Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja, antioksidanasa i skladištenja na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (Camelina sativa L.)

Balentović, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:409045

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Martina Balentović

UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA, ANTIOKSIDANASA I SKLADIŠTENJA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA (*Camelina sativa* L.)

Diplomski rad

Osijek, prosinac 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ulja i masti
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Kemija i tehnologija ulja i masti
Tema rada: je prihvaćena na X sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog Fakulteta Osijek održanoj 10, srpnja 2014.
Mentor: izv.prof.dr.sc. *Tihomir Moslavac*
Pomoć pri izradi: *Danijela Paulik,* kemijski tehničar

UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA, ANTIOKSIDANASA I SKLADIŠTENJA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA (*Camelina sativa* L.)

Martina Balentović, 188/DI

Sažetak: Mikrovalno zagrijavanje je široko primjenjivana metoda za pripremanje hrane. U ovom radu istraživan je utjecaj mikrovalnog zagrijavanja, antioksidanasa i skladištenja na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.). Ulje podlanka je zagrijavano u mikrovalnoj pećnici kod različite snage uređaja u vremenu pet minuta. Također, uzorci su zagrijavani u mikrovalnoj pećnici kod konstantne snage 300 W u različitom vremenskom periodu. Rezultati testa prikazani su vrijednostima peroksidnog broja nakon mikrovalnog zagrijavanja. Primjenom veće snage uređaja i duljeg vremena trajanja mikrovalnog zagrijavanja dolazi do većeg oksidacijskog kvarenja hladno prešanog ulja podlanka. Značajna efikasnost zaštite ulja podlanka od oksidacijskog kvarenja postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy´Less CS. Ulje podlanka je skladišteno na svjetlu pri sobnoj temperaturi i u hladnjaku (4°C) tijekom 6 mjeseci uz dodatak antioksidanasa. Kao antioksidansi su korišteni:ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS (0,2%), ekstrakt zelenog čaja (0,2%), ekstrakt nara (0,2%) i propil galat (0,01%). Skladištenjem hladno prešanog ulja podlanka na svjetlu i pri sobnoj temperaturi tijekom 6 mjeseci postepeno dolazi do porasta vrijednosti Pbr. Primjenom ekstrakta ružmarina Oxy´Less CS (0,2%) najbolje se produžuje održivost ili stabilnost ulja podlanka, nakon 6 mjeseci skladištenja dobiven je niži Pbr. Skladištenjem ulja podlanka bez dodanog antioksidansa tijekom 6 mjeseci u hladnjaku (4°C) došlo je do znatnog usporavanja oksidacijskog kvarenja.

Ključne riječi: *Camelina sativa*ulje, antioksidansi,mikrovalno zagrijavanje, oksidacijska stabilnost, skladištenje ulja

Rad sadrži: 69 stranica
9 slika,
13 tablica
55 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	izv.prof.dr.sc. *Andrija Pozderović*	predsjednik
2.	izv.prof.dr.sc. *Tihomir Moslavac*	član-mentor
3.	izv.prof.dr.sc. *Vedran Slačanac*	član
4.	izv.prof.dr.sc. *Jurislav Babić*	zamjena člana

Datum obrane: 16, prosinac 2014.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Tecnologies
Subdepartment of Chemistry and Technology of Oils and Fats
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area : Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Chemistry and Technology of Oils and Fats
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. X held on December 16, 2014.
Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, associate prof.
Technical assistance: *Danijela Paulik,* chemical technician

THE INFLUENCE OF MICROWAVE HEATING, ANTIOXIDANTS AND STORAGE ON THE OXIDATIVE STABILITY OF COLD-PRESSED *CAMELINA SATIVA* OILS

Martina Balentović, 188/DI

Summary: Microwave heating is a widely applied method of food preparation. In this study, influence of microwave heating, antioxidants and storage on oxidation stability of cold-pressed Camelina sativa oil was examined. Camelina sativa oil was heated in a microwave oven at different power settings, in time interval of 5 minutes. Samples were also heated in a microwave oven using at constant power setting of 300 W, in different time intervals. Test results are shown as a peroxide number value after microwave heating. With the application of higher power setting and longer duration of microwave heating, greater oxidative deterioration of cold pressed damage Camelina sativa oil is caused. Significant protection efficiency was achieved with the addition of rosemary extract Oxy´Less CS. *Camelina sativa* oil was stored in the at room temperature and in the cooler (4°C) during six months with addition of antioxidants Antioxidants used in this research were as follows: rosemary extract Oxy´Lss CS (0,2%), green tea extract (0,2%), pomegranate extract (0,2%) and propyl gallate (0,01%). Storage of cold-pressed *Camelina sativa* oil in the light and at the room temperature during six months causes gradual increase of peroxide number. With the application of rosemary extract OxyĹess CS (0,2%), best extension of sustainability or stability of *Camelina sativa* oil was acieved, after six months of storage lower peroxide number value was obtained. Storaging of *Camelina sativa* oil without added antioxidants during six months in cooler (°C) caused significant slowdown in oxidation deterioration.

Key wordsi: Camelina sativa oil, antioxidants, microwave heating, oxidation stability, oil storage

Thesis contains: 69 pages
9 figures
13 tables
55 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. *Andrija Pozderović*, PhD, associate prof. chair person
2. *Tihomir Moslavac*, PhD, associate prof. supervisor
3. *Vedran Slačanac*, PhD, associate prof. member
4. *Jurislav Babić*, PhD, associate prof. stand-in

Defense date: December 16, 2014.

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

Zahvaljujem mentoru izv.prof.dr.sc. Tihomiru Moslavcu na predloženoj temi, stručnim savjetima, razumijevanju i pomoći tijekom izvršavanja eksperimentalnog dijela te pri samom pisanju ovog diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj majci, sestrama i dečku Davoru koji su tijekom cijelog školovanja bili uz mene i pružali mi najveću podršku i da nije bilo njih ja danas nebi bila ovdje.

I na kraju želim se zahvaliti svim kolegama koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom i pomogli da to vrijeme smatram najljepšim dijelom svoga života.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA 5

2.1.1. Klasifikacija ulja prema načinu dobivanja 5

2.1.2. Sastav biljnih ulja 8

2.2. PODJELA I SVOJSTVA JESTIVIH BILJNIH ULJA 13

2.3. KARAKTERISTIKE BILJNIH ULJA 20

2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA 21

2.5. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA 26

2.5.1. Antioksidansi 26

2.5.2. Sinergisti 31

2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA 31

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA 34

2.8. MIKROVALNO ZAGRIJAVANJE 36

2.8.1 Oksidacijska promjena u biljnim uljima tijekom mikrovalnog zagrijavanja 38

3. EKSPERIMENTALNI DIO 39

3.1. ZADATAK 40

3.2. MATERIJALI I METODE 40

3.2.1. Materijali 40

3.2.1.1. Ulje podlanka 40

3.2.1.2. Antioksidansi 41

3.2.2. Metode 42

3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja 42

3.2.2.2. Određivanje karakteristika za identifikaciju ulja podlanka 45

3.2.2.3. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja 46

4. REZULTATI 48

5. RASPRAVA 55

6. ZAKLJUČCI 59

7. LITERATURA 61

1. UVOD

Najčešći tip kvarenja biljnih ulja je oksidacijsko kvarenje, a predstavlja proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masne kiseline. Zbog kvarenja biljnih ulja oksidacijskim procesima tijekom njihove upotrebe ili skladištenja dolazi do niza nepoželjnih reakcija (hidroliza, izomerizacija, polimerizacija i dr.) (Dimić, 2005.). Oksidacijskim kvarenjem ulja nastaje neugodan miris oksidiranih ulja što se pripisuje primarnim i sekundarnim produktima oksidacije koji u malim količinama narušavaju senzorska svojstva ulja (Broadbent i Pike, 2003; Gray, 1978; Rovellini, 1997.). Brzina procesa autooksidacije biljnih ulja ovisi o sastavu biljnog ulja (sastav masnih kiselina), prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju oksidacije (Martin-Polvillo, 2004.) i uvjetima skladištenja. Bitno je poznavanje održivosti ili stabilnosti biljnih ulja kako bi se moglo unaprijed utvrditi vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije te za određivanje vremenskog roka upotrebe ulja. U praksi se najčešće primjenjuju metode za određivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja bazirane na ubrzanoj oksidaciji ulja (Shahidi, 2005.; Przybylski, 1993.; Suja, 2004.; Farhoosh, 2008.)

Mikrovalno zagrijavanje upotrebljava se u različitim procesima prehrambene industrije pri čemu zagrijavanje materijala nastaje zbog pretvorbe energije elektromagnetskih valova u toplinu u materijalima koji posjeduju dielektrična svojstva. Dakle, u materijalima koji imaju električne dipole (molekule) koje izložene djelovanju elektromagnetskog polja polariziraju, dolazi do trenja molekula i stvaranja topline (Lovrić, 2003.). Temperatura uljne faze se duplo brže povećava tijekom mikrovalnog zagrijavanja u odnosu na temperaturu vode ili vodenog dijela hrane (Barringer, 1995.). Tijekom mikrovalnog zagrijavanja u biljnim uljima dolazi do oksidacijskih promjena (Dostalova, 2005.; Hassanein, 2003.; Biswas, 2007.; Chiavaro, 2010.; Erkan, 2009.), nastaju slobodni radikali u većoj količini, a pri visokim temperaturama moguća je i izomerizacija te formiranje trans izomera (Albii sur., 1997.). Stupanj oksidacije ulja djelovanjem mikrovalnog zagrijavanja ovisi o udjelu polinezasićenih masnih kiselina, a vrijednost slobodnih masnih kiselina se povećava (Sumnu, 2011.; Yoshida, 1992.). Oksidacijska stabilnost ulja je smanjena, a digliceridi i trigliceridi su skloni toplinskoj hidrolizi, ako je veća prisutnost vode. Mikrovalno zagrijavanje dovodi do povećane razgradnje nutritivnih spojeva kao što su vitamini, esencijalne masne kiseline i fenoli (Oomah i sur., 1998.).

Camelina Sativa L. (bolji ili divlji lan, podlanak, njemački sezam ili sibirsko uljno sjeme) je uljarica koja je dugo bila poznata samo kao korov, međutim posljednjih godina je zabilježen eksponencijalni porast interesa za *Camelinu sativu* i to zbog glavnog produkta njezine prerade-visokokvalitetno ulje koje je u narodu poznato kao „zlatna kap“ (Zubr, 1997; Abramovič i Abram, 2005). Poznata je kao ˝divlji lan˝ jer često raste s običnim lanom (ponekad je zovu i ˝lažni lan˝ zbog sličnosti s pravim lanom). Ulje podlanka sadrži gotovo isto toliko omega-3 masnih kiselina kao i ulje običnog lana, ali je mnogo stabilnije od njega i

boljeg je okusa, a zato se i naziva ″bolji lan″. Bogatstvo ulja proizlazi iz idealnog odnosa omega-3 i omega-6 masnih kiselina u omjeru 1:3, što je prema brojnim istraživanjima pokazalo pozitivan utjecaj na kardiovaskularna i druga oboljenja (Simopoulos, 2008).

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj mikrovalnog zagrijavanja, dodatka antioksidanasa i vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Masti i ulja su tvari biljnog i životinjskog podrijetla koji sadrže estere alkohola glicerola i masnih kiselina te se nazivaju trigliceridi ili triacilgliceroli (Marcone, 2006). Najbogatije su energetske tvari, koje nas opskrbljuju velikom količinom energije i imaju vrlo važnu ulogu u građi svih živih stanica. Nalaze se u masnom tkivu i u masnim kapljicama ostalih stanica. Masti i ulja su pričuva energije neophodne svakom živom organizmu za njegov razvoj i održavanje, sudjeluju u izmjeni tvari u živom organizmu, zbog čega su vrlo važna skupina spojeva u ljudskoj prehrani. Široko su rasprostranjeni u prirodi koliko u biljnom toliko u životinjskom svijetu. Netopljivi su u vodi, a topljivi u organskim otapalima i kao takvi pripadaju grupi spojeva koji se zovu lipidi. Biljna ulja imaju veći udio nezasićenih masnih kiselina te su na sobnoj temperaturi u tekućem stanju za razliku od masti koji imaju manje nezasićenih masnih kiselina i na sobnoj su temperaturi u krutom stanju. Masti su heterogena skupina spojeva i zastupljeni su u namirnicama i biljnog i životinjskog podrijetla, dok su biljna ulja proizvodi koji se uglavnom dobivaju iz sjemenki ili plodova biljaka te osim triglicerida i masnih kiselina mogu sadržavati i neznatne količine negliceridnih sastojaka kao što su fosfolipidi, voskovi, liposolubilni vitamini, pigmenti, steroli, tragovi metala (Mandić, 2007).
Osim biološkog masti imaju i veliko tehničko značenje. Koriste se kao sirovina u proizvodnji: sapuna, margarina, raznih maziva, boja i lakova. Danas se za proizvodnju biljnih jestivih ulja (rafiniranih, nerafiniranih i hladno prešanih ulja) koriste razne uljarice i uljarske kulture.

2.1.1. Klasifikacija ulja prema načinu dobivanja

Sirovo biljno ulje je ulje koje se dobije direktno nakon prešanja ili ekstrakcijom s organskim otapalom. To ulje je uglavnom mutno zbog sadržaja vode i manjih krutih čestica.

Djevičansko ulje je ulje dobiveno isključivo mehaničkim postupcima, bistri se isključivo fizički (npr. filtracijom) i nije prošlo proces rafiniranja. Sama filtracija se obično provodi preko tkanine, a ponekad se ulje bistri i centrifugiranjem (odvajanjem netopljivih nečistoća).

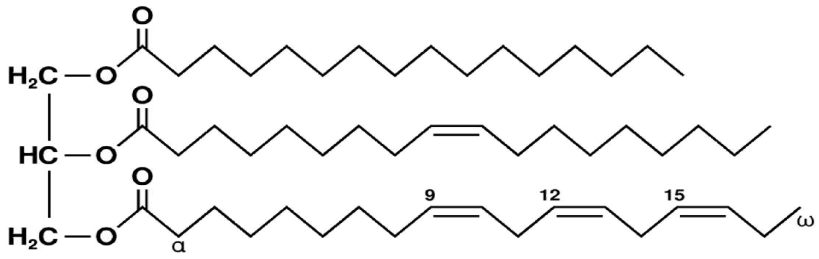
Rafinirano ulje nije nužno dobiveno vrućim tipom ekstrakcije, postoje i hladno prešana rafinirana ulja. Rafinirana jestiva ulja se dobivaju procesom rafinacije sirovih biljnih ulja pri čemu rafinacija obuhvaća postupke deguminacije, neutralizacije, bijeljenja, vinterizacije i dezodorizacije.

Lipidi (grć. *Ílpos* “mast”) su organske tvari različite kemijske građe, podrazumijevaju ulja i masti, voskove, fosfolipide i steroide. Zajedničko svojstvo im je dobra topljivost u organskim otapalima i netopljivost u vodi.

Tri glavne uloge lipida su:

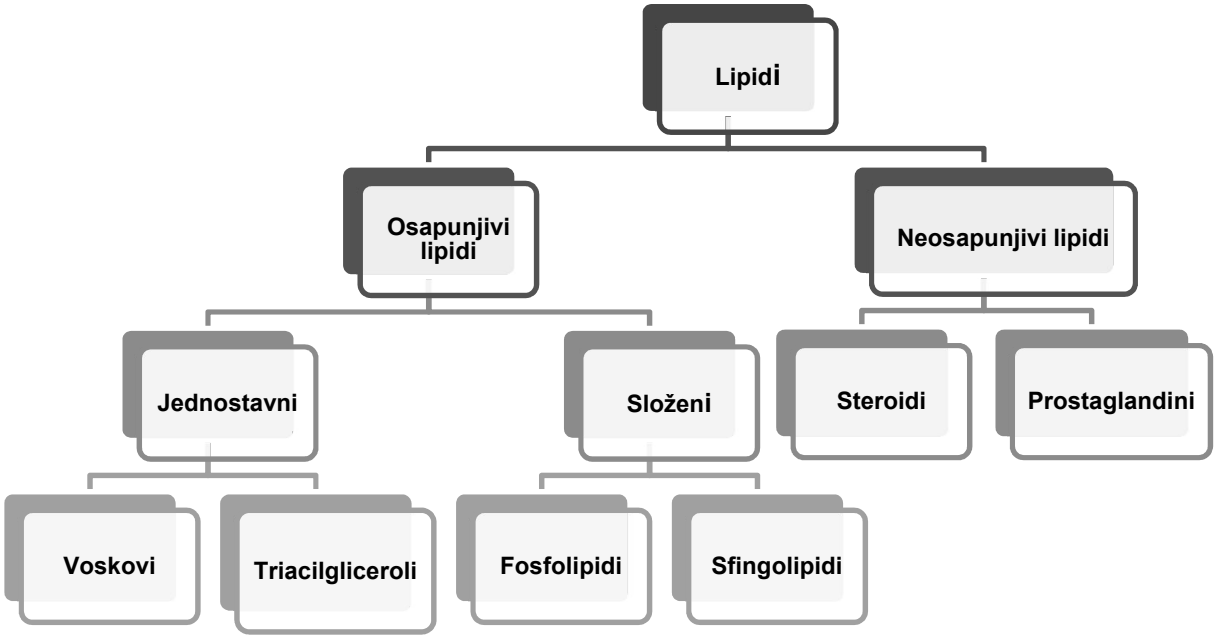
1. Skladištenje energije
2. Izgradnja bioloških membrane
3. Prijenos signala među stanicama

Lipidi imaju brojne funkcije, služe kao skladište energije poput klasičnih ulja i masti, u sastavu su staničnih membrana svih živih bića (steroli, fosfolipidi, sfingolipidi, ceramidi) i time štite stanicu i cijeli organizam od nepovoljnih utjecaja. Sudjeluju u brojnim procesima za prijenos signala među stanicama (hormoni i lokalni hormoni) te potiču razne fiziološke procese (steroli, vitamini, prostaglandin ii leukotrieni, masne kiseline). Dijele se na jednostavne i složene. Složeni lipidi su važni sastojci stanica, a jednostavni lipidi su esteri masnih kiselina i alkohola. **Slika 1** prikazuje strukturu molekule triglicerida (triacilglicerola).



Slika 1 Struktura triglicerida (http://bs.wikipedia.org/wiki/Lipidi)

Na **slici 2** prikazana je blok shema klasifikacije lipida.



Slika 2 Klasifikacija lipida **(http://bs.wikipedia.org/wiki/Lipidi)**

Jednostavni lipidi

U ovu grupaciju pripadaju ulja i masti (triacilgliceroli masnih kiselina). Najčešće se javljaju u prirodi, no uvijek uz prisutnost manjih količina lipida iz drugih grupa. U jednostavne lipide se ubrajaju i voskovi koji su esteri viših masnih alkohola i viših masnih kiselina.

Složeni lipidi

U složene lipide se ubrajaju fosfolipidi (građeni od molekule glicerola na koju su vezane dvije masne kiseline na prve dvije hidroksilne skupine i fosfat na trećoj skupini, a na fosfat se veže neka organska skupina). U prirodnim uljima negliceridnih sastojaka ima najčešće od 1 do 2%, izuzetak su sojino ulje i pamukovo ulje gdje je udjel od 2 do 4%. U uljima je vrlo poželjan određeni broj negliceridnih sastojaka (liposolubilni vitamini, karoteni), neki su neutralni (steroli), a neki su vrlo nepoželjni jer smanjuju kvalitetu ulja i moraju se maksimalno ukloniti tijekom pojedinih faza procesa rafinacije ulja (voskovi, tragovi metala, fosfolipidi).

2.1.2. Sastav biljnih ulja

Jestiva biljna ulja sastoje se od tri dijela:

a) Triacilgliceroli (trigliceridi) su esteri glicerola i viših masnih kiselina. Ime su dobili po tome što se tri masne kiseline vežu na tri hidroksilne skupine alkohola glicerola. Masne kiseline imaju veliki utjecaj na svojstva triacilglicerola zbog svoje dominantne mase u molekulama triacilglicerola i zbog toga što predstavljaju reaktivni dio molekule. Glavni su sastojak biljnih i životinjskih masti i ulja. Animalne masti u svom sastavu imaju više zasićenih masnih kiselina (npr. palmitinska, stearinska,...), te su zato pri sobnoj temperaturi u krutom ili polukrutom agregatnom stanju, a biljna ulja imaju veću količinu nezasićenih masnih kiselina (oleinska, linolna, linolenska,...), pa su zato pri sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju. Masne kiseline su dugačke molekule koje na jednom kraju imaju karboksilnu skupinu (-COOH), a na drugom kraju metilnu skupinu ($-CH_3$) tako da svojstva triglicerida ovise o molekulama masnih kiselina pri čemu je odlučujuća duljina njihovih lanaca i broj dvostrukih veza.

b) Masne kiseline

Zasićene masne kiseline se tako nazivaju jer ne sadrže dvostruke (kovalentne) veze ili druge funkcionalne grupe u molekularnom lancu. Sam pojam “zasićen” se odnosi na vodik koji se u maksimalnom mogućem broju veže na ugljikove atome u lancu (osim kod karboksilne skupine -COOH). Drugim riječima, zato što je ugljik 4-valentan, na svakom atomu ugljika vežu se druga dva atoma ugljika i po dva atoma vodika, osim na drugom kraju lanca masne kiseline gdje je metilna grupa (taj se kraj lanca naziva omega – ω), gdje se vežu tri atoma vodika (CH_3-). Zasićene masne kiseline tvore ravne lance atoma, kao rezultat toga mogu se zgusnuto skladištiti u organizmu, dozvoljavajući veću količinu energije po jedinici volumena. Masno tkivo čovjeka i životinja sadrži velike količine dugolančanih zasićenih masnih kiselina. Skraćeni opisni naziv masnih kiselina sadrži samo broj atoma ugljika i broj dvostrukih veza u njima (npr. C18:0 ili 18:0 – stearinska kiselina sadrži 18 atoma ugljika i 0 dvostrukih veza između atoma ugljika, dok C18:1 – oleinska kiselina sadrži osim 18 atoma ugljika i jednu dvostruku vezu, te je ona mononezasićena masna kiselina).

Tablica 1 Najvažnije zasićene masne kiseline

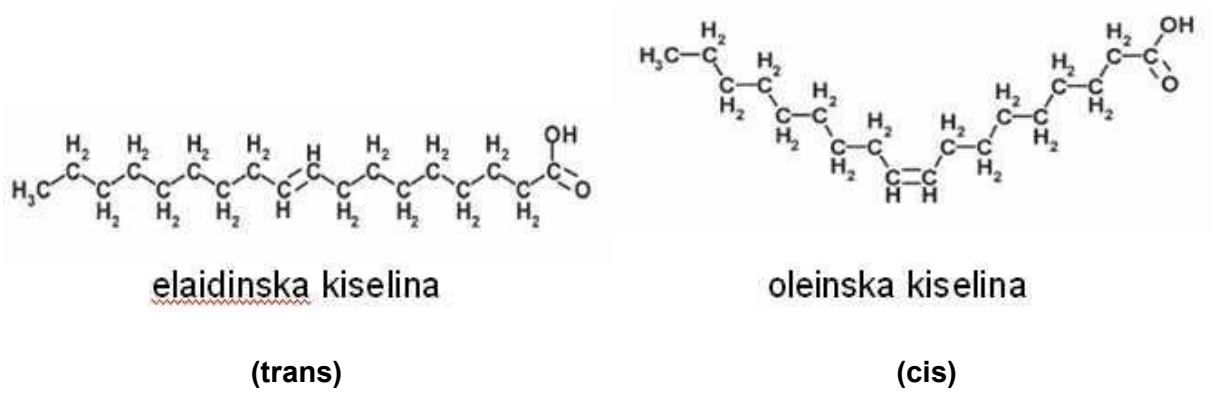
Maslačna kiselina (butanska):	**$CH_3(CH_2)_2COOH$ ili C4:0**
Kapronska kiselina (heksanska):	**$CH_3(CH_2)_4COOH$ ili C6:0**
Kaprilna kiselina (oktanska):	**$CH_3(CH_2)_6COOH$ ili C8:0**
Kaprinska kiselina (dekadska):	**$CH_3(CH_2)_8COOH$ ili C10:0**
Laurinska kiselina (dodekadska):	**$CH_3(CH_2)_{10}COOH$ ili C12:0**
Miristinska kiselina (tetradekadska):	**$CH_3(CH_2)_{12}COOH$ ili C14:0**
Palmitinska kiselina (heksadekadska):	**$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ ili C16:0**
Stearinska kiselina (oktadekadska):	**$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ili C18:0**
Arahidonska kiselina (eikosanoidna):	**$CH_3(CH_2)_{18}COOH$ ili C20:0**
Behenilska kiselina (dokosanoidna):	**$CH_3(CH_2)_{20}COOH$ ili C22:0**

Nezasićene masne kiseline su kiseline sličnog oblika, osim što postoji jedna ili više alkenskih funkcijskih skupina unutar lanca gdje svaki alken zamjenjuje jednostruku ugljičnu vezu “-CH2-CH2-“ u dijelu lanca s dvostrukom vezom “-CH=CH-” (jedan je atom ugljika dvostruko povezan s drugim atomom). Takve dvostruke veze mogu biti formirane u cis ili trans konfiguraciji.

Cis konfiguracija znači da su dva atoma vodika na istoj strani dvostruke veze. Čvrstoća dvostruke veze zadržava svoje oblikovanje, a “cis” forma izomera uzrokuje da se lanac presavija i ograničava oblikovnu slobodu masne kiseline. Što je veći broj dvostrukih veza u cis obliku, to je manja savitljivost lanca. Kada lanac ima više cis veza, postaje izrazito zakrivljen u svim mogućim oblicima. Primjer je oleinska kiselina, koja ima jednu dvostruku vezu i ima manji pregib u lancu od linolne kiseline s dvije dvostruke veze, posve je zavinuta u obliku kuke. Učinak svega ovoga je da u ograničenom okruženju, kao kada su masne kiseline dio fosfolipida u lipidnoj dvostrukoj ovojnici, ili triglicerida u kapljici lipida, “cis” veza ograničava sposobnost masne kiseline da se uskladišti u manjem prostoru, te na taj način utječe na točku vrelišta masnoće ili membrane.

Trans konfiguracija znači da su dva susjedna atoma vodika vezana na suprotnim stranama dvostruke veze. Rezultat toga je da ne oblikuje lanac koji je ispresavijan, te je oblik sličan ravnom lancu kao što je u zasićenim masnim kiselinama. U prirodi se nezasićene masne kiseline pojavljuju samo u “cis” formi. “Trans” oblik nastaje utjecajem čovjeka i njegove namjere da prerađuje masnoće (npr. hidrogenizacijom). Te razlike u geometriji između “cis” i

"trans" oblika nezasićenih masnih kiselina, te između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina imaju važnu ulogu u biološkim procesima (kao što su u ljudskom tijelu) i u izgradnji bioloških struktura (u izgradnji stanične membrane). Dok kod zasićenih masnih kiselina ne postoje dvostruke veze, dotle je položaj dvostruke veze kod nezasićenih masnih kiselina važan za svojstva istih. Zato govrimo o početku i kraju lanca tih kiselina. Početak lanca je mjesto gdje se nalazi karboksilna skupina (-COOH), dok je kraj mjesto na lancu gdje se nalaze vezana tri atoma vodika na atomu ugljika (CH_3-). Kraj lanca se naziva omega (ω), te prema mjestu prve dvostruke veze od tog kraja govorimo o omega-3, omega-6 ili omega-9 masnim kiselinama. **Slika 3** prikazuje cis i trans izomere C18:1 nezasićene masne kiseline s jednom dvostrukom vezom.



Slika 3 Cis i trans izomeri C18:1 nezasićene masne kiseline s jednom dvostrukom vezom (oleinska i elaidinska masna kiselina).

Nezasićene masne kiseline u svom sastavu imaju jednu ili više dvostrukih veza. U ovisnosti o broju dvostrukih veza razlikuju se:

- mononezasićene masne kiseline (1 dvostruka veza) ;
- polinezasićene masne kiseline (više dvostrukih veza).

Najraširenija mononezasićena masna kiselina je oleinska, dok je od polinezasićenih važno istaknuti linolnu, linolensku, eleostearisnku i arahidonsku **(Tablica 2).**

U **Tablici 2** prikazane su najvažnije polinezasićene masne kiseline i njihove karakteristike.

Tablica 2 Najvažnije polinezasićene masne kiseline i njihove karakteristike (Moslavac, 2013)

Naziv	Broj C atoma	Broj dvostrukih	Formula	Mol. težina	Talište°C	Nalazište
Linolna	18	2	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	280,44	-5	U većini biljnih i životinjksih masti
Linolenska	18	3	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	278,42	-10	Ulje lana, soje, oraha, konoplje
Eleostearinska	18	3	$CH_3(CH_2)_3(CH=CH)_8(CH_2)_7COOH$	278,42	48	Tungovo ulje
Arahidonska	20	4	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_4(CH_2)_2COOH$	304,46	-49,5	Masti mozga, jetre i drugih organa
Klupanodonska	22	5	$CH_3(CH_2CH=CHCH_2)_2CH=CHCH_2(CH_2CH=CHCH_2)_2CH_2COOH$	330,48	-78	Ulja riba

c) Negliceridni sastojci se u prirodnim uljima i mastima nalaze oko 1-2%, a izuzetak su samo neka biljna ulja (sojino ulje i pamukovo ulje) udio 2-4%.

Karotenoidi su poželjni negliceridni sastojci. Karotenoidi su polinezasićeni ugljikovodici sastavljeni od izoprenskih ostataka, imaju više konjugiranih dvostrukih veza. To su pigmenti vrlo rašireni u prirodi, prisutni u mnogim uljima i mastima. Karotenoidi su sve nijanse boje biljnih ulja (žute-crvene), a intezitet boje ovisi od njihove strukture i količine. Do sada je pronađeno do 100 karotenoida, a u uljima i mastima uglavnom dolaze α- i β- karoten.

Liposolubilni vitamini su poželjni negliceridni sastojci. Liposolubilni vitamin su A, D, E i K topljivi su u uljima i mastima. Suncokretovo ulje je bogato vitaminom E, a ulja jetre nekih riba su izvor za dobivanje vitamina A i D.

Tokoferoli su poželjni negliceridni sastojci. Oni su važna grupa kemijskih spojeva, dolaze u svim biljnim uljima i mastima. Glavni izvori tokoferola su biljna ulja (posebice maslinovo), lisnato povrće, sjeme soje i jaja. Nalazi se u svim tkivima u organizmu, a najviše ga ima u jetri, masnom tkivu i mišićima. Tokoferoli imaju vitaminsko djelovanje, a među njima je najaktivniji α-tokoferol. Tekoferoli djeluju i kao antioksidansi, koji neutraliziraju slobodne radikale te sprječavaju oksidaciju nezasićenih masnih kiselina. Poznato je 8 tokoferola, po kemijskom sastavu su visokomolekularni ciklični alkoholi. Manjak tokoferola kod ljudi je

rijedak, a očituje se mišićnom slabošću, poremećajima vida, anemijom. Najvažniji tokoferoli radi biološkog i antioksidacijskog djelovanja su α-tokoferol (5,7,8-trimetiltokol), β-tokoferol (5,8-dimetiltokol), γ-tokoferol (7,8-dimetiltokol) i δ-tokoferol (8-metiltokol). Izomerni oblici (α,β,γ, δ) međusobno se razlikuju po broju i položaju metil grupa, a udio pojedinih izomera u ukupnim tokoferolima je karakterističan za svaku vrstu ulja.

Steroli dolaze u svim uljima i mastima (0,03-1,0%). Steroli su po kemijskom sastavu visokomolekularni ciklični alkoholi. Prema porijeklu djelimo ih na zoosterole koji se nalaze u svim animalnim mastima (kolesterol) i fitosterole koji se nalaze u biljnim uljima (stigmasterol, β-sitosterol, brasikasterol, kampesterol).

Fosfatidi(fosfolipidi) su nepoželjni negliceridni sastojci. Fosfolipidi su sastojci biljnih ulja i animalnih masti, a njihov udjel je 0,1-3,5%. Fosfolipidni kompleks biljnih ulja ima složen sastav, osnovu čini fosfatidna kiselina koja se sastoji iz alkohola glicerola na kojem se u položaju 1 i 2 C- atoma nalaze masne kiseline esterificirane sa -OH grupama, a u položaju 3 C- atoma esterificirana je molekula fosforne kiseline, a na njenu reaktivnu grupu esterskim vezama je povezana neka bazna amino grupa. U biljnim uljima najčešće dolaze fosfolipidi lecitin, kefalin, inozitol. Količina fosfolipida u uljima ovisi od: vrste ulja i postupka dobivanja ulja. Dobri su emulgatori: sadrže hidrofilnu i lipofilnu grupu (površinske aktivne tvari), velika primjena u prehrambenoj industriji (pekarska, konditorska, margarin i dr.), kao sastojci tkiva imaju važne funkcije u organizmu (transport masnih kiselina i proteina u plazmi). Fosfolipidi su važan indikator kvalitete naročito sirovih - nerafiniranih biljnih ulja, kod rafiniranih jestivih ulja su uklonjeni.

Pigmenti su poželjni negliceridni sastojci, kod rafiniranih ulja se uklanjaju. Većina biljnih ulja dobivenih procesom prešanja i ekstrakcije su žute ili žučkasto-smeđe boje, sa crvenim ili zelenim nijansama. Na boju ulja utječe količina raznih negliceridnih sastojaka koji se izdvajaju zajedno sa trigliceridima. Pigmenti su grupa kemijskih spojeva gdje pripadaju 2 pigmenta: klorofil (zelena boja ulja) i gosipol (tamno-smeđa boja ulja tipična za pamukovo ulje). Klorofil je zeleni pigment, nalazi se u mnogim biljnim uljima, a predstavlja smjesu sivo-zelenog klorofila 'a' i žuto-zelenog klorofila 'b' u omjeru a:b = 3:1. Klorofil sadrži 4 pirolove jezgre povezane u porfirinski prsten preko atoma magnezija. Gosipol je pigment specifičan za pamukovo ulje. Gosipol je fenolni spoj, dobar antioksidans.

Voskovi su negliceridni sastojci nekih biljnih ulja (suncokreta, kukuruznih klica, mekinja riže). Vrlo nizak udjel u ulju 0,05 - 0,15%, već male količine (10 mg/kg) uzrokuju izrazito zamućenje ulja te je potrebno tijekom rafinacije sirovog ulja maksimalno ukloniti (bistro jestivo rafinirano biljno ulje) prema kemijskom sastavu voskovi pripadaju ceridima, to su

esteri viših masnih kiselina i viših masnih alkohola (monohidroksi alkoholi), duge molekule imaju 50-60 C atoma te su netopljivi u vodi.

Glikozidi su skupina organskih spojeva u kojoj je šećerna skupina (glikon), preko svog anomernog ugljikovog atoma, glikozidnom vezom povezana s nekom drugom skupinom - aglikonom. Najpoznatiji glikozidi su sezamol i sinalbin. Sezamol dolazi u neosapunjivoj frakciji sezamovog ulja, a strukturna formula sezamola je 3,4-metilendioksifenol. Sezamol je inhibitor oksidacije ulja (antioksidans), zbog njega sezamovo ulje ima dobru održivost (otpornost prema oksidacijskom kvarenju). Sinalbin je tioglikozid ($C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$) dolazi kao negliceridni sastojak u ulju gorušice.

Tragovi metala su nepoželjni negliceridni sastojci u jestivim uljima i mastima, ubrzavaju proces oksidacije masti, potrebno je maksimalno smanjiti udjel u mastima. Sirova ulja i rafinirana biljna ulja redovito sadrže metale u tragovima (Cu, Fe, Ni i dr.). Procesom rafinacije se uklanjaju tragovi metala, najveći dio se uklanja dekoloracijom primjenom aktivne zemlje.

2.2. PODJELA I SVOJSTVA JESTIVIH BILJNIH ULJA

Ovisno o tehnološkom postupku koji se koriste u proizvodnji jestiva biljna ulja se razvrstavaju u sljedeće skupine (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/2012):

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

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

1. Propisanim u Prilogu 1. Pravilnika NN 41/2012 ili pod nazivom »ulje« nadopunjeno nazivom biljne vrste koja nije iz Priloga 1. ovoga Pravilnika za ulje dobiveno postupkom rafinacije jedne vrste sirovih biljnih ulja;
2. »biljno ulje« za ulje dobiveno postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja.

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

Nerafinirana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz upotrebu topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.
Podjela ulja prema porijeklu sirovine može biti na ulja iz sjemena, i na ulja iz mesnatog dijela ploda. Postoji i podjela koja se bazira na većinskom udjelu masnih kiselina, te prema podrijetlu sjemena.

1. Ulja i masti iz sjemena i ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:

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

2. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda:

- maslinovo ulje, palmino ulje, avokado...

3. Ulja prema porijeklu biljke:

- ulja iz leguminoza (kikiriki, soja...)
- ulja krstašica (repica, slačica-senf) (Bockisch, 1998.)

Ulje podlanka (*Camelina sativa* L.)

Camelina sativa L. poznata kao podlanak, divlji lan ili lažan lan, njemački sezam ili sibirsko uljno sjeme je cvjetna biljka koja pripada porodici Brassicaceae (ili porodica krstašica *Cruciferae*) kao što su brokula, karfiol, kelj, itd. Prvi usjevi ove uljarice pronađeni su u Njemačkoj 600 godina prije Krista, a kasnije su se proširili po čitavoj središnjoj Europi (Budin i sur., 1995). Iako je dugi niz godina Camelina sativa bila poznata prvenstveno kao korov, danas postajemo svjedoci sve većeg porasta zanimanja za ovu uljaricu. To je jednogodišnja ozima biljka koja razvija glatke ili dlakave stabljike koje dozrijevanjem dostignu visinu 25-100 cm. Stabljika *Camelina sative* obiluje sitnim žutim cvjetićima, nastaje mala kapsula kruškolikog oblika sa sadržajem oko 15 sjemenki žute boje i ovalnog oblika. Tijekom sazrijevanja i skladištenjem sjemenke su tamno-smeđe, crvenkaste boje. Težina 1000 zrna sjemenki je 0,8-1,8 g.

Glavni produkt biljke *Camelina sativa* je visokokvalitetno ulje dobiveno drobljenjem i prešanjem sjemenki koje prema različitim istraživanjima sadrže 25% do 45% ulja (Abramovič i Abram, 2005). Zanimanje za ulje *Cameline sative* je opravdano iz više razloga:

- iznimnog je okusa i mirisa;
- boje;
- kemijskog sastava;
- dugog perioda trajnosti (Imbrea, 2011).

Ulje dobiveno prešanjem ove uljarice zlatne je boje i delikatnog privlačnog okusa, a sadržava 50-60% polinezasićenih masnih kiselina, od kojih omega-3 masna kiselina (α- linolenska) čini 35-40%, a omega-6 masna kiselina (linolna) čini 15-20% **(Tablica 3)**. Upravo u sadržaju polinezasićenih masnih kiselina krije se prava vrijednost i bogatstvo *Camelina sativa* ulja jer zbog navedenog kemijskog sastava ima idealan odnos omega-3 i omega-6 masnih kiselina, pa se uz ulje konoplje (*Cannabis sativa*) svrstava u ulje „broj 1“ u pogledu zaštite kardiovaskularnog sustava, ali i drugih problema sa zdravstvenog gledišta (Zubr, 1997; Abramovič i Abram, 2005; Imbrea i sur., 2011). Zdravstveni učinak omega-3 masnih kiselina (EPA i DHA) istraživan je na Eskimima koji su se isključivo hranili morskim plodovima, te je nakon provedenih istraživanja uočen znatno manji broj srčanih oboljenja, astme, dijabetesa i multiple skleroze, čime je potvrđen pozitivan utjecaj omega-3 masnih kiselina na zdravlje ljudi (Simopoulos, 2008).

Tablica 3 Sastav masnih kiselina *Camelina sativa* ulja prema različitim istraživačima

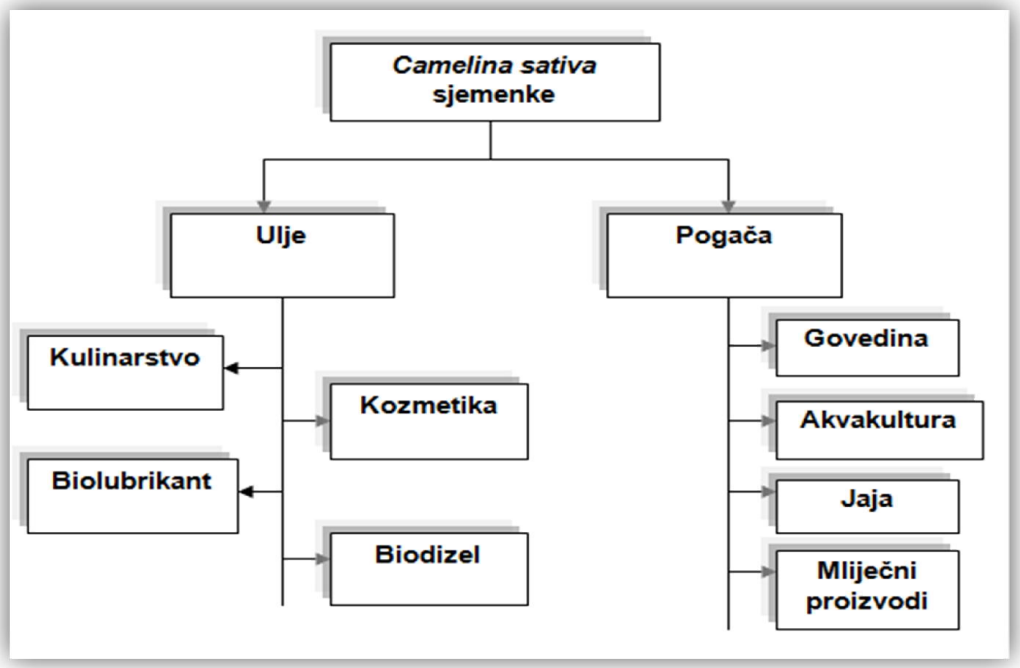
MASNE KISELINE	SADRŽAJ MASNIH KISELINA (%)			
	Abramovič i sur. (2005)	Budin i sur. (1995)	Eidhin i sur. (2005)	Zubr i sur. (2002)
Palmitinska (16:0)	6,43 ± 0,01	5,7-8,4	5,5	5,3-5,6
Stearinska (18:0)	2,57 ± 0,01	1,4-3,5	2,3	2,3-2,7
Oleinska (18:1)	17,40 ± 0,30	14,2-3,5	14,9	14,0-16,9
Linolna (18:2) ω-6	**16,90 ± 0,10**	**19,0-24,0**	**15,8**	**13,5-16,5**
α-linoleinska (18:3) ω-3	**35,20 ± 0,40**	**27,1-34,7**	**38,9**	**34,9-39,7**
Arahidonska (20:0)	1,24 ± 0,05	1,1	0,4	1,2-1,5
Eikosadienska (20:2)	2,12 ± 0,02	2,0	2,1	1,7-2,0
Eikosatrienska (20:3)	1,61 ± 0,03	1,5	1,3	1,3-1,7
Eruka (22:1)	1,62 ± 0,03	0,0-4,0	2,4	2,6-3,0

Specifičan miris *Camelina sativa* ulja pripisuje se octenoj, maslačnoj i izovalerinskoj kiselini u kombinaciji sa aldehidima, ketonima te drugim aromatski aktivnim spojevima. Prethodno je istaknuto da *Camelina sativa* ulje ima dugu trajnost koja se pripisuje tokoferolima, sterolima i polifenolima sadržanim u ovom ulju, a koji utječu na povećanje oksidacijske stabilnosti. Najodgovorniji za povećanje oksidacijske stabilnosti su tokoferoli jer djeluju kao prirodni antioksidansi i na taj način sprječavaju oksidaciju nezasićenih masnih kiselina. Udio najznačajnijih tokoferola i sterola u *Camelina sativa* ulja, prikazan je u **Tablici 4** (Zubr, 1997; Szterk i sur., 2010; Paterson, 1989).

Tablica 4 Udio najznačanijih tokofeola i sterola u *Camelina sativa* ulju

TOKOFEROLI U CAMELINA SATIVA ULJU(mg/kg)	
α-tokoferol	28,07
β-tokoferol	-
γ-tokoferol	742
δ-tokoferol	20,47
Plastokromanol	14,94
STEROLI U *CAMELINA SATIVA* ULJU (ppm)	
Sitosterol	1884
Kampsterol	893
Brasikasterol	133
Stigmasterol	103
Kolesterol	188

Osim što se ulje *Cameline sative* koristi kao uravnotežen dodatak omega-3 masnih kiselina našlo je široku primjenu i u kulinarstvu, kozmetici pa čak i proizvodnji biodizela čija popularnost posljednjih godina sve više raste. Kao sekundarni produkt prešanja *Camelina sativa* sjemenki dobiva se pogača u kojoj je sadržano 10-14% zaostalog ulja te oko 40% proteina ima značajnu primjenu kao hrana za goveda, perad i stoku **(Slika 4)**. Koristeći *Camelina sativa* pogaču za ishranu ovih životinja, produkti njihove prerade (jaja, mliječni proizvodi, goveđe meso) postaju obogaćeni omega-3 masnim kiselinama (Pilgeram i sur., 2007).



Slika 4 Potencijalna primjena *Camelina sativa* ulja i pogače (Pilgeram i sur., 2007)

Suncokretovo ulje

Suncokret (*Helianhtus annuus* L.), jedna je od najstarijih uljarica u Sjevernoj Americi, pripada porodici Compositae, rod Helianthus. Uzgoj suncokreta datira još iz vremena 3000 godina pr. Kr., prema arheološkim dokazima sa sjevera Arizone (Grompone, 2005.). Suncokretovo ulje je svjetlo žute boje, laganog okusa te sadrži visok udio vitamina E. Predstavlja bogat izvor višestruko nezasićenih masnih kiselina (linolna kiselina) kao i monozasićenih masnih kiselina (oleinska kiselina). Udio zasićenih masnih kiselina je nizak **(Tablica 5)**. Ovo ulje je podložnije oksidaciji tijekom prženja i pečenja zbog visoke razine polinezasićenih masnih kiselina (Anjum i sur., 2006.). Suncokretovo ulje karakteriziraju visok udio linolne i oleinske kiseline. Udio zasićenih masnih kiselina (uglavnom stearinske i palmitinske kiseline) ne iznosi više od 15%. U usporedbi s drugim uljima ima nizak sadržaj palmitinske kiseline za koju se vjeruje da povećava razinu LDL kolesterola u krvi (Grompone, 2005.).

Tablica 5 Prosječni sastav masnih kiselina suncokretovog ulja (Grompone, 2005.)

Masna kiselina	Oznaka (C:nezas. veze)	Udio (%)
Palmitinska	**16:0**	**5 – 8**
Stearinska	**18:0**	**2,5 - 7,0**
Oleinska	**18:1**	**13 - 14**
Linolna	**18:2**	**40 – 74**
Linolenska	**18:3**	**< 0,3**

Suncokretovo ulje se najčešće proizvodi prešanjem oljuštene sjemenke (uz prisustvo 10% zaostale ljuske) ili ekstrakcijom s organskim otapalom (heksan), nakon čega se tako dobiveno sirovo ulje podvrgava rafinaciji. Inače, hladno prešano suncokretovo ulje trenutno je cijenjena kategorija biljnog ulja. Proizvodnja sirovog ulja se najčešće odvija u dvije faze. Prva faza se sastoji od mehaničkog prešanja (ekspeleri). Nastala pogača sadrži 15 – 20% ulja, iz koje se ulje ekstrahira pomoću organskog otapala (najčešće heksan ili ekstrakcijski benzin). Na rok trajanja utječe sastav ulja, uvjeti proizvodnje (prešanje, ekstrakcija s otapalom, ekstrakcija superkritičnim fluidom), rafinacija, dodatak antioksidanasa, vrsta ambalaže (materijal ambalaže, pakiranje u inertnoj atmosferi). Ostali čimbenici koji utječu na oksidacijsku stabilnost su posebni uvjeti skladištenja: temperature, vrijeme i svjetlo (Grompone, 2005.).

Repičino ulje

Uljana repica je kultura koja se zbog visokog sadržaja ulja (42-46%) i bjelančevina (20%) ubraja među najznačajnije uljarice (Kiš i sur., 2008.). Humani nutricionisti ističu da repičino ulje ima najbolji omjer poželjnih masnih kiselina, najniži udio zasićenih masnih kiselina (7%), relativno visok udio mononezasićenih kiselina (60%, uglavnom oleinske kiseline, C 18:1) i visok udio polinezasićenih kiselina (22% linolne kiseline i 11% α-linolenske) (Škrtić i sur., 2006.). Upravo je visok sadržaj oleinske kiseline i nizak sadržaj zasićenih masnih kiselina vrlo važno svojstvo repičinog ulja, koja zajedno s linolenskom i linolnom kiselinom daje ovom ulju jedinstvenu nutritivnu vrijednost za zaštitu kardiovaskularnih oboljenja, kao i posebno mjesto u ljudskoj prehrani. Upotreba repičinog ulja zavisi od odnosa pojedinih masnih kiselina, odnosno sadržaja nepoželjne eruka kiseline **(Tablica 3)**. Vrste uljane repice sa sadržajem eruka kiseline u ulju nižim od 2% pripadaju tzv. “0” tipu. Daljnjim oplemenjivanjem ove kulture dobivene su tzv. “00” vrste koje karakterizira i smanjen sadržaj glukozinolata u sjemenu, koji zaostaju u sačmi i toksični su za hranidbu domaćih životinja. Posljednjih godina

u Europi je započeo uzgoj tzv. “000” vrste sa još povoljnijim svojstvima ulja (Jovičić i sur., 2011.).

Aktualne su dvije osnovne vrste koje se razlikuju prema udjelu eruka kiseline:

- Uljana repica s niskim udjelom eruka kiseline (LEAR – Low Eruic Acid Rapeseed)
- Uljana repica s visokim udjelom eruka kiseline (HEAR – High Eruic Acid Rapeseed) (Dimić, 2005.)

Tablica 6 Prosječni sastav masnih kiselina repičinog ulja (Dimić, 2005.)

Sastav masnih kiselina (%m/m)	**CANOLA (LEAR)**	**HEAR**
Miristinska	0,1	-
Palmitinska	3,5	4,0
Stearinska	1,5	1,0
Arahinska	0,6	1,0
Behenska	0,3	0,8
Ukupno zasićene	6,0	6,9
Palmitooleinska	0,2	0,3
Oleinska	60,1	15
Eikosenska	0,4	10,0
Eruka	0,2	45,1
Ukupno monozasićene	61,9	71,0
Linolna	20,1	14,1
Linolenska	9,6	9,1
Ukupno polinezasićene	29,7	23,2

2.3. KARAKTERISTIKE BILJNIH ULJA

Sve vrste biljnih ulja imaju određene fizikalne i kemijske karakteristike koje proizlaze iz sastava ulja. Cilj tih fizikalnih ikemijskih karakteristika je identificirati mast ili ulje zbog njegove potencijalne daljnje primjene.

Kemijske karakteristike

Kemijske karakteristike koje se koriste za identifikaciju ulja su:

- saponifikacijski broj;
- jodni broj;
- tiocijanogeni broj;
- hidroksilni broj;
- neosapunjive tvari (Moslavac, 2013).

Saponifikacijski broj(SV) predstavlja mg KOH potrebne za osapunjenje 1 g ulja i masti (AOAC 920.160.1999). Ulja i masti koja sadrže niže molekularne masne kiseline imaju veći saponifikacijski broj i obrnuto (Moslavac, 2013).

Jodni broj(IV) pokazuje količinu joda (g) koji se veže na 100 g masti (AOAC 920.185.1999). Budući da se jod veže na dvostruke veze masnih kiselina iz vrijednosti jodnog broja dobiva se podatak o stupnju nezasićenosti ulja i masti. Ovisno o tome razlikuju se tri grupe ulja :

- ulja niskog jodnog broja – do 100 g I_2/100 g;
- ulja srednjeg jodnog broja – 100-400 g I_2/100 g;
- ulja visokog jodnog broja iznad 140 g I_2/100 g (Moslavac, 2013).

Neosapunjive tvari podrazumijevaju one negliceridne komponente ulja i masti koje se ne saponificiraju alkalnim hidroksidima. Sve vrste ulja i masti sadrže određenu količinu neosapunjivih tvari (0,8% - 1,3%). Također je važna karakteristika za identifikaciju ulja (Moslavac, 2013).

Fizikalne karakteristike

Fizikalne karakteristike masti i ulja ovise prvenstveno od sastava trigliceride. U uljima dolazi veliki broj različitih triglicerida, a fizikalna svojstva određuju oni trigliceridi kojih ima najviše. Sukladno tome, kada u sastavu prevladavaju trigliceridi sa nezasićenim masnim kiselinama, tada su to ulja tekuća pri sobnoj temperaturi, a ako prevladavaju trigliceridi u kojima je najviše zasićenih masnih kiselina, tada su to čvrste masti na sobnoj temperaturi. Određivanje fizikalnih karakteristika bitno je za vođenje i praćenje nekih tehnoloških procesa u industriji ulja, kao što su hidrogenacija, interesterifikacija, frakcioniranje, proizvodnja margarina. Fizikalne karakteristike ulja i masti su:

- volumna (zapreminska) masa;
- kristalna struktura čvrstih masti;
- topljenje i skrućivanje masti;
- konzistencija masti;
- bistroća

Volumna masa (kg/m^3) je vrijednost karakteristična za pojedina ulja i masti na koju utječe sastav masti i to prvenstveno stupanj nezasićenosti. Vrijednost volumne mase za ulja i masti najčešće se kreće 0,915 kg/m^3-0,940 kg/m^3 (Moslavac, 2013).

Točka topljenja masti je temperatura kod koje neka masna kiselina ili mast prelazi iz čvrstog u tekuće stanje. Točka topljenja zasićenih masnih kiselina raste porastom broja atoma ugljika u molekuli, a uvođenjem nezasićene veze snižava se točka topljenja.

Točka skrućivanja ili očvršćivanja je temperatura kod koje neka mast prelazi iz tekućeg u čvrsto stanje. Tekuća mast se hladi i prati se pad temperature.

2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Biljna ulja su proizvodi koji lako podliježu nepoželjnim kemijskim reakcijama, enzimskim i mikrobiološkim procesima koji uzrokuju kvarenje ulja. Na koji način će se odvijati proces kvarenja utječu uvjeti čuvanja, vrsta i kvaliteta ulja. Kvarenjem nastaju hlapljivi spojevi koji narušavaju organoleptička svojstva i nutritivnu vrijednost ulja što uzrokuje neugodan miris i okus. Gubitkom biološki aktivnih tvari (vitamini, provitamini, esencijalne masne kiseline i drugi sastojci), stvaranjem štetnih tvari poput peroksida i raznih polimera, ulja postaju neupotrebljiva za prehranu.

Vrste kvarenja ulja i masti (Oštrid-Matijaševid i Turkulov, 1980):

1. Kemijski procesi – autooksidacija, fotooksidacija, termooksidacija, reverzija
2. Enzimski i mikrobiološki procesi – hidrolitička razgradnja, β-ketooksidacija

1) Kemijski procesi

Autooksidacija

Do autooksidacije mast ii ulja dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline i masti. To je lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala koja se odvija u više faza. U prvoj fazi kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline masti i pri tome se stvaraju slobodni radikali masnih kiselina. U drugoj fazi se iz slobodnih radikala stvaraju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO•) vezanjem O_2 na slobodne radikale masnih kiselina (R•). Hidroperoksidi, primarni produkti oksidacije, su labilni pa se dalje razgrađuju (posebno pod utjecajem temperature) na slobodne radikale (RO•, ROO• i dr.) i razgradne produkte oksidacije. Ti produkti oksidacije, poznati kao sekundarni produkti oksidacije, su karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni), masne kiseline, alkoholi i dr., od kojih neki daju negodan miris užeglosti, karakterističan za oksidiranu mast.

Autooksidacija je lanačna reakcija koja se odvija u tri faze:

a) Indukcija – početak reakcije
b) Propagacija – tijek reakcije
c) Terminacija – završetak reakcije

a) Indukcija

Indukcija je početna faza autooksidacije. Počinje na $–CH_2$ skupinama koje se nalaze u *α* položaju u odnosu na dvostruku vezu u lancu nezasićene masne kiseline. Na metilnim skupinama dolazi do homolitičkog cijepanja odnosno izdvajanja vodika i nastanka alkil radikala masne kiseline. Čimbenici koji također mogu utjecati na nastanak početnog radikala ove lančane reakcije su utjecaj svjetlosti, tragovi metala, radijacije i dr. (prooksidansi). Početak procesa autooksidacije ulja odnosi se na pojavu početnog slobodnog lipidnog radikala (R•) pod pretpostavkom da kisik iz zraka pri direktnom djelovanju na masnu kiselinu daje radikale po reakciji:

$$\underset{\text{(masna kiselina)}}{RH} + O_2 \rightarrow \underset{\text{(slobodni radikali)}}{R\bullet + HOO\bullet}$$

b) Propagacija

U fazi propagacije dolazi do stvaranja radikala peroksida i hidroperoksida. Hidroperoksidi su katalizatori autooksidacije ulja. Slobodni radikali masnih kiselina (R•) nastali u fazi indukcije reagiraju s kisikom stvarajući peroksi-radikale (ROO•), koji oduzimaju vodik iz molekula masnih kiselina i oslobađaju nove radikale masnih kiselina (R•) te nastaju hidroperoksidi (ROOH) koji su nestabilni i raspadaju se na dva radikala RO• i HO•. Svaki od njih također oduzima vodik iz molekule masnih kiselina i tako ponovno nastaju novi radikali (R•), koji dalje pokreću novi niz reakcija.

$$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$$
$$ROO\bullet + RH \rightarrow R\bullet + ROOH$$
$$ROOH \rightarrow RO\bullet + HO\bullet$$
$$RO\bullet + RH \rightarrow R\bullet + ROH$$
$$HO\bullet + RH \rightarrow R\bullet HOH$$

Razgradnjom hidroperoksida nastaju sekundarni produkti oksidacije (ketoni, aldehidi, kiseline, alkoholi i drugi spojevi) koji ulju daju neugodan, užegnut miris i okus čak i u vrlo malim količinama (Shahidi, 1997.).

c) Terminacija

Terminacija je završna faza autooksidacijskog kvarenja biljnih ulja u kojoj nastali slobodni radikali mogu reagirati i međusobno, stvarajući polimere koji su inaktivni, tj. stabilni (R-R, ROOR). Na taj način se usporavaju i završavaju reakcije autooksidacije ulja.

$$R\bullet + R\bullet \rightarrow RR$$
$$ROO\bullet + R\bullet \rightarrow ROOR$$
$$RO\bullet + RO\bullet \rightarrow ROOR$$
$$RO\bullet + R\bullet \rightarrow ROR$$

Termooksidacija

Do termooksidacijskih promjena dolazi prilikom zagrijavanja ulja iznad 150°C uz prisutnost vodene pare i zraka. Pri tome nastaju cikličke masne kiseline, dimeri, polimeri, oksipolimeri i dr. spojevi (Vidyasagar i sur., 1974). Povećanjem stupnja polimerizacije povećava se i relativna gustoća, indeks refrakcije i viskoznost ulja, a dolazi i do promjene boje ulja. Prilikom zagrijavanja nastaje više produkata termooksidacije ukoliko je u sastavu ulja i masti prisutan veći dio nezasićenih masnih kiselina. Prženje je uobičajna metoda pripreme hrane tijekom koje dolazi do formiranja senzorskih karakteristika hrane tj. arome po pečenom, smeđe boje i

odgovarajuće teksture proizvoda. Termooksidacijske promjene ovise o vrsti ulja, temperaturi i vremenu trajanja zagrijavanja. Nutritivna vrijednost ulja mijenja se prilikom dubokog prženja jer dolazi do gubitka polinezasićenih masnih kiselina (PUFA). Ulje se oksidacijski i termički degradira, formiraju se hlapljive i nehlapljive tvari koje mijenjaju funkcionalna, senzorska i nutritivna svojstva ulja.

Kemijske reakcije koje se odvijaju u ulju tijekom prženja: oksidacija, polimerizacija i hidroliza.

Oksidacijsko kvarenje (užeglost)

Oksidacija je jedan od najznačajnijih procesa koji se odvija u hrani i koji dovodi do pogoršanja njene kvalitete, odnosno do njenog kvarenja. Porastom temperature, djelovanjem svjetlosti, prisustva tragova metala i pigmenata ubrzavaju se reakcije oksidacije. Sprječavanje i usporavanje oksidacijskih procesa u mnogim prehrambenim proizvodima se postiže dodavanjem antioksidanasa – specifičnih aditiva koji inhibiraju reakcije oksidacije. Oksidacija se odvija na kompletnom esteru i to na dijelu masnokiselinskog ostatka (R) u prisutnosti zraka, vezanjem kisika na dvostruke veze u lancu masnih kiselina triacilglicerola (tj. ulja i masti). U početnoj fazi oksidacije nastaju peroksidi i/ili hidroperoksidi (spojevi bez mirisa i okusa). U aktivnoj fazi oksidacije molekula se cijepa pa nastaju aldehidi i ketoni koji su nosioci neugodnog okusa i mirisa. Zagrijavanjem ulja s visokim udjelom oleinske kiseline nastaju spojevi heptanal, oktanal, nonanal i 2-dekenal koji daju aromu po voću i plastici.

Polimerizacija

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj se velik broj monomera povezuje kovalentnim vezama u polimere. Tijekom polimerizacije dolazi do niza različitih kemijskih reakcija, nastaju tvari s visokom molekulskom masom i polarnošću. Viskoznost ulja raste povećanjem polimernih produkata u ulju nakon prženja (Warner, 2005). Kod ulja koje sadrži antioksidanse ne dolazi do velike promjene peroksidnog broja tijekom prženja. Također dolazi do smanjenja jodnog broja. Smanjenjem jodnog broja za 5% je znak da se ulje više ne može koristiti za prženje (Tyagi i Vasishtha, 1996). Na termičku degradaciju ulja utječu mnogi čimbenici: nezasićenost masnih kiselina, temperatura ulja, prisutnost kisika, prisutnost tragova metala, priroda hrane (Huang i sur., 1990).

Hidroliza

Hidroliza nastaje djelovanjem vode uz prisustvo mineralnih kiselina kao katalizatora, pri čemu dolazi do razgradnje sastojaka ulja na slobodne masne kiseline i glicerol. Nastaje i djelovanjem same vode na višim temperaturama kroz duži vremenski period, a proces razgradnje ubrzava prisustvo bakterija. Dolazi do hidrolize triglicerida i nastaju mono- i digliceridi, a na kraju slobodne masne kiseline i glicerol. Intenzitet hidrolize ovisi o temperaturi ulja, količini vode i pare te kontaktnoj površini između ulja i vodene faze. Ulje hidrolizira brže voda nego para, a produkti nastali hidrolizom smanjuju stabilnost biljnih ulja.

Fotooksidacija

Fotooksidacija ulja se odvija drugačije od procesa autooksidacije, jer aktivni oblik kisika pomoću nekog prooksidansa npr. klorofila direktno reagira s dvostrukom vezom i daje hidroperokside u trans obliku. Dodatna zaštita se ostvaruje primjenom tamne ambalaže koja je nepropusna za svjetlost (Oštrid-Matijaševid, Turkulov,1980).

Reverzija

Reverzija je vrsta kvarenja karakteristična za određena ulja prvenstveno sojino i repičino ulje. Nakon kraćeg perioda skladištenja ulje poprima neugodan miris i okus na sirovinu, travu, ribu i dr. koji je izraženiji kada se ulje zagrijava. Neugodan miris i okus uzrokuju razgranati produkti linolenske kiseline i nekih negliceridnih sastojaka koji se stvaraju tijekom procesa autooksidacije ulja. Reverzija se usporava djelomičnom hidrogenacijom ulja ili dodatkom aditiva (Oštrid-Matijaševid, Turkulov, 1980).

2)Enzimski i mikrobiološki procesi

Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja biljnih ulja i masti mogu se podijeliti na β-ketooksidaciju i hidrolitičku razgradnju. Za ove procese kvarenja potrebna je prisutnost mikroorganizama, enzima te optimalni uvjeti kao što su odgovarajuća količina vode, optimalna temperatura i pH. Za sirovinu je karakteristično enzimsko kvarenje jer se disanjem sjemena oslobađa toplina što povećava temperaturu i aktivnost enzima. Mikrobiološko kvarenje je karakteristično za proizvode koji sadrže mast ili ulje.

β-ketooksidacija

Kod β-ketooksidacije mikroorganizmi (plijesni: *Aspergillus* i *Penicillium*; bakterije: *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*), u prisustvu kisika iz zraka, djeluju na zasićene masne kiseline i to metilensku skupinu u β-položaju prema karboksilnoj skupini. Posljedica ovakvog djelovanja mikroorganizama je stvaranje β-keto kiselina kao primarnih produkata i metil ketona kao sekundarnih produkata reakcije. Biljna ulja kod kojih je došlo do β-ketooksidacije imaju izrazito naglašen neugodan miris i okus poznat kao užeglost. Za ovu vrstu kvarenja masti i ulja karaktertistično je da prevladava u mastima u čijem su sastavu zastupljene zasićene masne kiseline srednjeg i kraćeg lanca. Djelovanjem nekih vrsta mikroorganizama moguće je stvaranje pigmenata (žuti, plavo-zeleni, crveni) koji dovode do obojenja masti.

Hidrolitička razgradnja (hidroliza masti)

Do hidrolize masti dolazi u prisustvu lipolitičkih enzima (lipaze) i vode. Ova vrsta kvarenja pojavljuje se u uljima i mastima, u sirovini te u proizvodima kao što su maslac, margarin, mesni i mliječni proizvodi. Povišena temperatura (>50°C) kao i niža temperatura (<10°C) znatno usporavaju hidrolitičke promjene. To je reakcija kod koje dolazi do oslobođenja masnih kiselina iz molekula triglicerida uslijed razgradnje esterske veze. Mjerilo stupnja nastalih nepoželjnih promjena u mastima i uljima je porast kiselosti, a odražava se povećanjem udjela slobodnih masnih kiselina (SMK).

2.5. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost masti i ulja može se definirati kao vrijeme za koje se masti i ulje mogu sačuvati od oksidacijskih promjena. Važniji čimbenici koji utječu na stabilnost ulja su: kvaliteta ulja, sastav ulja, vrsta ambalaže, uvjeti čuvanja, i dr. U ulja se često dodaju aditivi u malim količinama radi održavanja stabilnosti ulja. Za masti i ulja najznačajniji aditivi spadaju u skupinu antioksidanasa upravo zbog podloženosti masti i ulja oksidacijskim promjenama.

2.5.1. Antioksidansi

Antioksidansi su skupina različitih reducirajućih spojeva koji igraju važnu ulogu zaštite od štetnog djelovanja slobodnih radikala, produžuju stabilnost ulja i sprječavaju proces oksidacijskog kvarenja ulja. Dva su izvora antioksidanasa – kao prvo, naš vlastiti organizam je sposoban proizvesti antioksidanse, uz pomoć minerala i vitamina. Drugi, vanjski izvor

antioksidansa je hrana (Yanishlieva i Marinova, 2001). Budući da je autooksidacija autokatalitički proces važno je dodati antioksidans što je moguće prije u ulje nakon proizvodnje. S obzirom na koju od navedenih faza djeluju, antioksidansi se mogu podijeliti na primarne i sekundarne, također i prema tome da li su prirodni ili sintetski. Djelovanje nekog antioksidansa može se izraziti pomoću stabilizacijskog (zaštitnog) faktora (PF) koji pokazuje koliko se puta poveća održivost ulja dodatkom antioksidansa.

$$\text{Zaštitni faktor (PF)} = IP_X / IP_K$$

IP_X – indukcijski period uzorka ulja sa dodatkom antioksidansa (h)

IP_K – indukcijski period uzorka ulja bez dodanog antioksidansa (h)

Vrijeme indukcije, odnosno indukcijski period je broj sati koji je potreban da ulje dostigne peroksidni broj od 5 mmol O_2/kg (Yanishlieva i sur., 2001).

Mehanizam djelovanja

Antioksidansi sprječavaju oksidaciju ulja kroz dvije reakcije. Prva reakcija je inaktivacija slobodnih radikala gdje antioksidans daje vodik koji se veže na slobodni radikal peroksida (ROO•) ili radikal masne kiseline (R•). Druga reakcija je hvatanje slobodnih radikala gdje se slobodni radikal antioksidansa (A•) veže na slododni radikal (R• i ROO•). Antioksidansi vežu slobodne radikale i tako usporavaju proces autooksidacije ulja. Antioksidansi se moraju dodati ulju niskog peroksidnog broja (<1). Ukoliko se doda antioksidans u ulje u kojem je oksidacija već počela, neće doći do sprječavanja procesa oksidacije jer su već stvoreni hidroperoksidi koji djeluju kao katalizatori autooksidacije. Koliko će antioksidans dugo djelovati ovisi o vrsti antioksidansa, koncentraciji u kojoj je dodan, vrsti ulja i uvjetima čuvanja (Bandoniene i sur., 2000).

a) **Inaktivacija slobodnih radikala**

$$\mathbf{AH + ROO\bullet \rightarrow A\bullet + ROOH \ ili \ AH + R\bullet \rightarrow RH + A\bullet}$$

b) **Hvatanje slobodnih radikala**

$$\mathbf{A\bullet + ROO\bullet \rightarrow ROOA \ ili \ A\bullet + R\bullet \rightarrow RA}$$

AH = amini ili fenoli (antioksidans)

A = polinezasićeni spojevi kao što je β-karoten

Neki antioksidansi mogu spriječiti dva ili više niza ponavljanja propagacije jer produkti koji se prvi formiraju iz antioksidansa još uvijek imaju antioksidacijsku aktivnost (Gunstone, 2004).

Vrste antioksidansa

S obzirom na podrijetlo antioksidansi se mogu podijeliti na primarne i sekundarne, također i prema tome jesu li prirodni ili sintetski.

Prednost prirodnih antioksidansa, osim sa zdravstvenog stajališta, je u tome što su prirodni antioksidansi topljivi u vodi i što olakšava njihovu primjenu u prehrambenim proizvodima (Mandić, 2007). U primarne antioksidanse se ubrajaju: galati, hidrokvinoni, fenoli, BHA (butil hidroksianisol), BHT (butil hidroksitoluen), flavonoidi, tokoferoli, askorbati, ekstrakti začina i biljaka, antioksidansi nastali procesiranjem (Eskin i Przybylski, 2001). Sekundarni antioksidansi uklanjaju metalne ione (pretežno bakar i željezo). Metalni ioni potpomažu fazu indukcije u procesu autooksidacije. U sekundarne antioksidanse ubrajaju se fosforna kiselina, limunska kiselina, EDTA (etilendiamin tetra-octena kiselina) i određene amino kiseline. Oni se često koriste zajedno sa primarnim antioksidansima (Gunstone, 2004).

a) **Prirodni antioksidansi**

Od prirodnih antioksidanasa najpoznatiji su *tokoferoli*. Sprječavaju autooksidaciju ulja – vezanje kisika iz zraka na nezasićene veze u lancu masne kiseline. Količina tokoferola kod iste vrste ulja može imati znatna odstupanja, što najčešće ovisi o kakvoći sjemenke, načinu prerade i čuvanju ulja. Naime, tokoferoli lako oksidiraju i prelaze u tokokinone, pa je stoga značajno da se odgovarajućim tehnološkim postupcima onemoguće oksidacijski procesi. ***Vitamin E*** je u stvari kemijski spoj kojeg nazivamo α-tokoferol. U prirodi postoje osam tokoferola (alfa, beta, delta, epsilon, eta, gama i zeta), od svih navedenih najbolje vitaminsko djelovanje ima alfa tokoferol, znači da ima najveću nutritivnu i biološku vrijednost. Tokoferoli i tokotrienoli su najpoznatiji i najčešće korišteni prirodni antioksidansi koji su široko rasprostranjeni samo u biljnim proizvodima. Nalaze se u većim količinama u pšeničnim klicama, sojinom zrnu, biljnim uljima, oraščićima, šparogama, lisnatom povrću, špinatu, cjelovitim žitaricama i žumanjku jajeta. Većina biljnih ulja već sadrži tokoferole u količini od 200 do 800 ppm, te njihovo dodavanje u većoj količini zato pokazuje manji učinak (Gunstone, 2004). Tokoferoli i tokotrienoli se dijele na izomerne oblike α, β, γ i δ ovisno o njihovoj strukturi. Tokotrienoli u odnosu na tokoferole imaju jače antioksidacijsko djelovanje.

Antioksidacijska aktivnost tokoferola ovisi o temperaturi i to redosljedom δ- > γ- > β- > α-tokoferol (Shahidi i Zhong, 2005.).

Lecitinje prirodni fosfolipid (fosfatidilkolin). Ima veliku površinsku aktivnost, a komercijalno se proizvodi iz soje, žumanjka jajeta, suncokreta. Vrlo je higroskopan i osjetljiv na oksidacijska i hidrolitička kvarenja. Lecitin u kombinaciji s drugim antioksidansima djeluje kao sinergist. Najbolja kombinacija lecitina je sa askorbil palmitatom i tokoferolom (Rade i sur., 2001).

Vitamin C odnosno askorbinska kiselina djeluje kao sinergist sa tokoferolom te funkcionira i kao antioksidans kada se oksidacija odvija u lipidnoj domeni. Vitamin C je topljiv u vodi, ali se može koristiti kao askorbil palmitat u lipid topljivom obliku (Gunstone, 2004).

Ekstrakt ružmarina sadrži visok udio antioksidanasa i niski udio klorofila i esencijalnog ulja. Ružmarin je iz tog razloga odličan izvor antioksidanasa, posebice proizveden iz organskog uzgoja. Sadrži određene spojeve koji pokazuju snažnu antioksidacijsku aktivnost kao što je karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina (Gunstone, 2004). Pokazuje bolju antioksidacijsku aktivnost u odnosu na α-tokoferol, askorbil palmitat i limunsku kiselinu, a u kombinaciji sa limunskom kiselinom i naručito sa askorbil palmitatom pokazuje povećanje antioksidacijskog utjecaja.

Ekstrakt zelenog čaja– u zelenom čaju su prisutni polifenoli koji su građeni uglavnom od katehina koji ima antioksidacijska svojstva. Najvažniji katehini zelenog čaja su: (-)-epigalokatehin-3-galat (EGCG), (-)-epigalokatehin (EGC), (-)-epikatehin-3-galat (ECG), (-)-epikatehin (EC), (+)-galokatehin i (+)-katehin.

Na **Slici 5** prikazani su prirodni antioksidansi: ekstrakt zelenog čaja, nara i ružmarina.



Slika5 Prirodni antioksidansi

b) **Sintetski antioksidansi**

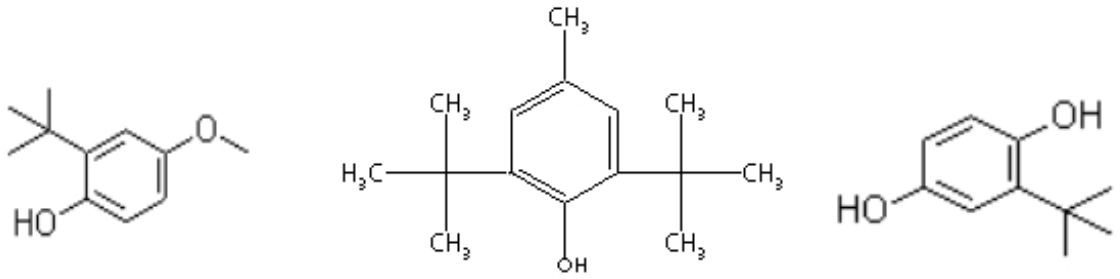
Sintetski antioksidansi su jeftiniji od prirodnih, lako su dostupni i primjenjivi ali prirodni antioksidansi imaju snažnije, efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje nego sintetski. Koriste se za stabilizaciju ulja, masti i hrane koja sadrži lipide. U Hrvatskoj je upotreba aditiva, antioksidanasa regulirana Pravilnikom o prehrambenim aditivima NN 81/2008. Umjetni antioksidansi fenolnog tipa su u para supstituciji (*p*-), koja se preferira zbog njihove manje toksičnosti, dok su prirodni fenolni sastojci uglavnom u orto supstituciji (*o*-). Sintetski fenolni antioksidansi su uvijek supstituirani s alkil skupinama kako bi poboljšali njihovu topljivost u mastima i uljima te reducirali njihovu toksičnost (Shahidi, 2005).

Butil hidroksitoluen (BHT-E321) – Inhibira oksidacijske promjene na mastima i uljima, uzrokovane djelovanjem kisika na lance masnih kiselina. Često se koristi u kombinaciji s galatima (E310, E311, E312), TBHQ (E319) i BHA (E320), jer se njihovi učinci međusobno pojačavaju. Proizvodi se kemijskom sintezom iz *p*-krezola i izobutilena uz sumpornu kiselinu kao katalizator. Usporava oksidaciju životinjskih masti. Nije topljiv u propilen glikolu koji se najčešće koristi kao otapalo za antioksidanse. Djeluje sinergistički sa BHA, ali ne i sa propil galatom, a može se koristiti do maksimalne granice 200 ppm.

Butil hidroksianisol (BHA-E320) – inhibira oksidacijske promjene na mastima i uljima, uzrokovane djelovanjem kisika na masne kiseline. Često se upotrebljava u kombinaciji s galatima (E310, E311, E312), TBHQ (E319) i BHT (E321), jer se njihovi učinci međusobno pojačavaju. Proizvodi se kemijskom sintezom iz *p*-metoksifenola i izobutilena. Dobre je topljivosti u mastima te stabilan u pečenim i prženim proizvodima. Pokazuje bolju učinkovitost u životinjskim mastima nego u biljnim uljima. Djeluje sinergistički na butiliranim hidroksitoluenom i propil galatom.

Propil galat (PG-E310) – je propilni ester galne kiseline koja je prirodni biljni fenolni spoj. Esteri galne kiseline najčešće se primjenjuju za stabilizaciju životinjskih i biljnih masti jer sprječavaju njihovu oksidaciju. Često se kombiniraju s TBHQ (E319), BHA (E320) i BHT (E321) jer se njihovi učinci međusobno pojačavaju. Manje je topljiv od BHA i BHT. Obično ne podnosi kuhanje jer se razgrađuje na 148°C. Ipak, učinkovit je kada se koristi sa BHA i može se koristiti do maksimalno 100 ppm.

Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ-E319) – proizvodi se kemijskom sintezom. Često se kombinira s BHA (E320). Učinkovito stabilizira nezasićena biljna ulja i mnoge masti životinjskog podrijetla. Najčešće se koristi za transport i skladištenje ulja, a tijekom dezodorizacije se kompletno uklanja. Vrlo je učinkovit u biljnim uljima, dobre je topljivosti i stabilan je na visokim temperaturama. **Slika 6** prikazuje strukture nekih sintetskih antioksidanasa.



Slika 6 Struktura sintetskih antioksidansa (butilirani hidroksianisol (BHA), butilirani hidroksitoluen (BHT) i di-t-butilhidrokinon (TBHQ)) (Gunstone, 2004).

2.5.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijske tvari koje nemaju antioksidacijsko djelovanje same, ali produžuju trajnost i djelotvornost primarnih antioksidanasa. Sinergizam je moguć kod tvari koje imaju različit mehanizam djelovanja i takav sustav ima znatno jače antioksidacijsko djelovanje nego što bi antioksidansi imali pojedinačno. Nazivamo ih još i sekundarnim antioksidansima jer ne prevode izravno slobodne radikale u stabilne molekule nego posredno usporavaju oksidaciju. Najčešće se dodaju na kraju procesa dezodorizacije. Sinergisti obuhvaćaju sulfite, askorbinsku kiselinu, polifosfate, limunsku kiselinu, vinsku kiselinu, lecitin, nitrate, aminokiseline, eritorbinsku kiselinu, selen, cink, flavonoide, te karotenoide (Eskin i Przybylski, 2001).

Mehanizam djelovanja sinergista:

a) Vežu tragove metala, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje,
b) Daju vodikov atom antioksidansu i tako regeneriraju i produžavaju vrijeme njegovog trajanja,
c) Sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida – sinergist se veže sa radikalom antioksidansa i tako zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Koprivnjak, 2006).

2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA

Za određivanje stupnja oksidacije masti i ulja potrebno je primjeniti više metoda koje zajedno daju vrijednost primarnih i sekundarnih produkata oksidacije.

Metode koje se primjenjuju dijele se na:

a) Organoleptičke (senzorske) metode

b) Fizikalne metode
c) Kemijske metode

a) Senzorske metode

Senzorsko ocjenjivanje stupnja oksidacije masti i ulja temelji se na određivanju pojave neprijatnog, užeglog mirisa i okusa koji su uzrokovani nastankom sekundarnih produkata oksidacije pri čemu ulju daju neugodan, užegnut okus i miris čak i u vrlo malim koncentracijama (oko 10^{-6} ppm). Organoleptičko ocjenjivanje biljnih ulja predstavlja važan pokazatelj oksidacijskog stanja ulja u svim laboratorijima gdje se provode analize ulja (Oštrid-Matijaševid i Turkulov, 1980).

b) Fizikalne metode

U **Tablici 7** prikazane su fizikalne metode i ispitivani parametar za procjenu stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja i masti.

Tablica 7 Fizikalne metode i ispitivani parametar za pocjenjivanje stupnja oksidacije masti i ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

Fizikalne metode	Ispitivani parametri
UV spektrofotometrija	Konjugirani dieni/trieni
IR spektrofotometrija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
NMR	Hidroperoksidi i alkoholi
Flourescencija	Karbonilni spojevi (malonaldehid) i keton
Plinska kromatografija	Hlapljivi spojevi
HPLC	Malonaldehid i sekundarni produkti
Indeks refrakcije	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Polarografija	Hidroperoksidi
Kulometrija	Hidroperoksidi
Kromatografija u koloni	Polimeri, polarni spojevi

c) Kemijske metode

Anisidinski broj (Abr)

Anisidinski broj biljnih ulja određuje se standardnom metodom (ISO 6885). Određivanje Abr temelji se na reakciji *p*-anisidina sa višim nezasićenim aldehidima (2,4-dienal i 2-enal) u kiselom mediju (octenoj kiselini), pri čemu nastaju Schiff-ove baze. Anisidinski broj pokazuje količinu sekundarnih produkata oksidacije (Rade i sur., 2001 ; Dimić i Turkulov, 2000). Određivanje anisidinskog broja se često koristi za ispitivanje kvalitete sirovih i jestivih ulja te omogućuje potpuniju procjenu kvalitete ulja (Shahidi, 2005). Ulje dobre kvalitete trebalo bi imati anisidinski broj manji od 10 (Dimić i Turkulov, 2000).

Tiobarbiturin broj (TB)

Tiobarbiturna kiselina reagira s malonaldehidom koji se formirao tijekom oksidacijskog cijepanja višestruko nezasićenih masnih kiselina i pri tome se stvara crvena boja, čiji se intenzitet očitava na 532 nm ili žuta boja čiji se intenzitet očitava na 450 nm. Na taj način se određuje tiobarbiturni broj (Rade i sur., 2001).

Peroksidni broj (Pbr)

Peroksidni broj označava razinu primarne oksidacije masnih kiselina i on pokazuje količinu hidroperoksida kao primarnih produkata autooksidacije masti i ulja, izražava se u mmol O_2/kg. Peroksidni broj je u uskoj vezi s načinom čuvanja ulja. Oksidacija masti i ulja je jedna od osnovnih reakcija koja utječe na njihovu zdravstvenu ispravnost jer su produkti reakcije oksidacije štetni po zdravlje potrošača. Peroksidi, kao glavni početni produkti autooksidacije, mogu se kvantitativno odrediti na osnovi sposobnosti da iz KJ u ledenoj octenoj kiselini oslobađaju jod. Peroksidni broj masti (ulja) mjerilo je sadržaja reaktivnog kisika u masti, a izražava se u milimolima peroksida ili milimolima kisika na 1kg masti ili ulja.

Peroksidi odnosno hidroperoksidi su primarni produkti oksidacije ulja. Peroksidnim brojem dobiva se uvid u sadržaj hidroperoksida (Gunstone, 2004). Osim jodometrijske metode za određivanje peroksidnog broja može se koristiti i kolorimetrijska metoda koja se temelji na oksidaciji željeza (II) u željezo (III) i mjerenjem intenziteta nastalog obojenja. Za biljna rafinirana ulja smatra se da su dobre kvalitete ako peroksidni broj ne prelazi 5 mmol O_2/kg dok je za hladno prešana i nerafinirana jestiva ulja dozvoljen peroksidni broj do 7 mmol O_2/kg (NN 41/12). Peroksidni broj rafiniranih ulja na kraju dezodorizacije treba biti 0 mmol O_2/kg kako bi se ulje moglo što duže čuvati i skladištiti (Gunstone, 2004).

Totox broj

Peroksidni broj (Pbr) u kombinaciji sa anisidinskim brojem (Abr) koristi se za određivanje ukupne oksidacijske vrijednosti (OV) biljnih ulja ili Totox broja (ISO 6885:2006). Rezultat Totox broja izračunava se prema izrazu:

$$\textbf{Totox broj} = 2\ \textbf{Pbr} + \textbf{Abr}$$

Totox broj ili oksidacijska vrijednost ulja smatra se vrlo korisnim pokazateljem kvalitete i oksidacijske stabilnosti ulja jer se preko anisidinskog broja dobije podatak o oksidacijskoj prošlosti ulja, a preko peroksidnog broja o trenutnom oksidacijskom stanju ulja. U **Tablici 8** prikazane su kemijske metode i ispitivani parametar za ocjenjivanje stupnja oksidacije ulja.

Tablica 8 Kemijske metode i ispitivani parametar za ocjenjivanje stupnja oksidacije ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000).

Kemijske metode	**Ispitivani parametar**
Peroksidni broj (Pbr)	**Peroksidi**
TBK test (broj)	**Malonaldehid**
Karbonilni broj	**Svi spojevi s karbonilnom grupom**
Anisidinski broj (Abr)	**Nehlapljivi karbonilni spojevi**
Kreis test	**Epoksialdehidi i acetali**
Oksidacijska vrijednost (OV) ili	**OV=2Pbr + Abr, ukupni sadržaj primarnih**
Totoxov broj	**i sekundarnih produkata oksidacije**

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA

Održivost ili oksidacijska stabilnost biljnih ulja može se definirati kao vrijeme za koje se ulja mogu sačuvati od autooksidacije. Metode za određivanje održivosti ulja temelje se na namjerno izazvanoj ubrzanoj oksidaciji ulja utjecajem temperature i zraka. Kao održivost ulja uzima se vrijeme (u satima) koje je potrebno da uzorak dostigne određenu vrijednost peroksidnog broja. U **Tablici 9** prikazane su analitičke metode za određivanje održivosti masti i ulja.

Tablica 9 Analitičke metode za određivanje održivosti ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

Analitička metoda	Ispitivani parametar
Oven test	**Peroksidi, promjene senzornih svojstava (miris i okus)**
AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test	**Peroksidi**
Rancimat test	**Niže molekularne kiseline, provodljivost**
Metoda apsorpcije kisika	**Apsorbirani kisik**
Test na bazi flourescentnog svjetla	**Peroksidi, senzorske promjene**

AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test

Swift test ili AOM test se provodi tako što se uzorci ulja zagrijavaju na 97,8°C te kroz njih prolazi struja zraka u Swift aparatu. Uzorci ulja se uzimaju u određenim vremenskim razmacima i određuje im se peroksidni broj. Održivost ulja se određuje do peroksidnog broja 5 mmol O_2/kg jer je to granica pri kojoj je rafinirano ulje još uvijek ispravno (Dimić i Turkulov, 2000).

Oven test (Schaal Oven test)

Oven test je analitička metoda kojom se ispituje održivost ulja. Uzorci ulja se zagrijavaju u termostatu (ili sušioniku) pri temperaturi od 60°C ili 63°C i pri tome se prati porast peroksidnog broja ili senzorske promjene u određenim vremenskim razmacima (jestiva ulja obično 4 dana). Rezultati Oven testa prikazuju se kao:

- Vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena držanja uzorka (u danima) pri temperaturi od 63°C (jestiva ulja obično četiri dana),
- Broj dana za koji se postiže određena, unaprijed utvrđena vrijednost peroksidnog broja,
- Vrijeme u danima za koje se pojavi užeglost i utvrdi senzorskim ispitivanjem (Dimić i Turkulov, 2000).

Rancimat test

Rancimat test je analitička metoda kojom se održivost ulja određuje primjenom Rancimat uređaja u kojem dolazi do ubrzane oksidacije ulja pri povišenoj konstantnoj temperaturi (100, 110, 120°C) uz konstantan dovod zraka. Hlapljivi spojevi koji nastaju oksidacijom ulja pri

povišenoj temperaturi, a to su uglavnom kratkolančane hlapljive organske kiseline, uvode se u deioniziranu vodu, mjeri se porast vodljivosti te se tako prati tijek oksidacije ulja. Vrijeme indukcije, odnosno indukcijski period koji se određuje na ovaj način, označava se kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka. Prisutnost tih hlapljivih kiselina određuje se konduktometrjski s automatskim registriranjem vodljivosti u funkciji vremena. Indukcijski period je početna faza autooksidacije ulja u kojoj je količina produkata tako mala da ne djeluje na organoleptička svojstva, niti na prehrambenu vrijednost ulja i on pokazuje otpornost ulja prema oksidaciji. Što je vrijeme indukcije dulje to znači da ulje ima bolju održivost ili oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986).

2.8. MIKROVALNO ZAGRIJAVANJE

Zagrijavanje i sušenje pomoću mikrovalova bitno je različito od konvencionalnih metoda zagrijavanja (kondukcija, konvekcija, radijacija). Dok konvencionalne metode ovise o polaganom kretanju topline od površine materijala do njegove unutrašnjosti, definiranom razlikom temperatura zagrijanog okolnog prostora i hladnog materijala, zagrijavanje mikrovalnom energijom je volumetrijsko, pri čemu elektromagnetsko polje zagrijava cijeli materijal istodobno. Do zagrijavanja dolazi gotovo trenutačno te može biti veoma brzo. Upravo taj način grijanja rezultira brojnim prednostima pred ostalim metodama.

Prednosti:

- Jednoliko zagrijavanje materijala (izbjeći veliki temperaturni gradijent)
- Veća brzina sušenja
- Bolja i brža kontrola zagrijavanja (trenutačno paljenje i gašenje grijanja te mogućnost promjene stupnja zagrijavanja kontroliranjem izlazne snage)
- Djelotvorna ušteda energije (energija reagira direktno s materijalom, ne troši se za zagrijavanje okolnog zraka uređaja, uređaj nije zagrijan pa se ne mora hladiti)
- Selektivno zagrijavanje (elektromagnetsko polje reagira s vlagom, a ne s materijalom, pa se direktno zagrijava i uklanja samo vlaga, dok se nosač i materijal zagrijavaju primarno kondukcijom, ne zagrijava se ništa drugo)
- Može se poboljšati kvaliteta produkta (kako se ne razvijaju visoke temperature površine materijala, pregrijavanje površine i oštećenja materijala su izbjegnute, pa je manje otpada)

- Rezultira željenim kemijskim i fizikalnim učincima, mnoge reakcije ubrzane unutarnjim zagrijavanjem.

Prijenos topline ovisi o stupnju pobuđenosti molekula u mediju i frekvenciji polja kojem je taj medij izložen.

Mikrovalno odnosno dielektrično zagrijavanje je pojam koji se koristi kada se primjenjuju relativno male frekvencije na materijal smješten između dviju elektroda kroz koje prolazi električna struja. Elektromagnetsko zračenje sastoji se od spektra valova, koji se mogu raščlaniti na pojedinačne spektre u ovisnosti o valnoj duljini i frekvenciji. Za primjenu u prehrambenoj industriji pod mikrovalovima podrazumijeva se dio spektra elektromagnetnog zračenja koji obuhvaća frekvencije od 433 do 22 120 MHz (Lovrić, 2003).

Kod obrade hrane mikrovalovima važnu ulogu imaju dielektrična svojstva materijala, a to su relativna dielektrična konstanta i relativni gubitak dielektričnosti. Relativna dielektrična konstanta je sposobnost materijala da zadržava (pohranjuje) energiju, a relativni gubitak dielektričnosti je sposobnost materijala da troši, tj. gubi energiju (Sander i Glasnovi, 2004).

Mikrovalovi su elektromagnetski valovi visoke frekvencije slični onima koje proizvode radio ili televizija. Voda, ulje i masnoće apsorbiraju mikrovalove. Oni daju energiju molekulama u ovim tvarima, uzrokujući trenje koje proizvodi toplinu. Količina generirane topline ovisi o brzini trenja. Za razliku od tradicionalnih metoda kuhanja kod kojih se toplina prenosi na hranu, kod kuhanja mikrovalovima se stvara u hrani i zatim širi prema van. Hrana u mikrovalnoj pećnici zagrijava se pomoću mikrovalova koji se usmjeravaju u namirnicu. Prilikom prolaza mikrovalova kroz namirnicu dolazi do usmjeravanja i trenja molekula vode koje se nalaze u namirnici. Trenje molekula vode uzrokuje zagrijavanje namirnice. Vrijeme kuhanja je kraće od klasičnog kuhanja jer mikrovalovi prodiru u namirnicu sa svih strana. Energija se iskorištava u cijelosti jer se toplina stvara u samoj namirnici. Mikrovalno zagrijavanje materijala zasniva se na njegovim dielektričnim svojstvima. Dielektrično zagrijavanje rezultira iz kretanja dipolarnih molekula i njihovog nastojanja da se orijentiraju prema brzo promjenjivom električnom polju što uzrokuje nastanak topline trenja. Mikrovalovi se apsorbiraju od strane dielektričnog materijala, pri čemu dio svoje kinetičke energije predaju materijalu. Ta energija se pretvara u toplinu i materijal se zagrijava. Ta svojstva imaju materijali koji sadrže elementarne električne dipole (molekule) koje izložene djelovanju elektromagnetskog polja polariziraju (Sander i Glasnovi, 2004). Mikrovalovi posjeduju manju moć prodiranja u materijal uz znatno veći intenzitet zagrijavanja (Lovrić, 2003)

2.8.1 Oksidacijska promjena u biljnim uljima tijekom mikrovalnog zagrijavanja

Tijekom mikrovalnog zagrijavanja u biljnim uljima nastaju slobodni radikali u većoj količini, a pri visokim temperaturama moguća je i izomerizacija te formiranje trans izomera (Albi i sur. 1997.). Mikrovalovi prodiru u dubinu materijala i dolazi do njegovog zagrijavanja. Jačina oksidacije ovisi o udjelu polinezasićenih masnih kiselina, a količina slobodnih masnih kiselina u ulju zagrijanom mikrovalovima je povećana (Sumnu, 2011). Smanjena je oksidacijska stabilnost ulja, a trigliceridi i digliceridi su skloni toplinskoj hidrolizi, osobito u prisutnosti vode. Mikrovalno zagrijavanje dovodi do povećane razgradnje nutritivnih spojeva kao što su vitamini, esencijalne masne kiseline i fenoli (Oomah i sur., 1998). Jan Dostalov i sur. (2005.) ispitivali su oksidacijsku stabilnost biljnih ulja i svinjske masti tijekom mikrovalnog zagrijavanja kod snage uređaja 500 W. Svinjska mast i biljna ulja su samo umjereno oksidirala tijekom kratkog mikrovalnog zagrijavanja (do 20 minuta), a intenzivnija oksidacija zapažena je nakon 40 minuta zagrijavanja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak istraživanja ovog diplomskog rada je ispitati utjecaj mikrovalnog zagrijavanja, dodatka antioksidanasa i načina skladištenja na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.). Ulje podlanka je zagrijavano u mikrovalnoj pećnici kod različite snage (180, 300, 450 W) uređaja u vremenu pet minuta. Također, uzorci su zagrijavani u mikrovalnoj pećnici kod konstantne snage 300 W u različitom vremenskom periodu. Ulje podlanka je skladišteno na svjetlu pri sobnoj temperaturi i u hladnjaku (4°C) tijekom 6 mjeseci uz dodatak prirodnih antioksidanasa. U svrhu ispitivanja utjecaja dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost korišteni su sljedeći antioksidansi: ekstrakt zelenog čaja (0,2%), ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS (0,2%), ekstrakt nara (0,2%) i propil galat (0,01%).

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

3.2.1.1. Ulje podlanka

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti utjecajem mikrovalnog zagrijavanja, dodatka antioksidanasa i načina skladištenja koristilo se hladno prešano ulja podlanka (*Camelina sativa* L.).

Na **Slici 7** prikazano je hladno prešano ulje podlanka proizvedeno na PTF u Osijeku u laboratoriju za tehnologiju ulja i masti primjenom kontinuirane pužne preše.



Slika 7 Hladno prešano ulje *Camelina sativa* L.

3.2.1.2. Antioksidansi

Kod ispitivanja oksidacijske stabilnosti (održivosti) svježe proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka s dodatkom pojedinačnog antioksidansa, korišteni su sljedeći antioksidansi:

- ekstrakt zelenog čaja (Naturex, Francuska);
- ekstrakt ružmarina Oxy´Less CS (Naturex, Francuska);
- ekstrakt nara (Naturex, Francuska);
- propil galat (PG).

Ekstrakt zelenog čaja

Ekstrakt zelenog čaja je proizveden iz lišća biljke *Camellia sinensis* L. To je prah, žute do smeđe boje, trpkog mirisa, sa maksimalnim udjelom vode do 8%.

Udio epigalokatehin galata (EGGG) je veći od 45%, udio ukupnih polifenola je veći od 98%, udio kofeina je manji od 0,5%, udio katehina veći je od 80%. U ispitivanju je upotrebljen u udjelu 0,2% računato na masu ulja.

Ekstrakt ružmarina (Oxy´Less CS)

Ekstrakt Oxy´Less CS proizveden je u firmi NATUREX u Francuskoj. To je ekstrakt dobiven od listova ružmarina (*Romarinus officinalis* L.). u praškastom je obliku, bež boje i topljiv je u vodi. Aktivne komponente uključuju fenolne kiseline, diterpene i flavonoide (Gunstone, 2003). Udio karnosolne kiseline je od 18 do 22%, zaštitni faktor (PF) je veći od 12%. Suha tvar ekstrakta je od 92 do 98%. U ispitivanju je upotrebljen u udjelu 0,2% računato na masu ulja.

Ekstrakt nara

Ekstrakt nara je prirodni ekstrakt dobiven iz voća nara (*Punica granatum* L.). po sastavu je maltodektrin. Praškaste je konzistencije i topljiv je u vodi. Sadrži više od 10% elagične kiseline, a udio suhog ekstrakta je veći od 95%. U ispitivanju je upotrebljen u udjelu 0,2% računato na masu ulja.

Propil galat

Propil galat je sintetski antioksidans E310, prah, sivo-bijele boje, bez mirisa. Točka tališta je 146 do 150°C, a preporučena količina doziranja je od 20 do 200 ppm. U ispitivanju smo ga upotrijebili u udjelu 0,01% računato na masu ulja.

3.2.2. Metode

3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje početnih kemijskih karakteristika (parametara kvalitete) ispitivanog biljnog ulja podlanka provedeno je primjenom standardnih metoda. (Pravilnik NN 41/2012.).

Peroksidni broj

Peroksidni broj (Pbr) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Određivanje peroksidnog broja je jedan od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije biljnih ulja. Peroksidni broj ispitivanog biljnog ulja podlanka određen je standardnom metodom (ISO 3960:1998). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O_2/kg). Vrijednost peroksidnog broja izračunava se prema jednadžbi:

$$Pbr = (V_1-V_0) \bullet 5 / m \quad (mmol\ O_2 / kg)$$

V_1 = volumen otopine natrij-tiosulfata, c ($Na_2S_2O_3$) = 0,01 mol/L utrošen za titraciju uzorka ulja (mL)
V_0 = volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL)
m = masa uzorka ulja (g)

Slobodne masne kiseline

Biljna ulja pokazuju određenu kiselost koja nastaje kao rezultat hidrolize triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima (lipaza), izražen je kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK). Nastale slobodne masne kiseline u biljnim uljima određene su standardnom metodom (ISO 660: 1996) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida c (NaOH) = 0,1 mol/L. Rezultat se izražava kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina izračunat kao oleinska kiselina prema jednadžbi:

$$SMK\ (\%\ oleinske\ kiseline) = V \bullet c \bullet M / 10 \bullet m$$

V = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL)
c = koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, c(NaOH) = 0,1 mol/L
M = molekulska masa oleinske kiseline, M = 282 g/mol
m = masa uzorka ulja za ispitivanje (g)

Anisidinski broj (Av)

Anisidinski broj omogućuje direktno određivanje sadržaja neisparljivih karbonilnih jedinica tj. sekundarnih produkata oksidacije, koji su prisutni u ulju, a nastali su razgradnjom primarnih produkata oksidacije (Dimić i Turkulov, 2000). U ovom istraživanju je za određivanje Av korištena standardna metoda ISO 6885 (2006). Uzorak ulja je otopljen u izooktanu uz dodatak *p* – anisidina i octene kiseline. Av je definiran kao povećanje vrijednosti apsorbancije otopine uzorka ulja (1 g) u 100 mL mješavine otapala i reagensa (*p* – anisidina), mjerenog na valnoj duljini 350 nm u kiveti od 10 mm. Uzorak je ostavljen stajati 10 minuta na tamnom mjestu, pri sobnoj temperaturi, nakon čega je mjereno povećanje apsorbancije na 350 nm u uređaju spektrofotometru. Nakon čega je Av izračunat prema formuli:

$$\text{Av} = 100 \times Q \times \frac{V}{m} \times \left[1{,}2 \times \left(A_1 - A_2 - A_0\right)\right]$$

gdje je:

Q - konstanta 0.01 (g/mL);

V – konstanta 25 mL;

m - masa uzorka u gramima;

A_0 - apsorbancija ne reaktivne test otopine;

A_1- apsorbancija reaktivne test otopine;

A_2- apsorbancija slijepe probe;

1,2 - faktor korekcije za razrjeđenje test otopine dodatkom 1 mL ledene octene kiseline.

Totox broj (Tv)

Tv ulja se određuje računski iz vrijednosti Pbr i Av. Način izračunavanja je naveden u standardnoj metodi ISO 6885 (2006). Računa se prema izrazu:

$$\text{Tv} = (2 \times \text{Pbr}) + \text{Av}$$

gdje je:

Pbr – peroksidni broj;

Av – anisidinski broj.

Određivanje udjela netopljivih nečistoća

Netopljive nečistoće (NN) u biljnom ulju su uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti ili mineralne tvari ili organske sastojci (dijelovi biljke uljarica). U ovom istraživanju je za određivanje NN korištena je standardna metoda ISO 663 (1992). Princip rada je taj da je najprije stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za filtriranje osušen je u sušioniku pri 103°C u tijekom od 30 minuta, zatim ohlađen u eksikatoru i izvagan. Nakon toga je u Erlenmayer tikvicu od 250mL s brušenim grlom i čepom izvagano 20 g uzorka ulja te dodano 100 mL

otapala (petroleter).Tikvica je začepljena i dobro promućkana te ostavljeno da stoji 20-30 minuta pri temperaturi 20°C. Potom je sastavljena aparatura za vakuum filtraciju te je uzorak filtriran (Slika 25), tako da je sadržaj Erlenmayer tikvice više puta ispiran manjom količinom otapala. Stakleni lijevak je potom osušen u sušioniku pri 103°C tijekom 1 sata te ohlađen u eksikatoru i izvagan. Udio netopljivih nečistoća izračunat je prema izrazu:

$$\text{Udio netopljivih nečistoća } = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100$$

gdje je:
m_0 - masa uzorka (g);
m_1 - masa osušenog filter lijevka (g);
m_2 - masa filter lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

Određivanje udjela vlage

Količina vlage odnosno vode je važan pokazatelj kvalitete sirovih ulja i rafiniranih biljnih ulja. Zbog prisutstva vlage u ulju, pri određenim uvjetima, može doći do hidrolitičkih promjena što rezultira povećanjem kiselosti ulja, tj. povećanjem udjela SMK, a time se pogoršava i kvaliteta dobivenog ulja. Pri ovom istraživanju korištena je standardna metoda ISO 662 (1992). Za ispitivanje je izvagano 5 g uzorka u prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu i izvaganu staklenu posudicu sa poklopcem. Posudica sa uzorkom stavljena je u sušionik na sušenje 2 h pri 103°C, te je ohlađena u eksikatoru na sobnu temperaturu i izvagana. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavljan je sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja nije bio manji od 0,002 g. Udio vlage u ulju je izračunat na jednak način kao i kod određivanja vlage u sjemenkama, tj. prema izrazu:

$$\% \text{ vlage} = [(m_1 - m_2)/(m_1 - m_0)] \times 100$$

gdje je:
m_0 – masa prazne posudice (g);
m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g);
m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g)

3.2.2.2. Određivanje karakteristika za identifikaciju ulja podlanka

a) Saponifikacijski broj

Saponifikacijski broj označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti.

Za ovo istraživanje korištena je standardna metoda AOAC 920.160 (1999). U tikvicu je odvagano 2 g ulja, dodano 25 mL 0,5 M kalij hidroksida (KOH), te stavljeno nekoliko staklenih kuglica i zagrijavano na vodenoj kupelji oko pola sata. Nakon završene saponifikacije u vruću otopinu je dodano nekoliko kapi 1%-tnog fenolftaleina i višak KOH titriran je 0,5 M klorovodikom(HCl) do nestanka crvene boje. Saponifikacijski broj se izračunava prema izrazu:

$$\text{Saponifikacijski broj} = (A\text{-}B) \bullet 28{,}1 / Ok$$

gdje je:

A - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za slijepu probu;

B - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za glavnu probu;

Ok= odmjerna količina uzorka (g);

(1 mL 0,5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH).

b) Jodni broj

Jodni broj je važna karakteristika ulja ili masti jer ukazuje na njihovu nezasićenost, tj. na prisustvo nezasićenih veza masnih kiselina u molekuli triglicerida. Jodni broj predstavlja količinu joda u gramima koji se veže na 100 g ulja ili masti (g/100g). Jod se veže na dvostruke veze masne kiseline te iz njegove vrijednosti dobivamo uvid u stupanj nezasićenosti ulja ili masti.

Za određivanje jodnog broja korištena je standardna metoda AOAC 920.185 (1999). U tikvicu je odvagano 0,2-0,4 g ulja i otopljeno u 10 mL kloroforma, zatim je dodano 25 mL jodnog monobromida, sve dobro promućkano te ostavljeno u tamnom prostoru 30 minuta. Nakon toga je dodano 15 mL kalij jodida (KI) te oko 150 mL prethodno prokuhane i ohlađene destilirane vode. Titracija je provedena sa 0,1 M natrij tiosulfatom. Zatim je dodano 1-2 mL otopine škroba i produžena je titracija do nastanka plave boje. Slijepa proba je provodena na isti način samo bez ulja. Jodni broj se izračunava prema izrazu:

$$\text{Jodni broj} = \frac{(a-b)\times 0{,}01269}{c} \times 100$$

gdje je:

a - mL 0,1 M otopine ($Na_2S_2O_3$) za titraciju slijepe probe;

b - mL 0,1 M otopine ($Na_2S_2O_3$) za titraciju uzorka;

c - masa ispitivanog uzorka (g)

3.2.2.3. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Priprema uzoraka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja

U čašice je izvagano po 50 g ulja, koje je zatim zagrijavano na magnetskoj mješalici dok se nije postigla temperatura od 70 °C. Nakon što je postignuta temperatura u ulje je dodana određena količina antioksidansa (0,2%) na masu ulja. Antioksidans je prethodno otopljen u par kapi vode. Ulje sa zadanom količinom antioksidansa zagrijavano je još 30 minuta na temperaturi u rasponu od 70°C do 80 °C uz neprestano miješanje. Nakon toga uzorak je ohlađen na sobnu temperaturu. Pripremljeni uzorci se stavljaju u petrijeve zdjelice promjera 9 cm, te se postavljaju u mikrovalnu pećnicu kod određene razine izlazne snage i vremena trajanja tretiranja. U ispitivanju korištena je mikrovalna pećnica firme Samsung Electronics, model MW73E, izlazne snage 100 W / 800 W. Kada se izvadi uzorak ulja iz pećnice izmjeri se temperatura tretiranog ulja, izdvoji se uzorak od 1 g ulja u tikvicu za određivanje peroksidnog broja kao pokazatelj stupnja oksidacije ulja. Temperatura tretiranog ulja se mjeri digitalnim termometrom Ama-digit, model AD13TH, područje mjerenja -35 do 300°C, firme Amarell Electronic, Njemačka.

Utjecaj jačine mikrovalnog zagrijavanja (snaga uređaja)

Ispitivano biljno ulje se zagrijava u mikrovalnoj pećnici kod različitih izlaznih snaga rada uređaja (180W, 300W, 450W) u vremenu trajanju 5 minuta. Za svaku korištenu sljedeću snagu rada pećnice uzima se drugi uzorak biljnog ulja.

Utjecaj vremena mikrovalnog zagrijavanja

Biljno ulje se zagrijava u mikrovalnoj pećnici kod snage 300W u različitim vremenima trajanja zagrijavanja (5, 10, 15, 20, 25 minuta). Uzorak ulja se nakon 5 minuta tretiranja kod ove snage izvadi iz pećnice, izmjeri temperatura i uzme uzorak za određivanja Pbr, ponovno se vraća u pećnicu te zagrijava narednih 5 minuta i tako do ukupnog vremena tretiranja 25 minuta. Dakle, oksidacijska stabilnost uzorka ulja prikazuje se kao vrijednost peroksidnog broja određivana svakih 5 minuta tijekom kontinuiranog zagrijavanja uzorka ulja u trajanju 25 minuta kod konstantne snage uređaja.

Utjecaj načina skladištenja ulja

Ispitivanje utjecaja načina skladištenja hladno prešanog ulja podlanka, sa i bez dodatka antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti provedeno je pri sobnoj temperaturi na svjetlu te u hladnjaku pri 4°C. Tijekom 6 mjeseci ovog ispitivanja svakih 30 dana uzimani su uzorci ulja za određivanje Pbr kao pokazatelja stupnja oksidacijskog kvarenja. Kod uzorka ulja podlanka bez dodanog antioksidansa skladištenog pri sobnoj temperaturi (na svjetlu) i u hladnjaku određivane su SMK, Av i Tv tijekom 6 mjeseci.

4. REZULTATI

Tablica 10. Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) i karakteristike za identifikaciju ulja (saponifikacijski broj i jodni broj)

UZORAK	Ulje podlanka
Pbr (mmol O_2/kg)	0,49
SMK (% oleinske kiseline)	1,88
Anisidinski broj (Abr)	0,032
% vode	0,04
% netopljive nečistoće	0,36
Totox broj (TB)	1,012
Jodni broj (g J_2/100 g)	140,83
Saponifikacijski broj (mgKOH/g)	193,09

SMK – slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline;

Pbr – peroksidni broj, mmol O_2/kg.

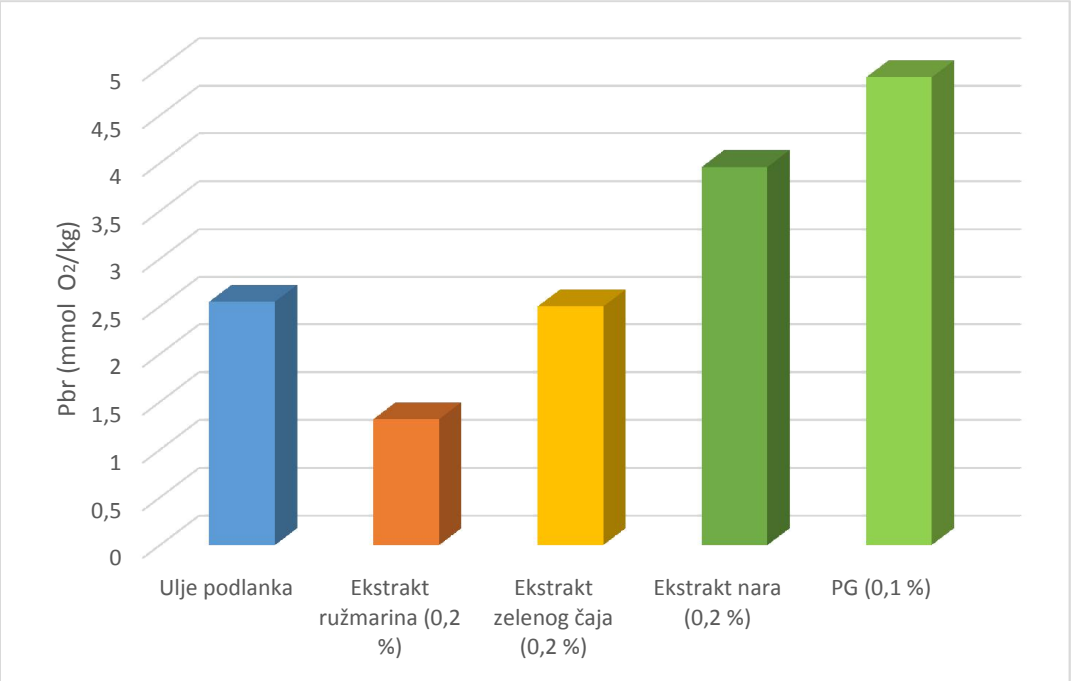
Tablica 11. Utjecaj vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) s i bez dodanog antioksidansa.

Uzorci	Udio antioksidansa (%)		Vrijeme mikrovalnog zagrijavanja (min)				
			5	10	15	20	25
Ulje podlanka		T (°C)	79	112	120	126	136
		Pbr (mmol O_2/kg)	**0,61**	**0,67**	**0,94**	**1,74**	**2,55**
Ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS	0,2%	T (°C)	80	111	121	128	137
		Pbr	**0,60**	**0,64**	**0,79**	**1,00**	**1,32**
Ekstrakt zelenog čaja	0,2%	T (°C)	80	117	123	129	137
		Pbr	**0,49**	**0,70**	**0,90**	**1,41**	**2,50**
Ekstrakt nara	0,2%	T (°C)	78	114	123	127	135
		Pbr	**0,61**	**0,74**	**0,95**	**2,55**	**3,96**
PG	0,01%	T (°C)	78	115	122	129	137
		Pbr	**1,21**	**1,61**	**2,03**	**2,47**	**4,90**

PG – propil galat

Pbr – peroksidni broj

Ulje podlanka prije zagrijavanja ima Pbr 0,49 (mmol O2/kg).



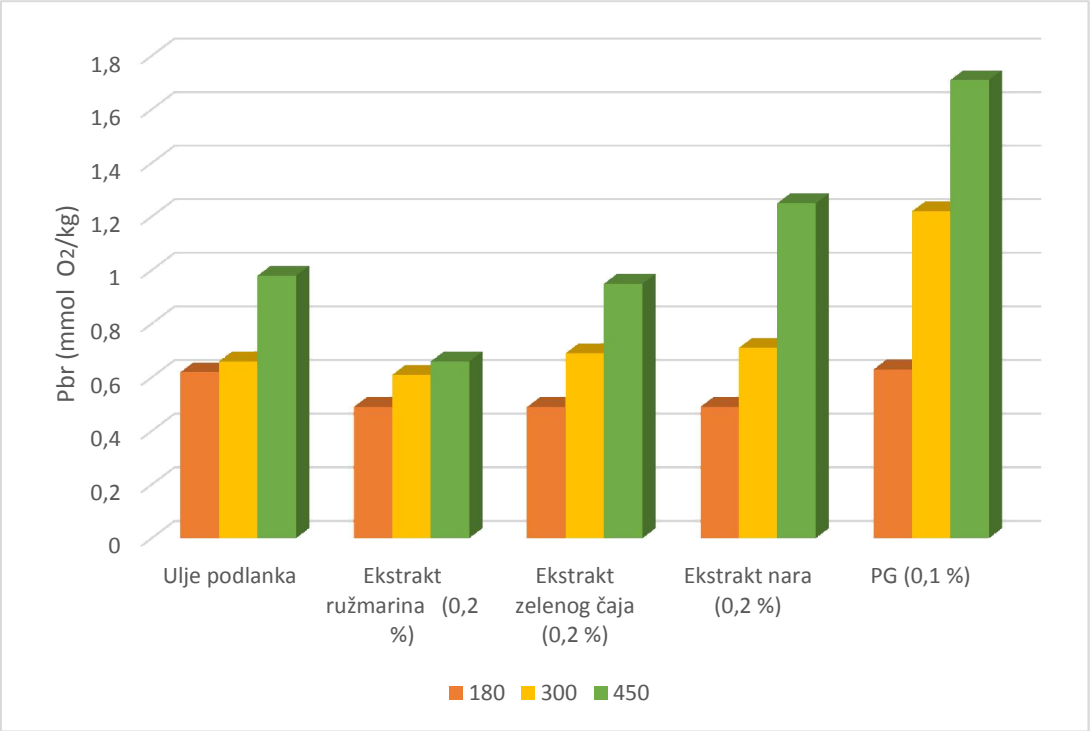
Slika 8. Utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa (0,2%) i sintetskog (0,01%) te mikrovalnog zagrijavanja kod snage 300 W, nakon 25 min tretiranja, na oksidacijsku stabilnost ulja podlanka.

Tablica 12. Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja, kod 5 min tretiranja, na oksidacijsku stabilnost ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) s i bez dodanog antioksidansa.

Uzorci	Udio antioksidansa (%)		Snaga mikrovalnog zagrijavanja (W)		
			180	300	450
Ulje podlanka		T (°C)	64	82	132
		Pbr (mmol O_2/kg)	**0,62**	**0,66**	**0,98**
Ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS	0,2%	T (°C)	62	81	137
		Pbr	**0,49**	**0,61**	**0,66**
Ekstrakt zelenog čaja	0,2%	T (°C)	64	81	131
		Pbr	**0,49**	**0,69**	**0,95**
Ekstrakt nara	0,2%	T (°C)	61	80	136
		Pbr	**0,49**	**0,71**	**1,25**
PG	0,01%	T (°C)	66	79	135
		Pbr	**0,63**	**1,22**	**1,71**

Pbr – peroksidni broj

Ulje podlanka prije zagrijavanja ima Pbr 0,49 (mmol O2/kg).



Slika 9. Utjecaj dodatka prirodnih antioksidansa (0,2%) i sintetskog (0,01%) te snage mikrovalnog zagrijavanja (180W, 300W, 450W), kod 5 min tretiranja, na oksidacijsku stabilnost ulja podlanka.

Tablica 13. Utjecaj načina skladištenja (svjetlo, sobna temperatura, hladnjak) i dodatka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.).

Uzorci		Vrijeme skladištenja (mjeseci)						
		0	1	2	3	4	5	6
Svjetlo (sobna temperatura)	Pbr	**0,50**	**3,52**	**7,35**	**8,00**	**10,38**	**15,00**	**18,93**
	SMK	1,0	1,08	1,07	1,19	1,22	1,24	1,30
	K	0,032	0,098	0,40	1,28	2,12	2,44	4,69
	Abr	1,032	7,14	16,40	17,28	22,88	32,44	42,55
	TB							
Hladnjak (4 °C)	Pbr	**0,50**	**1,73**	**2,50**	**2,56**	**2,98**	**3,18**	**3,35**
	SMK	1,0	1,02	1,02	1,06	1,15	1,18	1,20
	K	0,032	0,109	0,11	0,18	0,28	0,38	0,49
	Abr	1,032	3,57	5,11	5,30	6,24	6,74	7,19
	TB							
Svjetlo + OxyLess CS (0,2%)	Pbr	**0,50**	**2,81**	**4,00**	**4,25**	**5,56**	**8,08**	**9,00**
	SMK	1,0	1,05	1,06	1,13	1,19	1,20	1,24
Svjetlo + ekstrakt zelenog čaja (0,2%)	Pbr	**0,50**	**3,00**	**4,00**	**4,97**	**6,53**	**9,72**	**11,65**
	SMK	1,0	1,06	1,08	1,17	1,24	1,26	1,27
Svjetlo + ekstrakt nara (0,2%)	Pbr	**0,50**	**2,97**	**5,00**	**5,36**	**6,16**	**9,00**	**9,81**
	SMK	1,0	1,07	1,13	1,17	1,22	1,35	1,36

Pbr – peroksidni broj (mmol O_2/kg);

SMK – slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline;

Abr – anisidinski broj;

TB – totox broj (oksidacijska vrijednost ulja)

Oxy´Less CS – ekstrakt ružmarina

5. RASPRAVA

Rezultati ispitivanja osnovnih parametara kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) i karakteristika za identifikaciju ulja prikazani su u **Tablici 10**. Dobivene vrijednosti ispitivanih parametara kvalitete ulja (Pbr, SMK, % vode, % netopljivih nečistoća) pokazuju da je svježe proizvedeno ulje podlanka dobre kvalitete te udovoljavaju propisanim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/2012), osim udjela netopljivih nečistoća čija je vrijednost malo veća. Izračunate vrijednosti anisidinskog broja (Av) koji ukazuje na "oksidacijsku prošlost" ulja (predstavlja količinu nehlapljivih karbonilnih spojeva nastalih razgradnjom hidroperoksida) i Totox broja (Tv, predstavlja ukupnu oksidacijsku vrijednost ulja) ukazuju da je ovo ulje izuzetno dobre kvalitete. Prema literaturnim navodima smatra se da je ulje dobre kvalitete ako mu je vrijednost Av niža od 2, a Tv vrijednost niža od 4 (Frankel, 2005.). Na proizvedenom hladno prešanom ulju podlanka ispitivane su kemijske karakteristike potrebne za njegovu identifikaciju: jodni broj (IV) i saponifikacijski broj (SV). Izračunata vrijednost za IV je 140,83 g I_2/100 g ulja, a vrijednost SV izračunata je i iznosi 193,09 mg KOH/g ulja. Vrlo slične vrijednosti navedenih parametara dobili su u svojim istraživanjima Abramović i Abram (2005.). Gledajući na dobivene vrijednosti IV i SV, ulje podlanka je po sastavu slično makovom ulju jer se vrijednosti IV i SV kreću u rasponu jednakom kao i makovo ulje.

Rezultati ispitivanja utjecaja vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) s i bez dodanog antioksidansa prikazani su u **Tablici 11**. Tijekom mikrovalnog zagrijavanja proizvedenog ulja (bez dodatka antioksidansa - kontrolni uzorak) u vremenu 5, 10, 15, 20 i 25 min, kod snage uređaja 300 W, postepeno dolazi do porasta temperature zagrijavanja ulja i porasta vrijednosti peroksidnog broja (Pbr). Početna vrijednost Pbr u svježe proizvedenom ulju podlanka iznosila je 0,49 (mmol O_2/kg), a nakon 25 min zagrijavanja postignuta je vrijednost 2,55 (mmol O_2/kg). Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa (ekstrakta ružmarina OxyLess CS, ekstrakta zelenog čaja, ekstrakta nara) udjela 0,2% u svježe proizvedeno ulje podlanka došlo je do njegove zaštite od oksidacijskog kvarenja. Antioksidansi ekstrakt ružmarina i ekstrakt zelenog čaja, korišteni u ispitivanom udjelu, usporili su proces oksidacije ulja podlanka te je nakon 25 min mikrovalnog zagrijavanja dobivena niža vrijednost Pbr u odnosu na ulje podlanka bez dodanom antioksidansa (kontrolni uzorak). Dodatak ekstrakta ružmarina OxyLess CS (0,2%) značajno povečava stabilnost tj. otpornost ulja podlanka prema oksidacijskom kvarenju, nakon 25 min mikrovalnog zagrijavanja vrijednost Pbr je 1,32 (mmol O_2/kg). Ekstrakt zelenog čaja (0,2%) malo štiti ovo ulje od oksidacijskog kvarenja, nakon 25 min tretiranja mikrovalovima Pbr je 2,50 (mmol O_2/kg). Dodatkom ekstrakta nara (0,2%) u ulje podlanka ne postiže se zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja, nakon 25 min zagrijavanja Pbr je 3,96

(mmol O_2/kg) što je veća vrijednost u odnosu na ovo ulje bez dodatka antioksidansa. Također, primjenom sintetskog antioksidansa propil galata (PG) udjela 0,01% nije se postigla zaštita hladno prešanog ulja podlanka od oksidacije te je nakon 25 min tretiranja mikrovalovima, kod 300W, dobiven Pbr 4,90 (mmol O_2/kg).

Na **Slici 8** također je prikazan utjecaj dodatka pojedinog ispitivanog prirodnog i sintetskog antioksidansa na promjenu stabilnosti tj. održivosti ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) nakon 25 min mikrovalnog zagrijavanja kod konstantne snage uređaja 300 W. Vidljivo je da ekstrakt ružmarina OxyLess CS (0,2%) značajno utječe na porast stabilnosti (održivosti) ulja podlanka tijekom mikrovalnog zagrijavanja u odnosu na pojedinačnu primjenu ispitivanih antioksidanasa.

U **Tablici 12** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja snage mikrovalnog zagrijavanja (180, 300, 450 W), kod 5 min mikrovalnog tretiranja, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka s i bez dodanog prirodnog i sintetskog antioksidansa. Porastom ispitivane snage mikrovalnog zagrijavanja ovog ulja dolazi do porasta temperature ulja i peroksidnog broja (Pbr). Zagrijavanjem čistog ulja podlanka (kontrolni uzorak), kod snage 450 W, nakon 5 minuta tretiranja mikrovalovima dobivena je vrijednost Pbr 0,98 (mmolO_2/kg). Dodatkom pojedinačnog prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina OxyLess CS i ekstrakta zelenog čaja (0,2%), zapaženo je da povečavaju oksidacijsku stabilnost ulja tijekom mikrovalnog zagrijavanja kod porasta snage uređaja. Veća efikasnost zaštite ovog ulja od oksidacijskog kvarenja tijekom mikrovalnog zagrijavanja, kod navedenih uvjeta (zagrijavanje pri 450 W u trajanju 5 min.), postignuta je primjenom ekstrakta ružmarina (0,2%) pri čemu je vrijednost Pbr 0,66 (mmolO_2/kg). Također, utvrđeno je da se zagrijavanjem ulja podlanka s dodatkom ekstrakt nara i propil galata, kod snage uređaja 450 W u trajanju 5 min, ne postiže veća stabilnost ulja u odnosu na kontrolni uzorak.

Na **Slici 9** vidljiva je usporedba efikasnosti zaštite ulja podlanka od oksidacijskog kvarenja dodatkom ispitivanog antioksidansa tijekom povećanja snage uređaja mikrovalne pećnice. Porastom snage uređaja sa 180 W na 300 W i 450 W mikrovalnim zagrijavanjem ovog ulja dolazi do porasta vrijednosti Pbr. Uzorak ulja s dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy Less CS (0,2%) pokazuje značajnu otpornost prema oksidacijskom kvarenju kod navedenih uvjeta zagrijavanja mikrovalovima u odnosu na primjenu drugih ispitivanih antioksidanasa.

U **Tablici 13** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja načina skladištenja na svjetlu i sobnoj temperaturi, te u hladnjaku pri 4°C tijekom 6 mjeseci i dodatka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.). Dobiveni rezultati skladištenja uzoraka ulja podlanka na svjetlu i pri sobnoj temperaturi pokazuju da tijekom 6 mjeseci postepeno dolazi do porasta vrijednosti Pbr s

vremenom skladištenja. Kontrolni uzorak (ulje bez dodanog antioksidansa) nakon 6 mjeseci skladištenja ima Pbr 18,93 (mmolO_2/kg). Vidljivo je da ulje već nakon 2 mjeseca skladištenja postiže graničnu vrijednost Pbr prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/2012). Dodatkom ispitivanih antioksidanasa postiže se veća održivost ulja podlanka prema oksidacijskom kvarenju. Primjenom ekstrakta ružmarina OxyLess CS (0,2%) najbolje se produžuje održivost ili stabilnost ulja podlanka, nakon 6 mjeseci skladištenja dobiven je Pbr 9,00 (mmolO_2/kg). Vidljivo je da ovo ulje u 5 mjesecu skladištenja postiže Pbr u granici dopuštenoj prema Pravilniku. Dodatkom ekstrakta nara postignuta je veća efikasnost zaštite ulja podlanka od oksidacije tijekom 6 mjeseci skladištenja Pbr je 9,81 (mmolO_2/kg) u odnosu na primjenu ekstrakta zelenog čaja 11,65 (mmolO_2/kg). Također, zapaženo je da se tijekom 6 mjeseci skladištenja na sobnoj temperaturi i na svjetlu postepeno povečava i udio slobodnih masnih kiselina (SMK) u ulju podlanka, vrijednost se kretala od 1,0% do 1,36%.

Skladištenjem ulja podlanka bez dodanog antioksidansa tijekom 6 mjeseci u hladnjaku (4°C) došlo je do znatnog usporavanja oksidacijskog kvarenja, dobivena vrijednost Pbr nakon 6 mjeseci je 3,35 (mmol O_2/kg). Također, smanjena je vrijednost SMK i Abr u odnosu na skladištenje ovog ulja na svjetlu i pri sobnoj temperaturi.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Proizvedeno hladno prešano ulje podlanka (*Camelina sativa* L.) pokazalo je visoku kvalitetu jer sadrži niske vrijednosti peroksidnog broja i slobodne masne kiseline te mali udio vlage, a netopljivih nečistoća je malo više od propisane vrijednosti prema Pravilniku.

2. Dobivene vrijednosti jodnog i saponifikacijskog broja potvrđuju identifikaciju ulja podlanka.

3. Procesni parametri mikrovalnog zagrijavanja (snaga uređaja i vrijeme tretiranja) utjecale su na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka.

5. Porastom vremena tretiranja i snage mikrovalnog zagrijavanja povečavao se peroksidni broj ulja podlanka, znaći smanjivala se stabilnost ulja prema oksidacijskom kvarenju.

6. Dodatkom prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina OxyLess CS i ekstrakta zelenog čaja udjela 0,2% u hladno prešano ulje podlanka došlo je do zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja tijekom mikrovalnog zagrijavanja u odnosu na primjenu ekstrakta nara i propil galata.

7. Značajna efikasnost zaštite ulja podlanka od oksidacijskog kvarenja postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina OxyLess CS.

8. Dodatak sintetskog antioksidansa propil galata (0,01%) i ekstrakta nara (0,2%) u ulje podlanka rezultirao je smanjenjem stabilnosti ulja tijekom mikrovalnog zagrijavanja.

9. Skladištenjem proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka na svjetlu i pri sobnoj temperaturi tijekom 6 mjeseci postepeno je dolazilo do porasta vrijednosti Pbr.

10. Dodatkom ispitivanih antioksidanasa postiže se veća održivost ulja podlanka prema oksidacijskom kvarenju tijekom 6 mjeseci skladištenja.

11. Primjenom ekstrakta ružmarina OxyLess CS (0,2%) najbolje se produžuje održivost ili stabilnost ulja podlanka, nakon 6 mjeseci skladištenja dobiven je niži Pbr.

12. Dodatkom ekstrakta nara (0,2%) postignuta je veća efikasnost zaštite ulja podlanka od oksidacije tijekom 6 mjeseci skladištenja u odnosu na primjenu ekstrakta zelenog čaja (0,2%).

13. Skladištenjem ulja podlanka bez dodanog antioksidansa tijekom 6 mjeseci u hladnjaku (4° C) došlo je do znatnog usporavanja oksidacijskog kvarenja.

14. Također je skladištenjem u hladnjaku smanjena vrijednost SMK i Abr u odnosu na skladištenje ovog ulja na svjetlu i pri sobnoj temperaturi.

7. LITERATURA

Abramović, H., Abram, H. Effect of added rosemary extract on oxidative stability of Camelina sativa oil. Acta agriculturae Slovenica 87 (2): 255-261, 2006.

Abramovič H, Abram V: Physico-chemical properties, composition andoxidative stability of Camelina sativa oil. Food Technology and Biotechnology, 43: 63–70, 2005.

Ahn JH, Kim YP, Seo EM, Choi YK, Kim HS: Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil.Journal of Food Engineering,84: 327-334, 2008.

Albi, T., Lanzon, A., Guinda, A., Leon, M., Perez-Camino, M.C. Microwave and conventional heating effects on thermoxidative degradation of edible fats. Journal of Agricultural Food Chemistry. v.45, n.10, p.3795-3798, 1997.

Andrikopoulos, N.K., Salta, F.N., Mylona, A., Chiou, A., Boskou, G. Oxidative stability of edible vegetable oils enriched in polyphenols with olive leaf extract. Food Science and Technology International 13 (6): 413-421, 2007.

Anjum F. Anwar F, Jamil A, Iqbal M: Microwave roasting effects on the physico-chemical composition and oxidative stability of sunflower seed oil. Journal of the American Oil Chemist´ Society. 83: 777-784, 2006.

AOAC: Official Methods of Analysis, seventeenth ed. Association of OfficialAnalytical Chemists, Washington, USA, 2000.

AOAC: Official Methods of Analysis, sixteenth ed. AOAC International,Gaithersburg, 1999.

Bailey KC: The Retardation of Chemical Ractions. Edward Arnold Co., str. 111-179, London, 1936.

Bandoniene D, Pukalskas A, Venskutonis P, Gruzdiene PR: Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. Food Research International, 33: 785-791, 2000.

Barringer, S.A.,: Experimental and predictive heating rates of microwave food systems. Dissertation Abstracts International B, 55: 4188, 1995.

Becker EM, Nissen LR, Skibsted LH: Antioxidant evaluation protocols: Food quality of helth effects. European Food Reasrch & Technology,219: 561-571, 2004.

Berra D, Lahiri D, Nag A: Studies on a natural antioxidant for stabilisation of edible oil and comparasion with synthetic antioxidants. Journal of Food Engineering, 74: 542- 545, 2006.

Besten V: Utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog suncokretovog ulja. Diplomski rad. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2013.

Biswas, A., Adhvaryu, A., Stevenson, D.G., Sharma, B.K., Willet, J.L., Erhan, S.Z.,: Microwave irradiation effects on the structure, viscosity, thermal properties and lubricity of soybean oil. Industrial Crops and Products 25: 1-7, 2007.

Bockisch, M:Fats and oils handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

Briante, R., Patumi, M., Terenziani, S., Bismuto, E., Febbraio, F., Nucci, R. Olea europaea L. Leaf extract and derivatives: Antioxidant properties. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50 (17): 4934-4940, 2002.

Broadbent, C.J., Pike, O.A. Oil stability indeks correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. Journal of the American Oil Chemists Society 80: 59-63, 2003.

Budin JT, William Breene M, Putnam DH: Some Compositional properties of Camelina (Camelina sativa L.Crantz) seeds and oils. Journal ofthe American Oil Chemists' Society, 72: 309-315, 1995.

Caggiula, AW., Mustad, VA.: Effect of dietary fat and fatty acids on coronary artery disease risk and total and lipoprotein cholesterol concentrations. Epidemiologic studies, Am.J.Clin.Natur.,65 (suppl), 1597S-1610S, 1997

Chiavaro, E., Rodriguez-Estrada, M.T., Vittadini, E., Pellegrini, N.,: Microwave heating of different vegetable oils: Relation between chemical and thermal parameters. LWT-Food Science and Technology 43: 1104-1112, 2010.

Crapiste GH, Brevedan MIV, Carelli AA: Oxidation of Sunflower Oil during Storage. Journal ofthe American Oil Chemists' Society, 76: 1437-1443, 1999.

Čorbo S: Tehnologija ulja i masti. Univerzitetski udžbenik. Sarajevo, str. 36, 2008.

Deuel, H.J., jun. The Lipids, vol. 1. New York: Interscience Publishers Inc, 1951.

Dimić, E.: Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.

Dimić, E., Turkulov, J.: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Novi Sad, 2000.

Dimić E, Radoičić J, Lazić V, Vukša V: Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – Problemi i perspektive. Tematski zbornik, Novi Sad, 60-62, 2002.

Dostalov J., Hanzlik P., Reblova Z., & Pokorny J.: Oxidative changes of vegetable oils during microwave heating. Czech Journal of Food Science, 23, 230-239, 2005.

Eidhin DN, Burke J, O'Beirne D: Oxidative Stability of ω3 –rich camelina oil and camelina oil-based spread compared with plant and fish oils and sunflower spread. Journal of Food Science,68: 345-353, 2003.

Emanuel NM, Lyaskovskaj I: The inchibition of Fat oxidation Process. Press Pergamon, New York , 90-95, 1967.

Eskin, N.A.M., Przybylski, R. Antioxidants and shelf life of foods. In Eskin N.A.M, Robinson D.S.: Food Shelf Life Stability. CRS press, NY, Washington, 2001.

Erkan N, Ayranci G, Ayranci E: Antioxidant activities of rosemary (Rosmarinus Officinalis L.) extract blackseed (Nigella sativa L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. Food Chemistry, 110: 76-82, 2009..

Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., Sarabi, M.: Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology* 110 (6): 587-592, 2008.

Frankel EN: Lipid Oxidation. Second ed. The Oily Press Bridgwater, UK, 2005.

Gray JI: Measurement of Lipid Oxidation: A Review.Journal ofthe American Oil Chemists' Society,55: 539-546, 1978.

Grompone MA: Sunflower oil. U Bailey`s Industrial Oil and Fat Products (6an edition). Fereidon Shahidi, Canada, 2005.

Gunstone FD: Oils and fats in the Food Industry. Dundee, UK, str. 23, 2008.

Gunstone FD: The Chemistry of Oils and Fats. Blackwell Publishing, UK, str. 55, 2004.

Hassanein, M.M., El-Shami, S.M., El-Mallah, M.H.,: Changes occurring in vegetable oils composition due to microwave heating. Grasas y Aceites 54: 343-349, 2003.

Huang, CJ., Lee, HJ., Hau, LB.; Chung- Kuo Nung Yeh Hua Hsueh Hui Chih., 28, 175, 1990.

Imbrea F, Jurcoane S, Halmajan HV, Duda M, Botos L: Camelina sativa: a new source of vegetal oils. Romanian Biotehnological Letters, 16: 6263–6270, 2011.

ISO 663: Animal and vegetable fats and oils – determination of insolubleimpurities content, 1992.

ISO 6885: Animal and vegetable fats and oils – determination of anisidinevalue, 2006.

ISO 3960: Animal and vegetable fats and oils – determination of peroxidevalue, 1998.

Jovičić D, Marjanović-Jeromela A, Vujaković M, Marinković R, Sakač Z, Nikolić Z, Milošević B: Uticaj različitih doza NPK đubriva na kvalitet semena uljane repice. Semenarstvo. 48:125-130, 2011.

Karlson P: Biokemija. Školska knjiga, Zagreb, str. 206, 1993.

Kartika A, Pontalier P.Y, Rigal L: Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step. Industrial Cropsand Products, 72: 297-304, 2010.

Kiš D, Jurić T, Guberac V, Voća N, Rozman V, Plašćak I: Fizikalna svojstva sjemena nekih hibrida uljane repice. Sjemenarstvo. 25:1, 2008.

Koprivnjak O: Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola. MIH doo, Poreč, str. 43, 2006.

Labuza TP, Dugan LR: Kinetics of Lipid Oxidation in Foods.Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 3: 355-405, 1971.

Landeka I, Teparić R, Perica T, Đikić D, Rogić D: Effects of Dietary Lipids on Lipoprotein Profile. Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition 5(3-4):114-126, 210.

Laubli MW, Bruttal PA: Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS cd 12-57) and the Rancimat Method. Journal ofthe American Oil Chemists' Society, 11: 63-69, 1986.

Lelas V: Procesi pripreme hrane. Tehnička knjiga, Zagreb, str.45, 2008.

Lovrić T.: Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva. Hinus Zagreb, 2003.

Mandić ML: Znanost o prehrani. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, str. 23, 2007.

Marcone M: Analytical Techniques in Food Biochemistry. In Food Biochemistry and Food Processing. Blackwell Publishing, USA, str. 25, 2006.

Martin-Polvillo, M., Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of the American Oil Chemists Society* 81: 577-583, 2004.

Martinez M, Penci C, Marin A, Ribotta P: Screw press extraction of almond: Oil recovery andoxidative stability. Journal of Food Engineering,72: 40-45, 2013.

Min DB, Smouse TH: Flavor Chemistry Of Food and Oils. Journal ofthe American OilChemists' Society,3: 58-72, 1985.

Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima. Narodne novine 41/2012, 2012.

Moslavac T: Tehnologija ulja i masti. Interna skripta. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2013.

Moure A, Cruz JM, Franco D, Domunguez JM, Sineiro J, Parajo JC: Natural antioxidans from residual sources. Food Chemistry,72:145-171, 2001.

Oomah, B.D., Liang., Godfrey D. & Mazza G.: Microwave heating of grapeseed: effect on oil quality. *Journalof Agricultural and Food Chemistry,* 46, 4017-4021, 1998.

Oštrić-Matijašević B , Vidmar-Andrejašić L: Autooksidacija lipida. Savjetovanje tehnologijeindustrije ulja, Beograd, str. 25, 1989.

Oštrić-Matijašević B, Turkulov J, Karlović D, Radenković V: Feete, Seife, Anstrichmittel.European Journal of Lipid Science and Tehnology, 84: 101, 1982.

Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti. Tehnološki fakultet, Novi sad, str. 72, 1980.

Pašić M: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom tert-butilhidrokinona i prirodnih antioksidansa. Specijalistički rad. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2010.

Paterson HBW: Handling and storage of oilseeds, fats and meal.Food Chemistry, 52: 249-253, 1989.

Petrik J: Polifenoli-Antioksidansi. Zavod za medicinsku biokemiju i hepatologiju. Zagreb, 2009.

Pilgeram AL, Sands DC, Boss D, Dale N, Wichman D, Lamb P, Lu C, Barrows R, Kirkpatrick M, Thompson B, Johnson DL: Camelina sativa, A Montana Omega-3 and Fuel Crop. [online]<https://www.hort.purdue.edu/newcrop/ncnu07/pdfs/pilgeram129-131.pdf>2007, Pristupljeno 10. ožujka 2014.

Pokorny J, Yanishlieva N, Gordon M: Antooxidant in Food. Woodhed Publishing,USA, str.103, 2001.

Przybylski, R., Malcolmson, L.J., Eskin, N.A.M., Durance-Tod, S., Mickle, J., Carr, R.: Stability of Low Linolenic Acid Canola Oil to Accelerated Storage at 60°C. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie 26 (3): 205-209, 1993.

Rac M: Ulja i masti. Privredni pregled, Beograd, str. 72, 1964.

Rade D, Mokrovčak Ž, Štrucelj D: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida. Durieux, Zagreb, str. 63, 2001.

Rovellini, P., Cortesi, N., Fedeli, E.,: Ossidazioni dei lipidi. Nota 1. Rivista Italiana delle Sostanze Grasse 74, 181-189, 1997.

Richhmeimer SL, Bernart MW, King GA, Kent MC, Bailey DT: Antioxidant Activity of Lipid-Soluble Phenolic Diterpenes from Rosemary. Journal ofthe American OilChemists' Society,73: 507-514, 1996.

Shahidi F, Zhong Y: Antioksidants: Regulatory status. Bailey´s Industrial Oil and Fats Products. Newfoundland, Canada, str. 152, 2005.

Shahidi F: Natural antioxidants: an overview. In: Natural Antioxidants. Chemistry, Health Effects, and Applications.AOCS Press, Champaign, Illinois,str. 1-11, 1997.

Simopoulos, AP: The Importance of the Omega-6/Omega-3 Fatty Acid Ratio in Cardiovascular Disease and Other Chronic Diseases. Experimental Biology and Medicine, 233:674-688, 2008.

Subhashinee Wijerante SK, Amarowicz R, Shahidi F: Antioxidant Activity of Almonds and Their By-products in Food Model Systems.Journal ofthe American OilChemists' Society, 83:223-230, 2006.

Suja, K.P., Abraham, J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, A., Arumughan, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. Food Chemistry 84: 393-400, 2004.

Sumnu, G. A review on microwave baking of foods. Int. J. Food Sci. Technol., 36: 117-127, 2011.

Swern D: Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, str. 53, 1972.

Szterk A, Roszko M, Sosinska E, Derewiaka D, Lewicki PP: Chemical Composition and Oxidative Stability of Selected Plant Oils.Journal of theAmerican Oil Chemists' Society,87:637-645, 2010.

Škevin D: Utjecaj prirodnih antioksidanasa na održivost i svojstva djevičanskog maslinovog ulja sorte oblica i buharica. Doktorski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet. Zagreb, 2003.

Škrtić Z, Kralik G, Gajčević Z: Obogaćivanje jaja s PUFA n-3. Krmiva. 48: 95-103, 2006.

Teh SS, Birch J: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressedhemp, flax and canola seed oils. Journal of Food Composition and Analysis, 30: 26–31, 2013.

Topallar H, Bayrak Y, Iscan M: A Kinetic study on the autooxidation of sunflowerseed oil. Journal of theAmerican Oil Chemists' Society, 74: 1323-1327, 1997.

Trajković J, Baras J, Mirić M, Šiler S: Analiza životnih namirnica. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 51, 1983.

Tyagi VK, Vasishtha AK: Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying.Journal of theAmerican Oil Chemists' Society, 73: 499-506, 1996.

Vidyasagar, K., Arya, S.S., Premevalli, K.S., Parihar, D.B., Nath, H.: J. Food Sci. Technol., 11, 73, 1974.

Volmut K: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom propil galata i ekstrakta ružmarina. Specijalistički rad. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2010.

Vrbaški Ž: Odabrana poglavlja tehnologije ulja i masti. Viša tehnološka škola, Zrenjanin, str. 24, 1972.

Wang M: Lipids. Fats and oils,7: 12-24, 2002.

Warner K: Effects of the flavor and oxidative stability of stripped soy bean and sunflower oils with added pure tocopherols.Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53: 9906-9910, 2005.

Weiss T: Food Oils and their Uses. The AVI Publishing Company Inc. Westport, USA, str. 295, 1970.

Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. European Journal of Lipid Science and Technology, 103: 752-767, 2001.

Zubr, J: Oil-seed crop: Camelina sativa. Industrial Crops and Products, 6: 113–119,1997.

Yoshida H., Tatsumi, M. & Kajimoto G. Influence of fatty acids on the tocopherol stability in vegetable oils during microwave heating. *Journal of the American Oil Chemists Society,* 69, 119-125, 1992.