
83. Labalette, F., Jouffret, P., Merrien, A. (2012). Oleic sunflower production: current situation and trends for the future, 18th International Sunflower Conference, Proceedings, Mar del Plata & Balcarce, Argentina ([http://www.asagir.org.ar/asagir2008/buscar\\_congreso.asp?e=1](http://www.asagir.org.ar/asagir2008/buscar_congreso.asp?e=1)), 12.02.2015.
84. Li, C., Yao, Y., Zhao, G., Cheng, W., Liu, H., Liu, C., Shi, Z., Chen, Y., Wang, S. (2011). Comparison and analysis of fatty acids, sterols, and tocopherols in eight vegetable oils, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 59: 12493–12498.
85. List, G. (2015). Sunflower seed and oil. *Lipid Technol.*, 27: 24.
86. Lukešová, D., Dostálová, J., El-Moneim Mahmoud, E., Svárovská, M. (2009). Oxidation changes of vegetable oils during microwave heating. *Czech J. Food Sci.*, 27: S178–S181.
87. Lutterodt, H., Slavin, M., Whent, M., Turner, E., Yu, L.L. (2011). Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours, *Food Chem.*, 128: 391–399.
88. Marinković, R., Dozet, B., Vasić, D. (2003). Oplemenjivanje suncokreta, Monografija, Školska knjiga, Novi Sad.



89. Marinković, R., Radić, V., Atlagić, J., Marjanović-Jeromela, A. (2014). NS hibridi suncokreta – Stefan, Jovan i Nemanja, Jubilarno 55. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, str. 103–111, Herceg Novi, Crna Gora.
90. Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J., Ruiz-Méndez, M.V., Dobarganes, M.C. (2009). Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. *Grasas y Aceitas*. 60: 155–160.
91. Martinez, M.L., Maestri, D.M. (2008). Oil chemical variation in walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Argentina, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 1183–1189.
92. Martinez, M.L., Penci, M.C., Ixtaina, V., Ribbota, P.D., Maestri, D. (2013). Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions, *LWT - Food Sci. Technol.*, 51: 44–50.
93. Matijević, B., Blažić, M. (2008). Primjena spektroskopskih tehnika i kemometrijskih metoda u tehnologiji mlijeka, *Mljekarstvo*, 58: 151–169.
94. Matthäus, B., Brühl, L. (2003). Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany, *Nahrung/Food*, 47: 413–419.
95. Matthäus, B., Brühl, L. (2004). Cold-pressed edible rapeseed oil production in Germany. *INFORM*, 15: 266–268.
96. Matthäus, B., Brühl, L. (2008). Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption? Review Article. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110: 611–617.
97. Merrill, L.I., Pike O.A., Ogden, L.V., Dunn, M.L. (2008). Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85: 771–776.
98. Microsoft Excel 2013, Microsoft. Microsoft Excel. Computer Software. Redmond, Washington, USA, 2013. ([www.microsoft.com](http://www.microsoft.com)).
99. Miklič, V., Jocić, S., Cvejić, S., Malidža, G., Radeka, I., Jocković, M., Mrđa, J., Hladni, N., Balalić, I., Miladinović, D. (2014). Hibrid suncokreta SUMO 1 PR – Najbolje iz Srbije, Jubilarno 55. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, str. 95–102, Herceg Novi, Crna Gora.
100. Miklič, V., N. Hladni, S. Jocić, R. Marinković, J. Atlagić, D. Saftić-Panković, D. Miladinović, N. Dušanić, S. Gvozdenović (2008). Oplemenjivanje suncoketa u Institutu za ratarstvo i povrtarstvo, Zbornik radova Instituta za ratarstvo i povrtarstvo, 45 (1): 31–63.
101. Miller J.N., Miller J.C. (2010). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, England.
102. Miller, N., de Villiers J. B. M., Peulen, J. M. J. (1986). A process for the dehulling of high oil-content sunflower seeds, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 88: 268–271.
103. NCSS 2007, Hintze, J., NCSS 2007, NCSS, LLC., Kaysville, Utah, USA, 2007. ([www.ncss.com](http://www.ncss.com)).
104. Normand, L., N.A.M. Eskin, R. Przybylski (2006). Comparison of the frying stability of regular and high-oleic acid sunflower oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83: 331–334.





105. OriginPro v.9., OriginPro 9.1, OriginLab Corporation, Northampton, MA, 2013. (www.originlab.com).
106. Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J. (1980). Tehnologija ulja i masti, I deo, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, str. 242–258.
107. Pajin, B., Jovanović, O. (2003). Dragee product based on sunflower, *Acta Periodica Technologica*, 34: 13–21.
108. Pajin, B., Lazić, V., Jovanović, O., Gvozdenović, J. (2006). Shelf-life of dragee product based on sunflower kernel depending on packaging materials used, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 41: 717–721.
109. Paquot, C., Mercier, J., Lefort, D., Mathieu, A., Perron, R. (1967). Metode analize lipida, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd.
110. Parry, J.W., Su, L., Luther, M., Zhou, K., Yurawecz, M.P., Whittaker, P., Yu, L. (2005). Fatty acid content and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry and blueberry seed oils, *J. Agric. Food Chem.*, 53: 566–573.
111. Peričin, D., Radulović, Lj., Trivić, S., Dimić E. (2008). Evaluation of solubility of pumpkin seed globulins by response surface method, *J. Food Eng.*, 84: 591–594.
112. Pilipović, A.: Ispitivanje uticaja molekulske strukture na lipofilnost žučnih kiselina, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Medicinski fakultet, Novi Sad, 2011.
113. Podunavac-Kuzmanović, S.O., Cvetković, D.D., Gadžurić, S.B. (2011). Prediction of the inhibitory activity of benzimidazole derivatives against *Bacillus* spp., *Acta Periodica Technologica*, 42: 251–261.
114. Podunavac-Kuzmanović, S.O., Jevrić, L.R., Tepić, A.N., Šumić, Z. (2013). Reversed-phase HPLC retention data in correlation studies with lipophilicity molecular descriptors of carotenoids, *Hemijska industrija*, 67: 933–940.
115. Podunavac-Kuzmanović, S.O., Velimirović, S.D. (2010). Correlation between the lipophilicity and antifungal activity of some benzoxazole derivatives, *Acta Periodica Technologica*, 41, 177–185.
116. Poiana, M-A. (2012). Enhancing oxidative stability of sunflower oil during convective and microwave heating using grape seed extract. *Int. J. Mol. Sci.*, 13: 9240–9259.
117. Pokorny, J., Dobiasova, S., Davidek, J. (1985). Repeatability of the determination of oxidative stability of vegetable oils using the Schaal oven test, *Scientific papers of the Prague Institute of Chemical Technology*, 58, 163–173.
118. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za jestiva biljna ulja i masti, margarin i druge masne namaze, majonez i srodne proizvode, Sl. list SCG br. 23/2006.
119. Prescha, A., Grajzer, M., Dedyk, M., Grajeta, H. (2014). The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 91: 1291–1301.
120. Przybylski, R., N.A. Michael Eskin (2006). Minor components and the stability of vegetable oils. *INFORM*, 17: 187–189.
121. Purdy, R.H. (1985). Oxidative stability of high oleic sunflower and high oleic safflower, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62: 523–525.



122. Purdy, R.H. (1986). High oleic sunflower: Physical and chemical characteristics, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63: 1062–1066.
123. Ramadan, M.F. (2013). Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: Functionality, stability and antioxidative characteristics. *Ind. Crop. Prod.* 43: 65–72.
124. Raß, M., Schein, C., Matthäus, B. (2008). Virgin sunflower oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110: 618–624.
125. Rohman, A., Che Man, Y.B.: Quantification and Classification of corn and sunflower oils as adulterants in olive oil using chemometrics and FTIR spectra, *The Scientific World Journal*, 2012: 250795, 1–6 (2012).
126. Roman, O., Heyd, B., Broyart, B., Castillo, R., Maillard, M.-N. (2013). Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions, *LWT - Food Sci. Technol.*, 52: 49–59.
127. Romanić, R., Dimić, E. (2006). Održivost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog i linolnog tipa, u: 47. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Herceg Novi, Crna Gora, str. 31–40.
128. Romanić, R., Dimić, E., Conjić, J. (2004). Uticaj starosti semena na kvalitet hladno ceđenog ulja suncokreta, u: III međunarodna Eko-konferencija: Zdravstveno bezbedna hrana, Tematski zbornik II, Novi Sad, Srbija, str. 199–204.
129. Romanić, R., Dimić, E., Lazić, V., Vujasinović, V. (2009). Oxidative stability and tocopherol content of refined sunflower oil during long-term storage in different commercial packagings, *Acta Aliment. Hung.*, 38: 319–327.
130. Romanić, R., E. Dimić (2008). Održivost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog i linolnog tipa. 47. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, str. 31–40.
131. Romanić, R., E. Dimić (2010). Oksidativna stabilnost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog tipa pri povišenim temperaturama. 51. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, str. 167–174.
132. Romanić, R., Vujasinović, V., Škorić, D., Dimić, E. (2008). Oxidative stability of oleic sunflower kernel with altered tocopherol composition, in: International Conference „Conventional and Molecular Breeding of Field and Vegetable Crops”: Breeding '08, Conference Proceedings, Novi Sad, Serbia, pp. 525–528.
133. Sadoudi, R., Ammouche A., Ali Ahmed, D. (2014). Thermal oxidative alteration of sunflower oil. *Int. J. Food Nutr. Sci.* 1: 2–7.
134. Santalla, E., Riccobene, I., Nolasco, S. (1993). Composición de semillas de girasol cultivadas en Argentina *Grasas y Aceites*, 44, 175–178.
135. Schaich, K. M. (2005). Lipid Oxidation: Theoretical Aspects, pp. 272-297, in: Editor, F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects*, Vol. 1, J. Wiley & Sons, New Jersey, USA.



136. Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of Fatty Acids, pp. 10–11, 16–35, 45–48, in: Editor, F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects*, Vol. 1, J. Wiley & Sons, New Jersey, USA.
137. Shahidi, F., Wanasundara, U.N., *Methods for Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils*, pp. 465–487, in: Editors, C.C. Akoh, D.B. Min, *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2002.
138. Shahidi, F., Y. Zhong (2005). Lipid Oxidation: Measurement Methods, pp. 357-385, in: Editor, F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects*, Vol. 1, J. Wiley & Sons, New Jersey, USA.
139. Sharma, R., Sogi, D.S., Saxena, D.C., (2008). Dehulling performance and textural characteristics of unshelled and shelled sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds. *J. Food Eng.*, 92: 1–7.
140. Siger, A., Nogala-Kalucka, M., Lampart-Szczapa, E. (2008). The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils, *J. Food Lipids*, 15, 137–149.
141. Simpson, D.A. (2000). Mechanisms of Retention on Porous Graphitic Carbon: Chromatographic and Computational Chemistry Studies, PhD thesis, University of Nottingham, School of Pharmaceutical Science, United Kingdom.
142. Slepčev, O. (2000). Oksidaciona stabilnost masti tokom procesa prženja u zavisnosti od sastava, Diplomski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
143. Smith, S., R. King, D. Min (2007). Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. *Food Chem.*, 102: 1208–1213.
144. SRPS EN ISO 5509, Srpski standard. Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Priprema metilestara masnih kiselina, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2007.
145. SRPS EN ISO 659, Srpski standard. Seme uljarica - Određivanje sadržaja ulja (Referentna metoda), Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2011.
146. SRPS EN ISO 660, Srpski standard. Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje kiselinskog broja i kiselosti, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2011.
147. SRPS EN ISO 662, Srpski standard. Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje sadržaja vlage i isparljivih materija, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2009.
148. SRPS EN ISO 665, Srpski standard. Seme uljarica - Određivanje sadržaja vlage i isparljivih materija, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2008.
149. SRPS EN ISO, 3656 Srpski standard. Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje apsorbancije u ultraljubičastoj oblasti izražene kao specifična UV-ekstinkcija, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2008.
150. SRPS ISO 3960, Srpski standard. Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje peroksidnog broja, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2001.
151. SRPS ISO 6885, Srpski standard. Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje anisidinskog broja, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2003.



152. Statistica v.10, StatSoft Inc., STATISTICA (data analysis software system), version 10, 2011. (www.statsoft.com).
153. Subramanian, R., Shamanthaka Sastry, M.C., Venkateshmurthy, K. (1990). Impact dehulling of sunflower seeds: Effect of operating conditions and seed characteristics, *J. Food Eng.*, 12: 83–94.
154. Suja, K.P., Jayalekshmy, A., Arumughan, C. (2005). Antioxidant activity of sesame cake extract, *Food Chem.*, 91, 213–219.
155. Szterk, A., M. Roszko, E. Sosinska, D. Derewiaka, P.P. Lewicki (2010). Chemical composition and oxidative stability of selected plant oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 87: 637–645.
156. Škorić, D. (2002). Glavni pravci i ciljevi u oplemenjivanju suncokreta, 43. savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, *Zbornik radova*, str. 11–18, Budva.
157. Škorić, D., J. Demurin, S. Jocić, N. Lečić, I. Verešbaranji (1994). Stvaranje hibrida suncokreta sa različitim kvalitetom ulja, 35. Savetovanje o unapređenju uljarstva Jugoslavije, *Zbornik radova*, Bar, str. 8–15.
158. Šmit K., E. Dimić, R. Romanić, K. Bošnjak-Bošnjak, B. Mojsin (2005). Uticaj ljuske na kvalitet hladno ceđenog ulja suncokreta, 46. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, *Zbornik radova*, str. 89–93, Petrovac na moru.
159. Taradaichenko, M., Perevalov, L., Teslenko, S., Pakhomova, I. (2013). Optimal parameters of sunflower seeds dehulling process with freezing, *Inž. Ap. Chem.*, 52: 374–375.
160. Тесленко, С.А., Нетреба, А.А., Врюкало, Е.П., Садовничий, Г.В., Перевалов, Л. И. (2014). Влияние условий обрушивания высокомасличного подсолнечника на переход восков в масло. *Технологии и оборудование пищевых производств - Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 1/10 (67): 41–47.
161. Todorović J., I. Komljenović (2010). Uljarice (suncokret) - Ratarsko-povrtnarski priručnik, dio sedmi, Univerzitet u Banjoj Luci, Poljoprivredni fakultet, Banja Luka.
162. Tranchino, L., Melle, F., Sodini, G. (1984). Almost complete dehulling of high oil sunflower seed. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61: 1261–1265.
163. Tuberoso, C.I.G., Kowalczyk, A., Sarritzu, E., Cabras, P. (2007). Determination of antioxidant activity in commercial oilseeds for food use, *Food Chem.*, 103: 1494–1501.
164. Vannozzi, G.P. (2006). The perspectives of use of high oleic sunflower for oleochemistry and energy raws. *Helia*, 29: 1–24.
165. Vasconcelos, M., Coelho, L., Barros, A., Marques Martins de Almeida, J.M. (2015). Study of adulteration of extra virgin olive oil with peanut oil using FTIR spectroscopy and chemometrics, *Cogent Food & Agriculture*, 1: 1018695, 1–13.
166. Vukadinović, S. (1990). Elementi teorije verovatnoće i matematičke statistike, *Privredni pregled*, Beograd.
167. Wanasundara, P.K.J.P.D., F. Shahidi (2005). Antioxidants: Science, Technology and Applications, pp. 447–451, in: Editor, F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects*, Vol. 1, J. Wiley & Sons, New Jersey, USA.



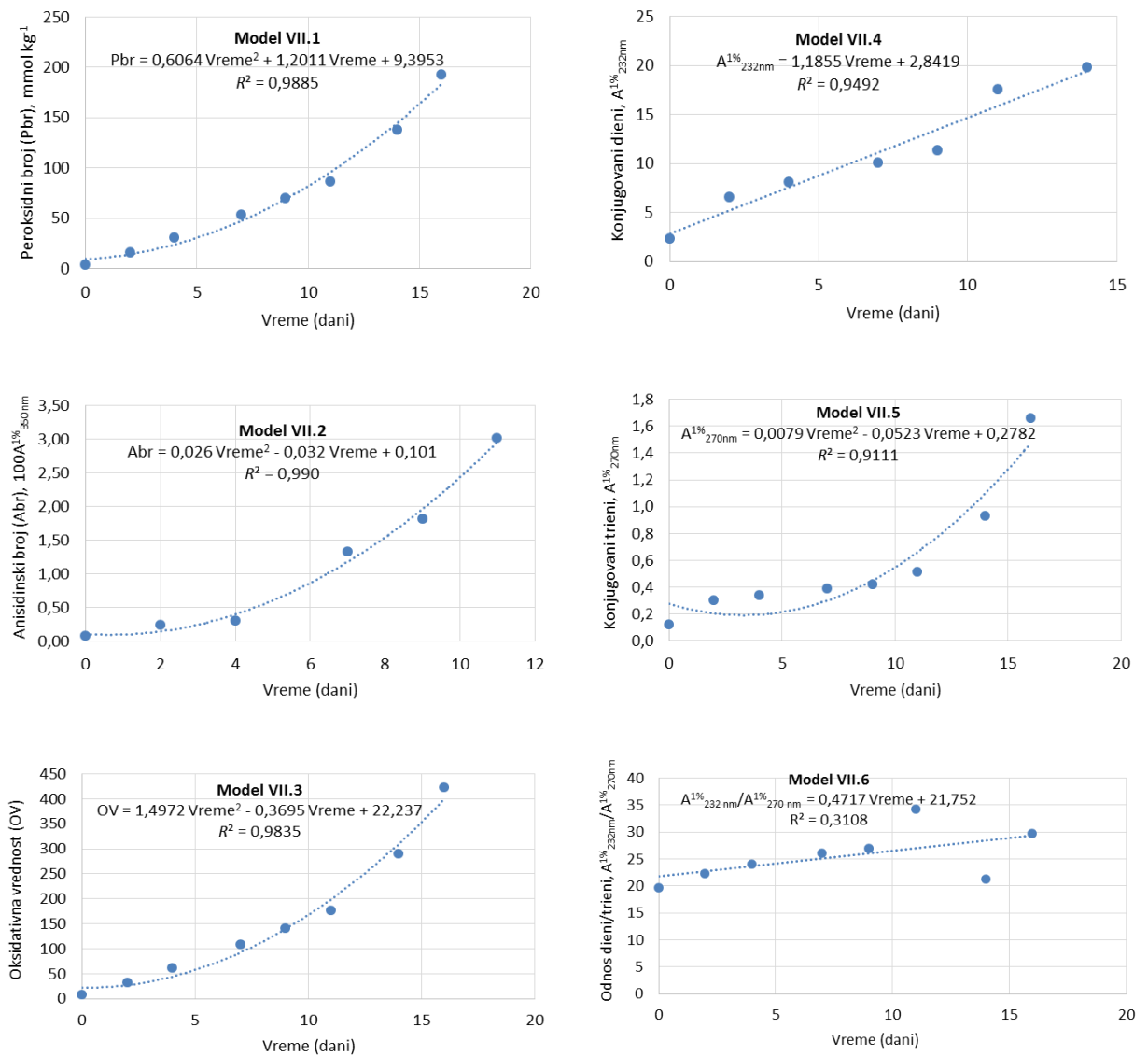
168. Warner, K., J. Miller, Y. Demurin (2008). Oxidative stability of crude mid-oleic sunflower oils from seeds with high  $\gamma$ - and  $\delta$ -tocopherols levels. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85: 529–533.
169. [www.nsseme.com](http://www.nsseme.com) (10.02.2015.)
170. [www3.syngenta.com/country/rs/sr/Seeds/Sunflower/Pages/Ferti.aspx](http://www3.syngenta.com/country/rs/sr/Seeds/Sunflower/Pages/Ferti.aspx) (10.02.2015.)
171. Yu Chen, J., Zhang, H., Ma, J., Tuchiya, T., Miao, Y. (2015). Determination of the degree of degradation of frying rapeseed oil using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy combined with Partial Least-Squares Regression, *Int. J. Anal. Chem.*, 2015: 185367, 1–6.
172. Žanetić, M., Cerretani, L., Škevin, D., Politeo, O., Vitanović, E., Jukić-Špika, M., Perica, S., Ožić, M. (2013). Influence of polyphenolic compounds on the oxidative stability of virgin olive oils from selected autochthonous varieties, *J. Food Agric. Environ.*, 11: 126–131.



## **VII. PRILOG**

**Tabela VII.1.** Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzorka ulja HPUS-L u zavisnosti od vremena

Vreme (dani)	Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr), 100A <sup>1%</sup> <sub>350 nm</sub>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sup>1%</sup> <sub>232 nm</sub>	Konjugovani trieni A <sup>1%</sup> <sub>270 nm</sub>	Odnos dieni/trieni A <sup>1%</sup> <sub>232 nm</sub> /A <sup>1%</sup> <sub>270 nm</sub>
0	3,64	0,07	7,34	2,28	0,12	0,12
2	15,93	0,23	32,08	6,58	0,30	0,30
4	30,35	0,30	61,00	8,09	0,34	0,34
7	53,37	1,32	108,06	10,05	0,39	0,39
9	69,32	1,81	140,45	11,31	0,42	0,42
11	86,61	3,02	176,23	17,56	0,51	0,51
14	137,51	-	288,92	19,74	0,93	0,93
16	192,49	-	423,00	-	1,66	1,66



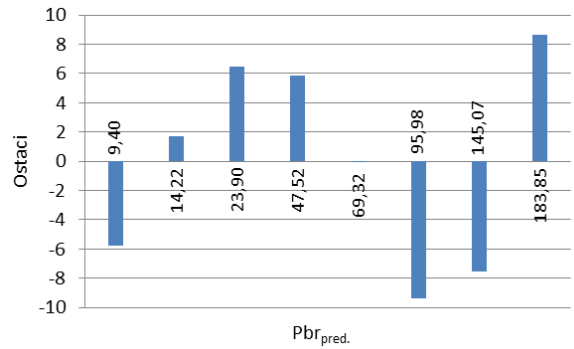
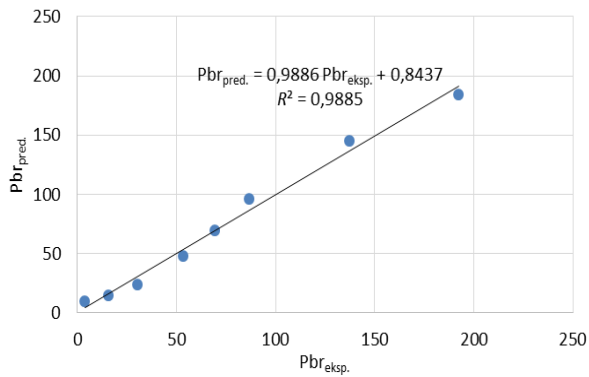
Slika VII.1. Promene vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzorka HPUS-L tokom vremena



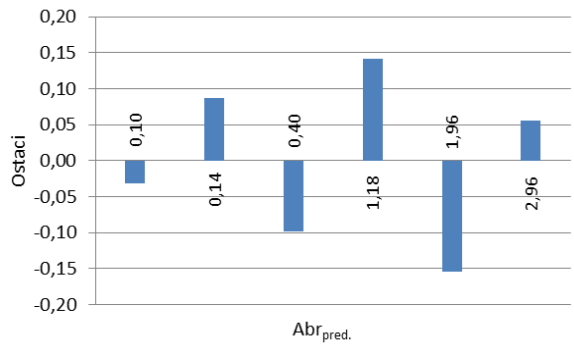
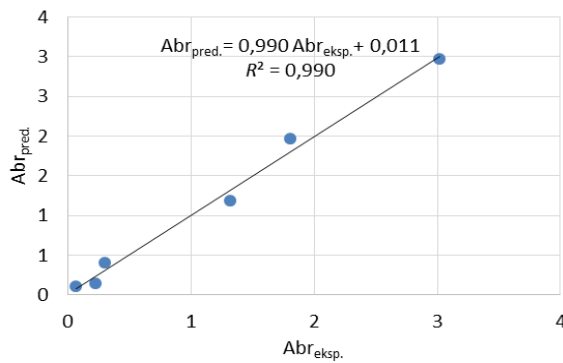


Tabela VII.2. Parametri statističkog kvaliteta matematičkih modela prikazanih na slici VII.1

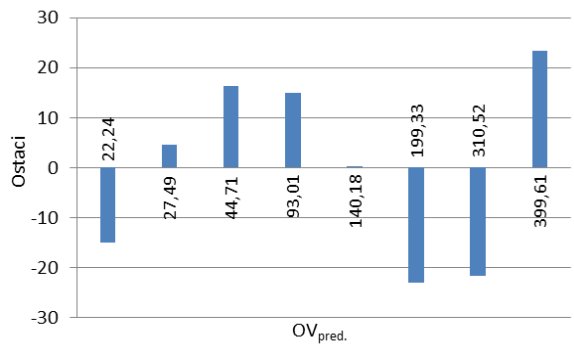
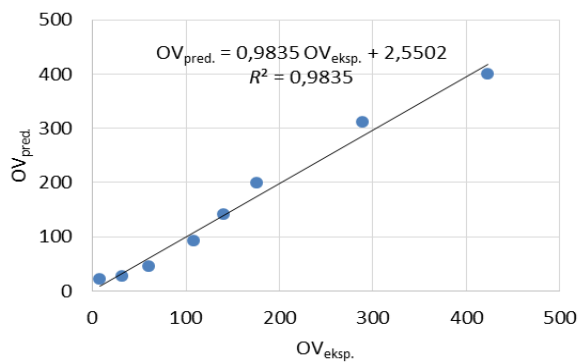
Model	$R$	$R^2$	$F$	$R^2_{adj}$	$R^2_{CV}$	$CV\%$	$PRESS$	$TSS$	$PRESS/TSS$
VII.1	0,9942	0,9885	215,56	0,9839	0,9482	11,05	1497,94	28906,92	0,05
VII.2	0,9951	0,9903	152,42	0,9838	0,9630	13,11	0,25	6,69	0,0370
VII.3	0,9917	0,9835	149,09	0,9769	0,9236	13,82	10572,51	138372,1	0,08
VII.4	0,9743	0,9492	93,49	0,9391	0,9133	13,97	19,44	224,19	0,09
VII.5	0,9545	0,9111	25,62	0,8755	0,5535	29,81	0,76	1,70	0,45
VII.6	0,5575	0,3108	2,71	0,1960	-0,207	16,96	196,04	162,38	1,21



a)

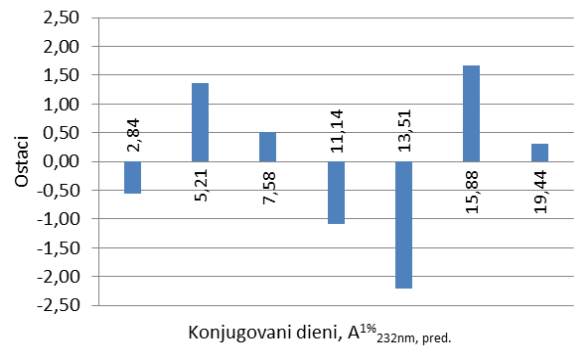
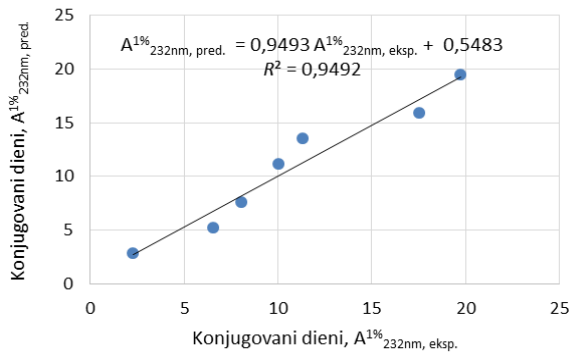


b)

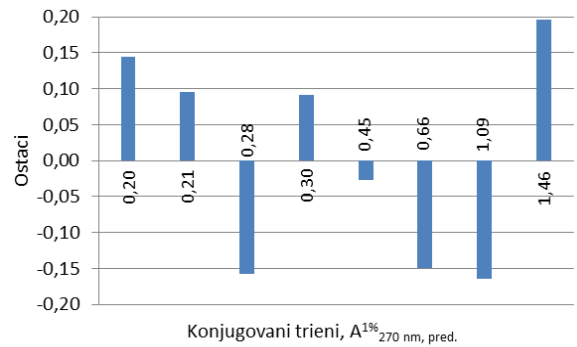
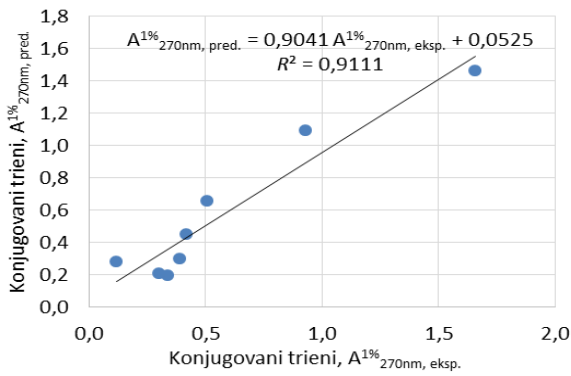


c)

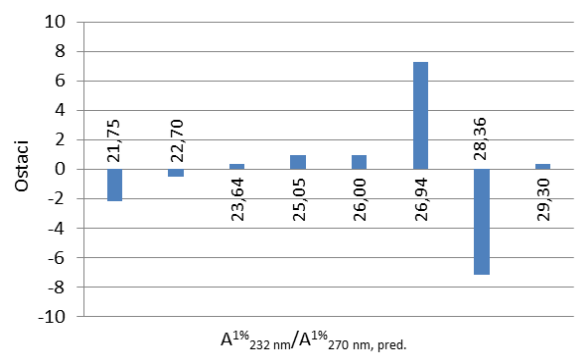
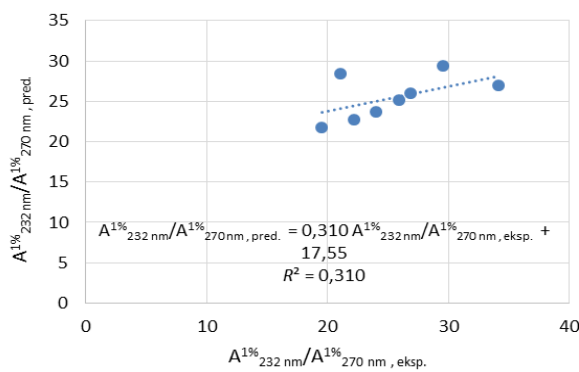
Slika VII.2. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti računatih po modelima: a) VII.1; b) VII.2 i c) VII.3



a)

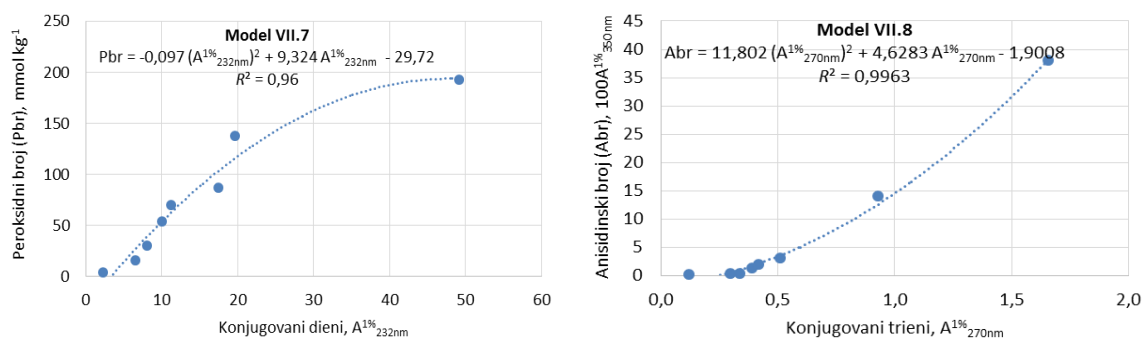


b)



c)

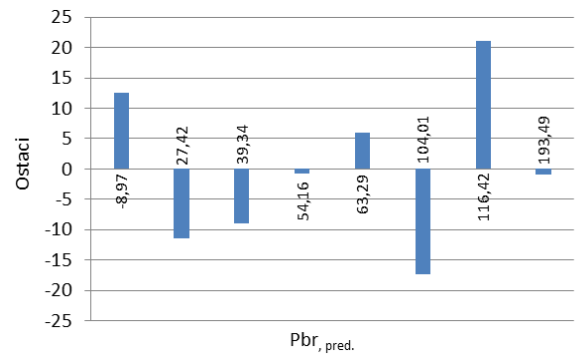
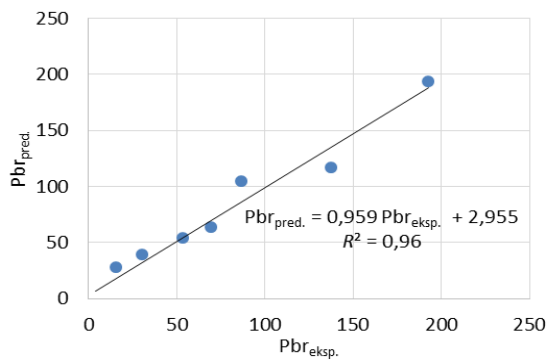
Slika VII.3. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti računatih po modelima: a) VII.4; b) VII.5 i c) VII.6



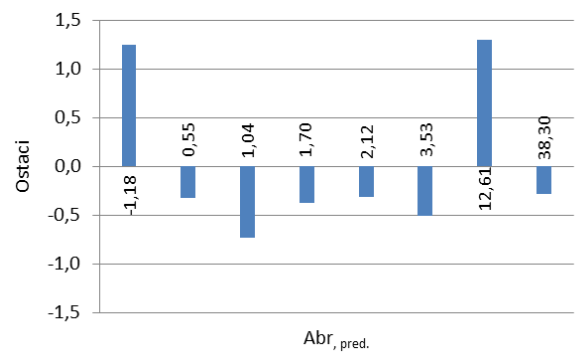
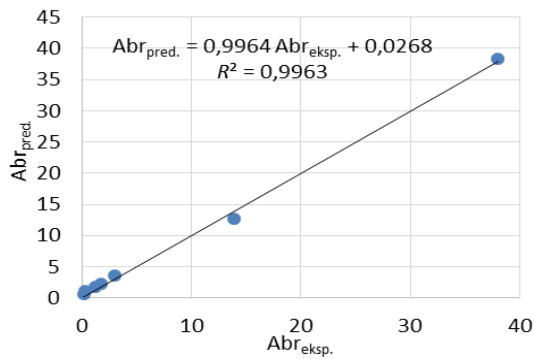
Slika VII.4. Zavisnosti između peroksidnog broja i sadržaja konjugovanih diena i anisidinskog broja i sadržaja konjugovanih triena uzorka HPUS-L

Tabela VII.3. Parametri statističkog kvaliteta matematičkih modela prikazanih na slici VII.4

Model	<i>R</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>F</i>	<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>CV</sub>	<i>CV</i> %	<i>PRESS</i>	<i>TSS</i>	<i>PRESS/TSS</i>
VII.7	0,9798	0,9600	59,95	0,9440	-2,606	20,66	104231,9	28906,92	3,61
VII.8	0,9981	0,9963	681,88	0,9949	0,80095	12,87	232,94	1222,88	0,19



a)

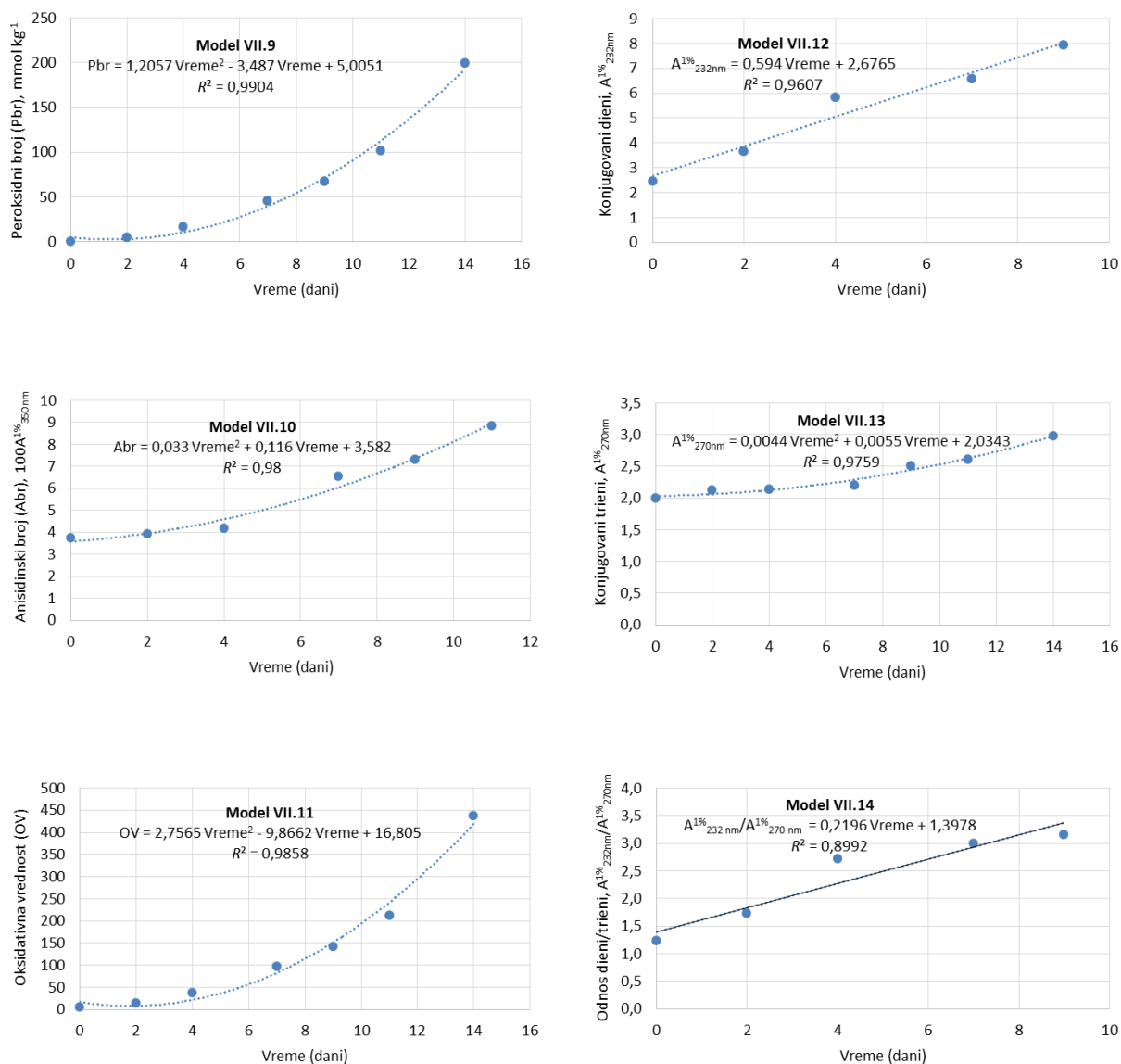


b)

Slika VII.5. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti računatih po modelima: a) VII.7 i b) VII.8

**Tabela VII.4.** Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzorka RUS-L u zavisnosti od vremena

Vreme (dani)	Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr), 100A <sup>1%</sup> <sub>350 nm</sub>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sup>1%</sup> <sub>232 nm</sub>	Konjugovani trieni A <sup>1%</sup> <sub>270 nm</sub>	Odnos dieni/trieni A <sup>1%</sup> <sub>232 nm</sub> /A <sup>1%</sup> <sub>270 nm</sub>
0	0,15	3,72	4,02	2,46	2,46	2,00
2	4,64	3,91	13,18	3,66	3,66	2,12
4	16,70	4,16	37,55	5,83	5,83	2,14
7	45,21	6,54	96,96	6,58	6,58	2,20
9	66,81	7,32	140,93	7,92	7,92	2,51
11	101,43	-	211,70	-	26,42	-
14	199,28	-	436,86	-	51,21	-



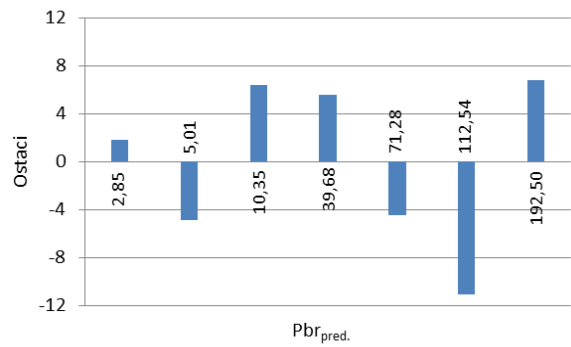
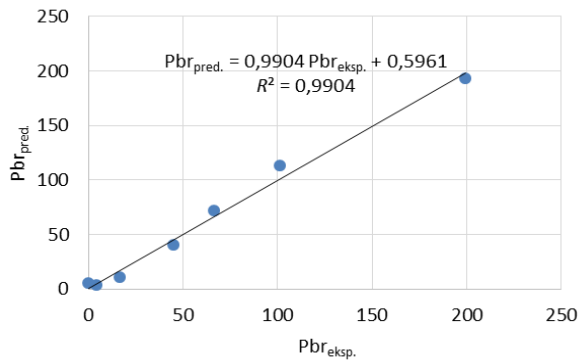
Slika VII.6. Promene vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzorka RUS-L tokom vremena



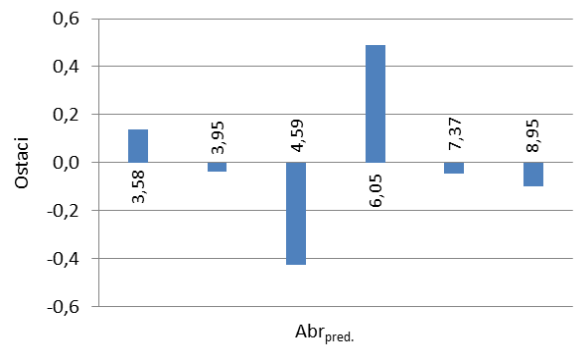
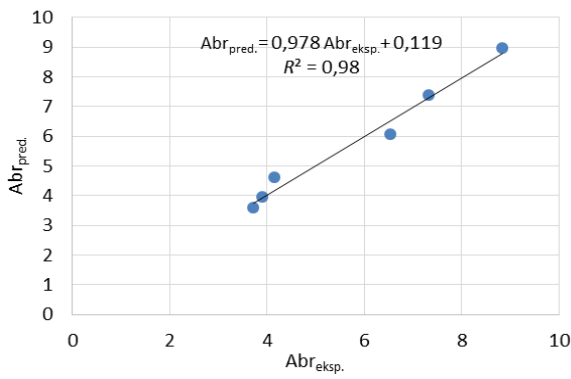
Tabela VII.5. Parametri statističkog kvaliteta matematičkih modela prikazanih na slici VII.6

Model	$R$	$R^2$	$F$	$R^2_{adj}$	$R^2_{CV}$	$CV\%$	$PRESS$	$TSS$	$PRESS/TSS$
VII.9	0,9952	0,9904	206,14	0,9856	0,9203	13,66	2379,58	29873,24	0,08
VII.10	0,9899	0,9800	73,61	0,9667	0,9178	6,77	1,87	22,73	0,0822
VII.11	0,9929	0,9858	139,13	0,9787	0,8815	16,56	16583,43	139974,9	0,12
VII.12	0,9802	0,9607	73,27	0,9476	0,9236	9,57	1,49	19,54	0,08
VII.13	0,9879	0,9759	80,89	0,9638	0,9330	2,81	0,05	0,73	0,07
VII.14	0,9483	0,8992	29,45	0,9343	0,7830	9,16	0,62	2,85	0,22

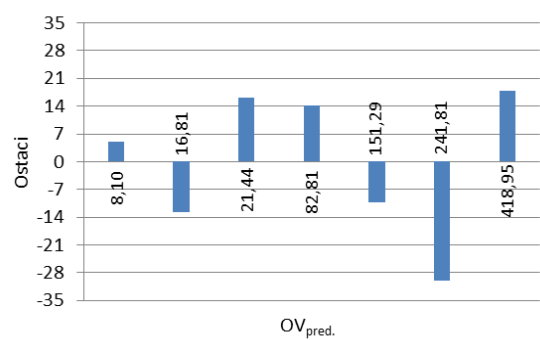
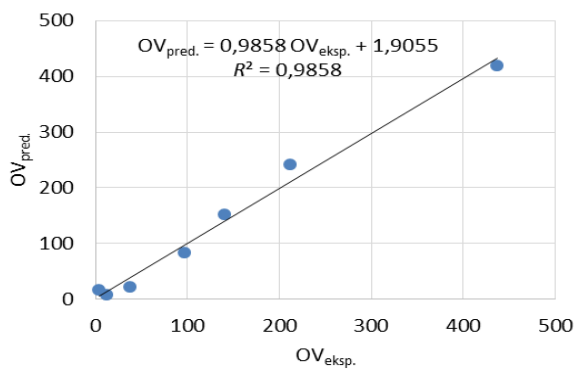




a)

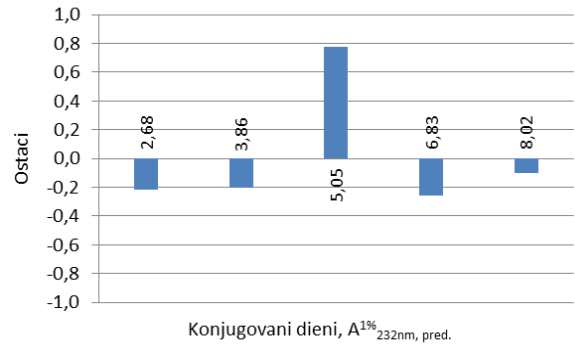
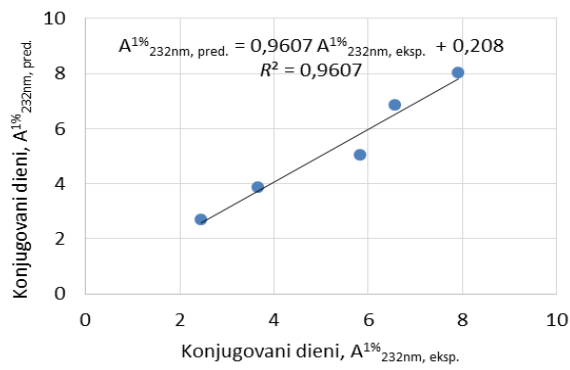


b)

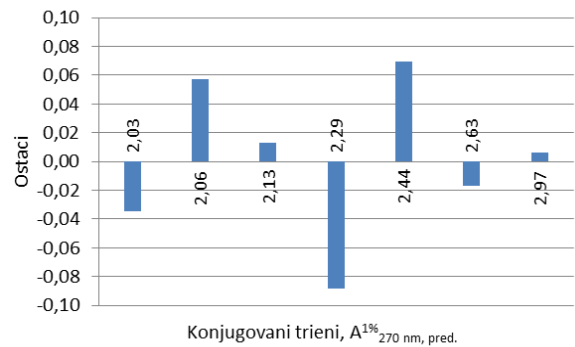
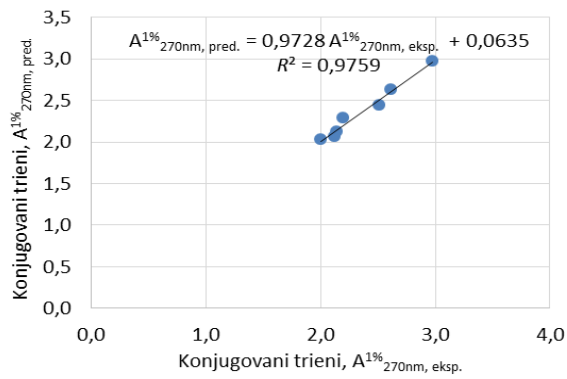


c)

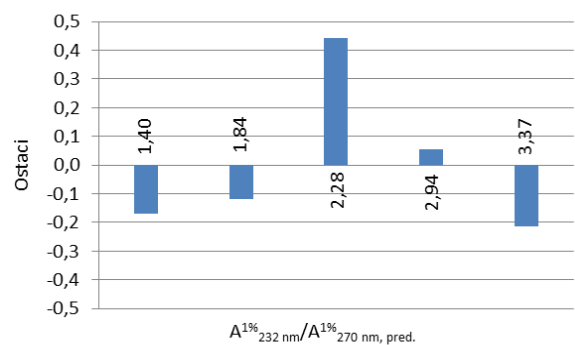
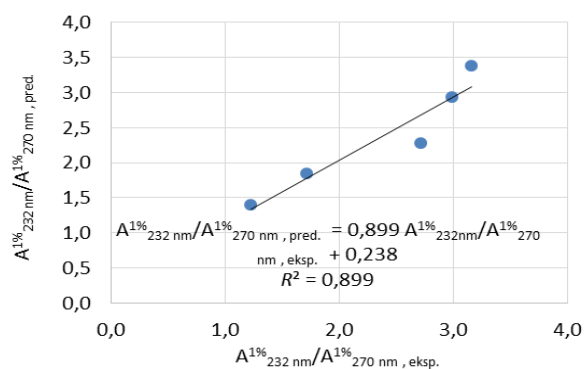
Slika VII.7. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti računatih po modelima: a) VII.9; b) VII.10 i c) VII.11



a)

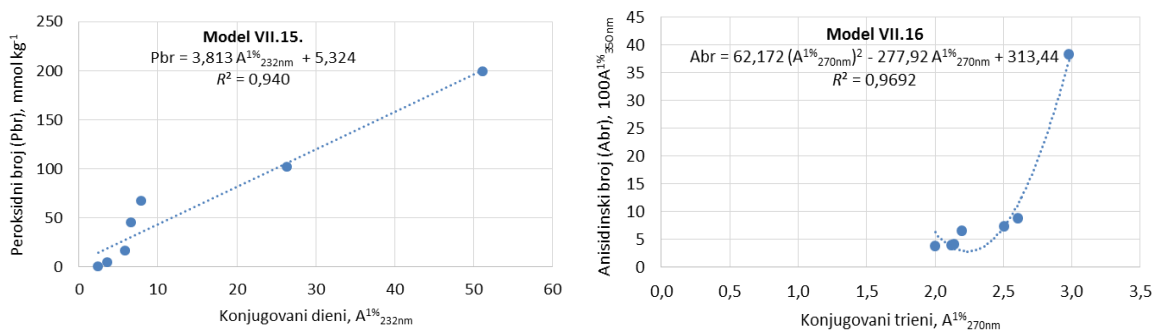


b)



c)

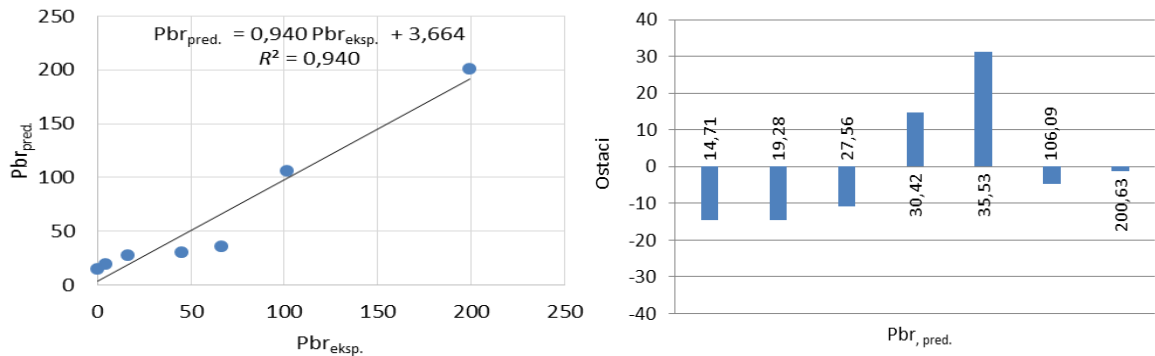
Slika VII.8. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti računatih po modelima: a) VII.12; b) VII.13 i c) VII.14



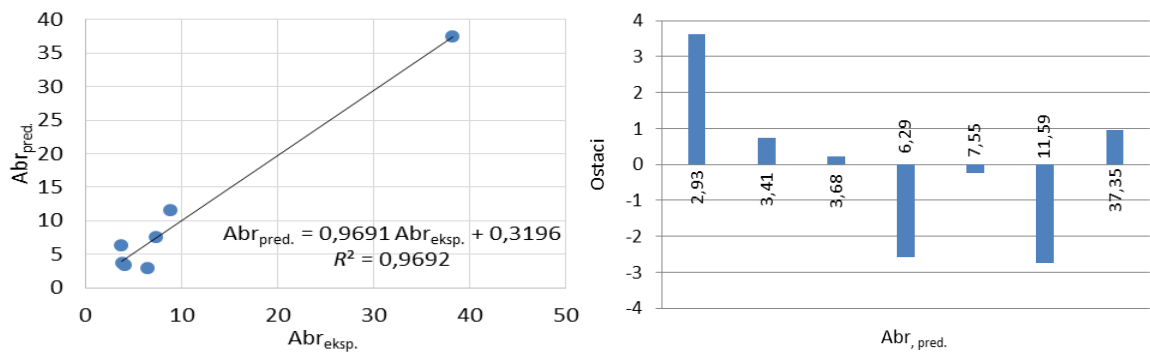
Slika VII.9. Zavisnosti između peroksidnog broja i sadržaja konjugovanih diena i anisidinskog broja i sadržaja konjugovanih triena uzorka RUS-L

Tabela VII.6. Parametri statističkog kvaliteta matematičkih modela prikazanih na slici VII.9

Model	<i>R</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>F</i>	<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	<i>R</i> <sup>2</sup> <sub>CV</sub>	<i>CV</i> %	<i>PRESS</i>	<i>TSS</i>	<i>PRESS/TSS</i>
VII.15	0,9700	0,9409	79,63	0,9291	0,9095	30,29	2702,47	29873,24	0,09
VII.16	0,9845	0,9692	62,83	0,9537	0,1255	25,77	814,53	931,44	0,87



a)



b)

Slika VII.10. Poređenje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti računatih po modelima:  
a) VII.15 i b) VII.16



**Tabela VII.7.** Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti „svežih” uzoraka

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					Rancimat test	
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	IP (sati), pri t = 120°C i protoku vazduha 18-20 l h <sup>-1</sup>
	<b>1*</b>	1,23	0,49	2,96	0,93	0,15	6,22	8,68
	<b>2</b>	1,30	0,24	2,84	0,80	0,16	4,98	8,97
	<b>3</b>	1,40	0,59	3,39	0,78	0,18	4,28	8,26
	<b>4</b>	1,26	0,33	2,84	0,79	0,17	4,63	8,66
	<b>5</b>	1,09	0,71	2,88	0,74	0,16	4,64	8,96
0	<b>6</b>	1,47	1,55	4,49	0,91	0,18	5,14	8,44
	<b>7</b>	1,21	0,27	2,68	0,93	0,16	5,92	9,26
	<b>8</b>	1,05	0,74	2,83	0,84	0,16	5,25	7,55
	<b>9</b>	0,52	0,00	1,05	0,74	0,12	6,14	9,01
	<b>10**</b>	0,59	0,00	1,17	0,75	0,09	8,02	7,71
	<b>11**</b>	1,56	1,36	4,48	0,91	0,22	4,22	8,62

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)



Tabela VII.8. Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
7	1*	6,66	0,61	13,97	1,69	0,17	9,90
	2	6,21	0,42	12,84	1,95	0,16	12,45
	3	7,20	0,86	15,26	1,77	0,18	9,85
	4	7,69	0,55	15,92	1,80	0,19	9,63
	5	6,55	0,73	13,80	1,74	0,16	10,92
	6	7,58	1,56	16,72	1,70	0,18	9,26
	7	8,29	0,58	17,16	1,76	0,16	11,22
	8	8,49	0,84	17,82	2,27	0,19	12,17
	9	7,38	0,00	14,76	1,54	0,12	12,47
	10**	7,41	0,46	15,29	1,88	0,09	20,15
	11**	8,30	1,48	18,08	1,66	0,22	7,66

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Tabela VII.8. Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka (*nastavak*)

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
14	1*	13,21	0,67	27,89	2,44	0,19	12,84
	2	13,74	0,53	28,01	2,99	0,16	18,71
	3	17,76	0,94	36,46	2,75	0,18	14,99
	4	13,64	0,67	27,96	2,79	0,23	12,30
	5	13,82	1,00	28,65	2,64	0,16	16,92
	6	14,96	1,56	31,48	2,52	0,19	13,06
	7	15,85	0,58	32,28	2,43	0,16	15,55
	8	16,73	1,21	34,68	3,81	0,22	17,30
	9	16,86	0,43	34,16	2,35	0,13	18,05
	10**	17,59	0,47	35,65	2,93	0,09	31,43
	11**	15,26	1,80	32,32	2,41	0,22	10,81

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Tabela VII.8. Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka (*nastavak*)

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
21	1*	19,34	0,85	39,51	3,60	0,21	17,40
	2	23,40	0,68	47,49	4,19	0,17	24,21
	3	26,94	1,49	55,36	4,10	0,23	18,08
	4	24,05	0,73	48,82	5,03	0,25	20,40
	5	20,94	1,12	43,00	3,96	0,19	21,23
	6	23,19	1,57	47,94	3,92	0,23	17,06
	7	22,60	0,61	45,82	3,41	0,20	17,37
	8	26,19	1,51	53,89	5,60	0,25	22,71
	9	27,37	0,46	55,19	3,87	0,24	15,90
	10**	26,90	0,52	54,32	4,37	0,10	43,73
	11**	26,19	1,89	54,26	4,09	0,25	16,57

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)



Tabela VII.8. Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka (*nastavak*)

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
28	1*	25,53	0,98	51,98	5,41	0,22	24,34
	2	26,70	0,69	54,09	5,52	0,18	30,11
	3	29,46	1,73	60,35	6,56	0,25	26,62
	4	28,47	1,29	58,23	5,35	0,24	22,31
	5	25,01	1,12	51,62	5,88	0,21	27,59
	6	27,04	1,98	56,06	6,39	0,26	24,26
	7	25,37	1,41	52,34	5,08	0,18	28,24
	8	27,99	1,91	57,88	5,85	0,22	26,59
	9	31,85	0,98	64,68	4,59	0,36	12,76
	10**	31,14	0,75	63,03	4,37	0,21	20,79
	11**	28,82	1,99	59,63	6,71	0,29	22,88

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Tabela VII.8. Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka (*nastavak*)

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
35	1*	28,51	1,21	58,82	6,77	0,33	20,54
	2	30,53	1,77	62,84	5,66	0,31	18,08
	3	31,54	2,22	65,31	7,39	0,47	15,72
	4	29,00	1,85	59,85	6,88	0,40	17,34
	5	27,56	1,60	57,04	7,76	0,38	20,24
	6	31,28	2,08	64,65	7,02	0,47	14,95
	7	29,91	1,59	61,79	6,34	0,34	18,84
	8	37,69	2,39	77,76	6,75	0,38	17,92
	9	34,75	2,58	72,08	6,81	0,41	16,75
	10**	36,22	1,15	73,58	6,77	0,32	20,93
	11**	33,98	2,13	70,10	7,75	0,38	20,23

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Tabela VII.8. Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka (*nastavak*)

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
42	1*	34,75	3,94	73,57	7,77	0,41	19,31
	2	35,36	2,94	73,66	6,42	0,33	19,66
	3	37,99	5,41	81,40	9,19	0,52	17,79
	4	38,93	2,37	80,24	8,22	0,44	18,83
	5	34,18	1,91	70,28	8,04	0,45	17,86
	6	39,02	2,71	80,75	8,71	0,53	16,55
	7	36,49	1,97	74,96	7,52	0,44	16,96
	8	39,98	4,87	84,84	6,87	0,44	15,51
	9	87,51	13,37	188,39	7,22	0,70	10,27
	10**	46,80	1,63	95,23	8,32	0,42	19,65
	11**	38,56	2,21	79,32	8,77	0,53	16,44

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)

Tabela VII.8. Vrednosti pokazatelja oksidativne stabilnosti uzoraka (*nastavak*)

Vreme (dani)	Oznaka uzorka	Schaal-oven test, pri temperaturi 63±2°C					
		Peroksidni broj (Pbr), mmol kg <sup>-1</sup>	Anisidinski broj (Abr) 100 A <sub>350nm</sub> <sup>1%</sup>	Oksidativna (Totox) vrednost (OV)	Konjugovani dieni A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup>	Konjugovani trieni A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>	Odnos A <sub>232nm</sub> <sup>1%</sup> / A <sub>270nm</sub> <sup>1%</sup>
49	1*	45,19	4,59	105,49	8,49	0,60	14,26
	2	45,23	3,55	94,00	6,80	0,38	17,75
	3	114,56	21,68	250,80	12,00	1,15	10,44
	4	48,69	2,97	100,36	9,45	0,65	14,46
	5	41,19	2,48	84,87	8,90	0,58	15,35
	6	108,14	20,23	236,50	11,83	1,23	9,64
	7	43,95	2,30	90,21	8,36	0,66	12,61
	8	186,01	41,70	413,73	12,81	1,46	8,80
	9	281,00	60,35	188,39	9,56	1,73	5,54
	10**	197,38	43,90	95,23	12,95	1,41	9,18
	11**	68,44	2,53	139,41	8,87	0,73	12,20

\* uzorak (eksperiment) 1 - ulje proizvedeno presovanjem semena sa 10% ljuske i 5% nečistoća, se prema primenjenom planu eksperimenta ponavljao 5 puta

\*\* dodatni uzorci (eksperimenti 10 i 11) - ulja i pogače proizvedeni presovanjem semena sa najmanjim (0% ljuske i 0% nečistoća), odnosno sa najvećim sadržajem ljuske i nečistoća (20% ljuske i 10% nečistoća)