

Utjecaj kondicioniranja, ljuske suncokreta i antioksidanasa na proizvodnju i oksidacijsku stabilnost ulja kikirikija

Vrdoljak, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:109:442895>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Martina Vrdoljak

**UTJECAJ KONDICIONIRANJA, LJUSKE SUNCOKRETA I
ANTIOKSIDANASA NA PROIZVODNJU I OKSIDACIJSKU STABILNOST
ULJA KIKIRIKIJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, svibanj, 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambena tehnologija

Katedra za prehrambeno inženjerstvo

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na IX redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća

Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017/2018
održanoj 29. Lipnja 2018

Mentor: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

UTJECAJ KONDICIONIRANJA, LJUSKE SUNCOKRETA I ANTIOKSIDANSA NA PROIZVODNJU I OKSIDACIJSKU STABILNOST ULJA KIKIRIKIJA

Martina Vrdoljak, 454- DI

Sažetak: Ulje od kikirikija je blijedo žute boje neutralnog mirisa, bogato oleinskom i linolnom kiselinom. Prešanje jezgre kikirikija je provedeno na kontinuiranoj pužnoj preši. Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj kondicioniranja jezgre kikirikija (25°C, 35°C, 45°C, 55°C) kao i dodatka ljuske suncokreta (3%, 6 %, 9%) na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Nakon prešanja određen je volumen i temperatura sirovog ulja te potrebno vrijeme prešanja. Provedeno je prirodno taloženje, te vakuum filtracija sirovog ulja radi dobivanja hladno prešanog ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća i udio vode. Također, ispitivan je utjecaj dodatka prirodnih i sintetskih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog kikirikijevog ulja. Rezultati istraživanja pokazuju da kondicioniranje i dodatak ljuske suncokreta u jezgri kikirikija utječu na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Kondicioniranjem kikirikija kod veće temperature te dodatak većeg udjela ljuske suncokreta provedena je veća količina ulja. Prirodni antioksidans ekstrakt ružmarina te sintetski propil galat postižu veću zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja.

Glavne riječi : ulje kikirikija, hladno prešanje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

Rad sadrži: 55 stranica
18 slika
8 tablica
0 priloga
54 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1.	prof. dr. sc. Vedran Slaćanac	Predsjednik
2.	prof. dr. sc. Tihomir Moslavac	član-mentor
3.	doc. dr. sc. Antun Jozinović	Član
4.	Izv. prof. dr. sc. Stela Jokić	zamjena člana

Datum obrane: 14. svibnja 2019

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IX held on June 29, 2018

Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, full prof.

Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

Effects of conditioning, sunflower shell and antioxidants on production and oxidative stability of peanut oil

Martina Vrdoljak, 454- DI

Summary: Peanut oil is a pale-yellow color with a neutral scent rich in oleic and linoleic acid. The pressing of peanut is performed with continuous press. The aim of study was to investigate the effect of peanut seed conditioning (25°C, 35°C, 45°C, 55°C), addition of sunflower shells (3%, 6%, 9%) and usage of oil during pressing. Following the pressing process, a decision is made on volume and temperature of crude oil, as well as pressing time. Additional steps are natural precipitation of crude oil, vacuum filtration of crude oil to obtain cold pressed oil. Some of the basic parameters for oil quality that are determined using standard methods are: peroxide number, free fatty acids, the proportion of insoluble impurities and moisture water. Additionally, a natural and synthetic antioxidants was examined on oxidative stability of cold pressed peanut oil. Finally, the results of research show that conditioning, sunflower shell affect oil recovery during the pressing process. Conditioning peanuts at higher temperatures and the addition of a larger proportion of a larger proportion of sunflower seed shells a greater amount of oil was produced. Natural antioxidant rosemary extract and synthetic propyl galatate achieve greater oil protection from oxidative degradation.

Key words: Peanut oil, cold pressing, oxidation stability, antioxidant

Thesis contains: 55 pages
18 figures
8 tables
0 supplements
54 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Vedran Slaćanac, PhD, full prof. | chair person |
| 2. Tihomir Moslavac, PhD, full prof. | Supervisor |
| 3. Antun Jozinović, PhD, assistant prof. | Member |
| 4. Stela Jokić, PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: May 14, 2019

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 prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na pomoći pri izradi diplomskog rada, te jedno ogromno hvala tehničarki Danijeli Paulik koja je svojom pomoći prilikom provođenja eksperimentalnog dijela pokazala svoju strpljivost, pomoć i predanost svom poslu.

Najveće HVALA mojim roditeljima na mogućnosti studiranja. Hvala bratu, te posebno sestri Marini hvala za ljubav za koju ne postoje riječi, na bezuvjetnoj podršci bez koje bi bilo teško podnijeti neuspjeh te nesebičnoj pomoći u svakom smislu riječi.

Hvala Osijeku, studentskom domu i PTFOS-u na novim sklopljenim prijateljstvima, lijepim uspomenama i za neprocjenjivo najljepše razdoblje u mom životu koje ću pamtiti do kraja života.

PER ASPERA AD ASTRA ☺☺

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA	4
2.1.1. Masne kiseline	5
2.2. VRSTE I SVOJSTVA BILJNIH ULJA	10
2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA	13
2.3.1. Mikrobiološki i enzimski procesi kvarenja ulja	13
2.3.2. Kemijski procesi kvarenja ulja	14
2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	17
2.4.1. Antioksidansi	17
2.4.2. Sinergisti	20
2.4.3. Metode određivanja stupnja oksidacije ulja	22
2.5. ODRŽIVOST ILI OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. ZADATAK.....	30
3.2. MATERIJAL I METODE	31
3.2.1. Materijali	31
3.2.2. Metode rada	35
3.2.2.1. Određivanje udjela vlage u sirovini i pogači	35
3.2.2.2. Određivanje udjela ulja u sirovini i pogači	35
3.2.2.3. Određivanje osnovnih parametara kvalitete ulja	36
3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja testom održivosti na 98° C	39
4. REZULTATI	42
5. RASPRAVA	46
6. ZAKLJUČCI	48
7. LITERATURA	50

Popis oznaka, kratica i simbola

EMK - Esencijalne masne kiseline

ZMS - Zasićene masne kiseline

NMK - Nezasićene masne kiseline

SMK - Slobodne masne kiseline

R - Radikal

COOH - Karboksilna skupina

OH - Hidroksilna skupina

EPA - Eikosapentaenska kiselina

DPA - Dokosapentaenska kiselina

DHA - Dokosaheksaenska kiselina

BHA - Butil hidroksianisola

BHT - Butil hidroksitoluen

PG - Propil galat

TBHQ - Tercijarni butilhidrokinon

Abr - Anisidinski broj

Pbr - Peroksidni broj

TB - Tiobarbiturni broj

Roo• - Slobodni radikal peroksida

R• - Slobodni radikal masne kiseline

ROOH - Hidroperoksid

KI - Kalijev jodid

KOH - Kalijev hidroksid

C - Atom ugljika

Fe - Atom željeza

1. UVOD

Masti i ulja su organski spojevi s velikom ulogom u izgradnji živih bića, te su neizostavni dio svakodnevne prehrane. Glavni su sastojci hrane i važni izvori energije. Jestiva biljna ulja imaju ograničeno vrijeme trajnosti jer podliježu kemijskim, enzimskim i mikrobiološkim promjenama koje su nepoželjne, te dolazi do kvarenjem ulja. Najčešće je oksidacijsko kvarenje ulja, a to je zapravo proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masne kiseline. Oksidacijsko kvarenje biljnih ulja tijekom proizvodnje ili skladištenja dovodi do niza nepoželjnih reakcija poput polimerizacije, hidrolize, izomerizacije, ciklizacije i dr. (Dimić, 2005.). Prooksidansi kao što su metalni ioni ili drugi radikalni inicijatori su tvari koje ubrzavaju proces autooksidacije ulja, te inhibiraju aktivnost antioksidanasa. Antioksidansi se često dodaju u jestiva ulja jer djeluju u smjeru usporavanja reakcija oksidacije, ali se mogu i prirodno nalaziti u njima (Gunstone i Norris, 1983.). Poznati su brojni sintetski i prirodni antioksidansi koji se koriste za stabilizaciju biljnih ulja, ali se danas više preferiraju prirodni antioksidansi (Frega i sur., 1999.). Produkti autooksidacije ulja u malim količinama narušavaju kvalitetu ulja, te utječu negativno na okus i miris (Broadbent i Pike, 2003.). Stabilnost ulja predstavlja otpornost prema autooksidaciji kod propisanih uvjeta tretiranja. Rezultati istraživanja oksidacijskog kvarenja pokazuju da održivost biljnog ulja ovisi, od vrste ulja tj. sastava masnih kiselina kao i od udjela prirodnih antioksidanasa u ulju. U praksi se primjenjuju metode za određivanje održivosti ulja utemeljene na ubrzanoj oksidaciji ulja kao što su Schaal ili Oven test, AOM ili Swift test i Rancimat test (Shahidi, 2005.; Przybylski, 1993.; Suja, 2004.; Abramović, 2006.; Farhoosh, 2008.; Farhoosh, 2009.).

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj kondicioniranja jezgre kikirikija i dodatka ljuske suncokreta na proizvodnju hladno prešanog kikirikijevog ulja. Također potrebno je ispitati utjecaj dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILNA ULJA

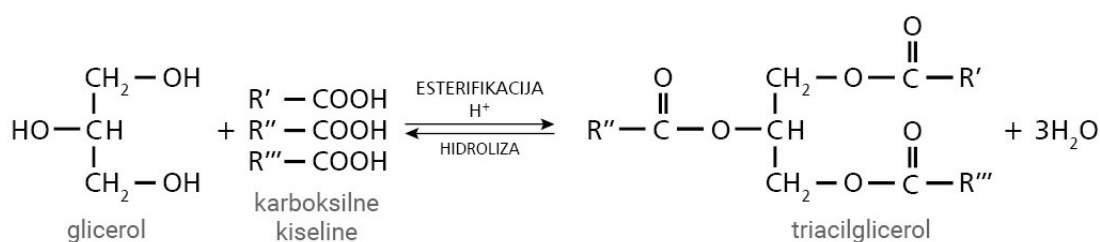
Jestiva biljna ulja su tvari biljnog porijekla koje spadaju u grupu spojeva lipida. Većina biljaka u sjemenu ili plodu sadrži masti i ulja. U nekim se udio masti i ulja kreće i do 70%, a u nekim se nalazi u tragovima. Sirovine koje se koriste za dobivanje ulja moraju imati minimalan udio ulja i biljka mora biti pogodna za masovnu proizvodnju (Dimic, 2005).

Lipidi su organske tvari koje su netopljive u vodi, ali su topljive u organskim otapalima. Nastaju reakcijom masne kiseline i alkohola ili amina. Glavne uloge lipida su: uskladištenje energije, prijenos signala među stanicama te izgradnja biološke membrane. Komponente koje su zaslužne za boju biljnih ulja (npr. karoteni, klorofil) mogu biti biljnog porijekla ili nastaju kao produkti u razgradnji proteina i ugljikohidrata koji nastaju tijekom postupka oplemenjivanja ulja. Komponente koje biljnim uljima daju miris i okus su: aldehidi, ketone, slobodne masne kiseline, esteri one su prirodnog porijekla ili su nastale tijekom tehnološkog procesa. Biljna ulja su u tekućem stanju pri sobnoj temperaturi jer sadrže više nezasićenih masnih kiselina.

Jestiva biljna ulja se dijele prema:

1. lipidi se mogu podijeliti s obzirom na agregatno stanje pri sobnoj temperaturi na:
 - masti,
 - ulja.
2. polarnost:
 - polarne: fosfolipidi,
 - neutralne: steroli, alkoholi, masne kiseline, gliceridi,
3. strukturu
 - a) jednostavne (ulja, voskovi),
 - b) složene (fosfolipidi, glikolipidi i dr.),
 - c) derivati (masne kiseline, masni alkoholi, steroli).

Jednostavni lipidi se sastoje od masnih kiselina i alkohola te voskova. Ponekad se nazivaju i neutralne masti i voskovi. Obuhvaćaju triacilglicerole masnih kiselina, koje nalazimo u prirodi, te voskove koji su esteri viših masnih kiselina i viših masnih alkohola (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Ulja i masti (triacilgliceroli) su kondenzacijski proizvodi jedne molekule alkohola glicerola i triju masnih kiselina koje su reaktivni dio molekule triacilglicerola (Swern, 1972).



Slika 1 Reakcija nastajanja triacilglicerola

Složeni konjugirani lipidi su spojevi koji osim glicerola i masnih kiselina, sadrže i negliceridne sastojke tj, fosfolipide (derivate fosforne kiseline) koji sadrže ostatke ugljikohidrata (glikolipidi, sulfolipidi, aminolipidi). Negliceridni sastojci prirodnih ulja čine steroli, ketoni, karoteni, tokoferoli, masni alkoholi, pigmenti, voskovi, glikozidi, ugljikovodici, vitamin A, D i E, te tragovi metala. Tragovi metala, voskovi, fosfolipidi su nepoželjeni u biljnom ulju jer mogu pogoršati kvalitetu ulja pa ih je nužno ukloniti iz ulja tijekom procesa rafinacije, za razliku od vitamina, tokoferola i karotena koji su poželjni negliceridni sastojci jer poboljšavaju kvalitetu ulja.

Derivati lipida su spojevi koji su dobiveni hidrolizom jednostavnih i složenih lipida. U derivate lipida spadaju masne kiseline, alkoholi (steroli), ugljikovodici (karoteni), vitamin D, vitamin E, vitamin K.

2.1.1. Masne kiseline

Masne kiseline su slabe organske kiseline koje disociraju uz izdvajanje jednog protona i stvaranju aniona. Molekula masnih kiselina se sastoji od dva dijela: ugljikovodične skupine (radikala, R) i karboksilne skupine (COOH) koja se zapravo sastoji od karbonilne (C=O) i hidroksilne (OH) skupine.

Masne kiseline mogu biti:

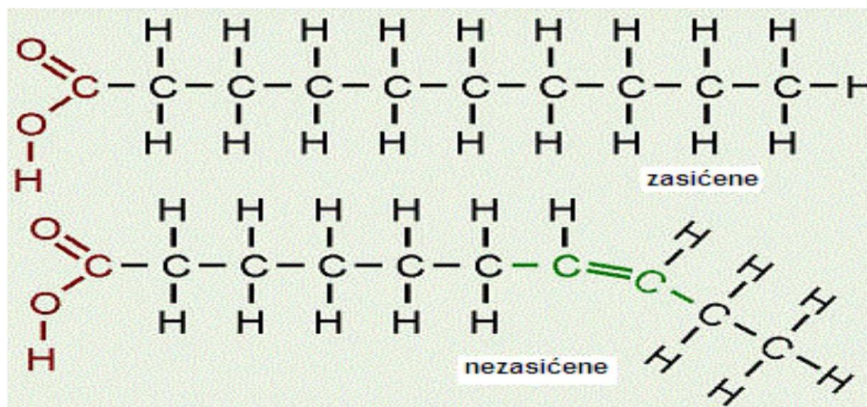
- razgranate,
- nerazgranate.

Međusobno se kiseline razlikuju prema:

- broju C-atoma u molekuli,
- nezasićenosti C-atom,
- broju i položaju dvostrukih veza.

Razlikujemo dvije osnovne grupe:

- zasićene,
- nezasićene.



Slika 2 Struktura zasićenih i nezasićenih masnih kiselina

Zasićene masne kiseline (ZMS) imaju maksimalan broj vodikovih atoma vezan za ugljikovodikov lanac. Kod zasićenih masnih kiselina radikal (R) je jednostavan parafinski lanac u kojem je svaki C-atom zasićen. U prirodnim uljima i mastima najčešće dolaze zasićene, masne kiseline sa C_4 - C_{22} atoma. Masne kis. s 24 i 26 C atoma dolaze u voskovima (npr. u suncokretovu ulju).

Najvažnije zasićene masne kiseline u prirodnim uljima i mastima prikazane su u **Tablici 1**.

Tablica 1 Važnije zasićene masne kiseline

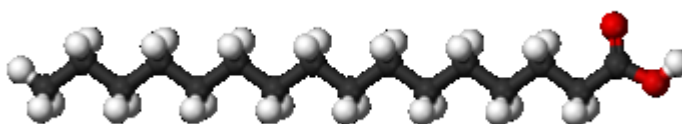
Broj C atoma	Naziv masne kiseline (uobičajeni naziv)
4	Maslačna
6	Kaprinska
8	Kaprlina
10	Kaprinska
12	Laurinska
14	Miristinska
16	Palmitinska
18	Stearinska
20	Arahinska
22	Behenska
24	Lignocerinska

Točka topljenja zasićenih masnih kis. raste s porastom broja C- atoma u molekuli.

U biljnim i animalnim mastima najviše su rasprostranjene: laurinska (C12), miristinska (C14) , palmitinska (C16) i stearinska (C18) masna kis., dok u mliječnoj masti prevladavaju niže masne kiseline C₄-C₁₀ atoma. Zasićene masne kis. s neparnim brojem C – atoma dolaze samo u tragovima u prirodnim mastima.

Podjela masnih kiselina prema broju C – atoma :

- kratkog lanca - broj C- atoma 4 do 8,
- srednjeg lanca - broj C- atoma 8 do 12,
- dugačkog lanca - broj C- atoma iznad 12.



Slika 3 Kemijska struktura palmitinske kiseline

Nezasićene masne kiseline (NMK): su masne kiseline koje u svom sastavu imaju jednu ili više dvostrukih veza.

Ovisno o broju dvostrukih veza (=) dijele se na:

- mononezasićene (jedna dvostruka veza),
- polinezasićene (više dvostrukih veza).

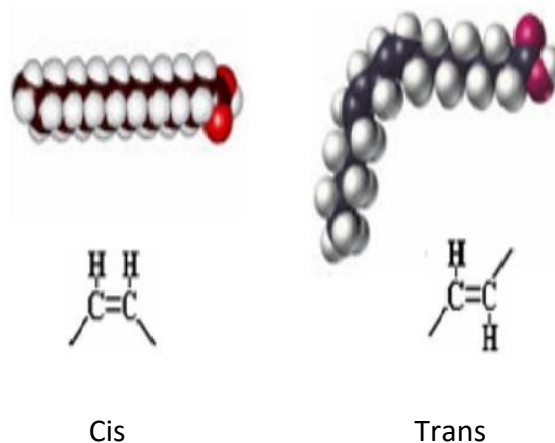
U biljnim i animalnim mastima najviše dolaze masne kis. sa 18 C atoma i jednom, dvije, ili tri (=) veze. Reaktivnost masnih kis. ovisi od broja i položaja (=) veza te je važno poznavanje stupnja nezasićenosti i položaja (=) veza u molekuli za procjenu reakcija koje se mogu desiti.

Dvostruke veze mogu biti :

- izolirane - dvostruke veze su razdvojene s jednom ili više metilenskih (- CH₂) skupina,
- konjugirane - dvostruke veze se nalaze u susjednom položaju.

Nezasićene masne kiseline mogu biti u dva geometrijska izomerna oblika: cis i trans oblik. U prirodi se nezasićene masne kiseline pojavljuju samo u cis konfiguraciji. Tijekom hidrogeniranja ulja odvija se adicija molekula vodika na nezasićene veze masnih kiselina uz

katalizator pri čemu dolazi do njihovog zasićenja i pretvorbe u krute biljne masnoće. Tako se mijenja prirodna cis struktura masnih kiselina.



Slika 4 Cis i trans oblik nezasićene dvostruke veze

Kemijski sastav oba oblika je isti, ali se razlikuju po fizikalnim svojstvima zbog razlike u konfiguraciji, broj cis i trans izomera ovisi o broju dvostrukih veza u nezasićenim masnim kiselinama (npr. masna kiselina s dvije dvostruke veze može postojati u četiri geometrijska oblika; cis-cis, cis-trans, trans-cis, trans-trans).

Određivanje udjela trans- masnih kiselina je važno zbog:

- upoznavanja kvalitete masti,
- kontrole procesa hidrogenacije.

Polinezasićene masne kiseline (PMK) dijele se na omega-3 i omega-6 skupinu (n-3 i n-6). Omega-3 skupini pripada α -linolenska kiselina i njezini derivati: eikosapentaenska kiselina (EPA), dokosapentaenska kiselina (DPA) i dokosaheksaenska kiselina (DHA). Najviše ih ima u ulju riba sjevernih mora, pastrvama i ulju biljaka, a kod uljarica se nalazi najviše u lanenom ulju, ulju konoplje i ulju uljane repice. Omega-6 skupini pripadaju linolna kiselina i arahidonska kiselina koju organizam može sintetizirati iz linolne kiseline (Mandić, 2003).

Esencijalne masne kiseline (EMK) su kiseline koje ljudski organizam ne može sintetizirati pa ih je potrebno unositi putem hrane. Pripadaju grupi polinezasićenih masnih kiselina sa 18, 20 i 22 ugljikovih atoma i sadrže od dvije do šest dvostrukih veza u cis konfiguraciji u lancu masne kiseline. Linolna i linolenska masna kiselina se ubrajaju u esencijalne masne kiseline (EMK), jer ih naš organizam ne može sam sintetizirati, pa ih je potrebno unositi hranom u organizam. EMK imaju funkciju da u našem organizmu pomažu pravilnim radom stanica i funkciji organa. Ovisno o tome na kojem se ugljikovom atomu nalazi prva dvostruka veza (trećem ili šestom), gledajući od terminalnog metilnog kraja ugljikovog lanca, razlikujemo omega – 3 ($\omega - 3$) i omega – 6 ($\omega - 6$) masne kiseline.

2.2. VRSTE I SVOJSTVA BILJNIH ULJA

Za proizvodnju biljnih ulja upotrebljava se više od 20 vrsta biljaka, ali samo 12 biljnih vrsta ima veći ekonomski značaj u svijetu.

Osnovna podjela prema porijeklu sirovine može biti:

- iz mesnatog dijela ploda,
- iz sjemena.

Također imamo i podjelu na osnovu većinskog udjela masnih kiselina, te na osnovu porijekla sjemena.

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: maslinovo ulje, palmينو ulje, avokado ...
2. Ulja i masti iz sjemena i ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:
 - laurinske masti i ulja (palmine koštice, kokos ...),
 - masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac ...),
 - ulje palmitinske kiseline (palmينو ulje, pamukovo ulje ...)
 - ulje oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, šafranika, koštice buče, repica ...)
 - ulje linolenske kiseline (lan, soja, konoplja ...)
3. Ulje prema porijeklu biljke :
 - ulja iz leguminoza (kikiriki, soja),
 - ulja krstašica (repica, slačica – senf) (Bockisch, 1998).

Ulje kikirikija (*Arachis hypogaea* L.)

Kikiriki (lat. *Arachis Hypogaea*) je biljna vrsta iz porodice mahunarki (lat. *Fabaceae*). Izvorno potječe iz Južne Amerike iako se danas sve više uzgaja u drugim dijelovima svijeta zahvaljujući španjolskim istraživačima koji su donijeli kikiriki u Europu, odakle se njegova trgovina dalje proširila i u Afriku.

Zanimljivo je kako se žuti cvjetovi kikirikija razvijaju iznad zemlje, a zatim se zbog svoje težine svijaju prema zemlji i ulaze unutar nje gdje se razvijaju i sazrijevaju mahune kikirikija. Svjetlosmeđa ljuska s okomitim linijama sadrži dva do tri zrna jezgre kikirikija, a svako ovalno zrno sastoji se od dvije polovice koje su prekrivene crveno-smeđom tankom kožicom.

Komponente cjelovitog kikirikija su ulje (40-50 %) koje je ujedno i njegov glavni proizvod sa sadržajem od oko 80 % nezasićenih masnih kiselina, proteini (25-30 %) i ugljikohidrati (24 %).

Sadržaj oleinske i palmitinske kiseline čine ga stabilnim u prehrambenim proizvodima te zadržavanju kvalitete tijekom kuhanja. Oko 2/3 svjetske proizvodnje koristi se za proizvodnju ulja i maslaca od kikirikija, a ostalo za proizvodnju grickalica i slatkiša s kikirikijem. Kikiriki maslac je jedinstveni američki proizvod, čije porijeklo seže u 1890-te godine kada ga je liječnik St. Louis osmislio kao hranjivu i lako probavljivu hranu za bolesnike koji su imali poteškoća sa žvakanjem. Sjedinjene Američke Države treće su po proizvodnji kikirikija u svijetu, iza Kine i Indije.

U Kini i Indiji se proizvede više od polovine ukupne svjetske proizvodnje kikirikija. Pored ovih država značajni proizvođači su Nigerija, SAD, Sudan, Argentina, Brazil, Južnoafrička Republika i Senegal. Na našim područjima kikiriki se posljednjih godina proizvodi na nižim nadmorskim visinama, ali glavni podaci o površinama, prinosima ne postoje.

Kikirikijevo ulje se dobiva ekstrakcijom iz jezgre kikirikija i sadrži 20% zasićenih, 50% mononezasićenih i 30% polinezasićenih masnih kiselina. Ulje kikirikija dobiveno toplim postupkom prešanja je kvalitetna sirovina za kozmetičku industriju. Uljane pogače koje ostaju nakon cijedenja ulja se koriste ili za daljnju preradu u prehrambenoj industriji ili kao koncentrirana stočna hrana. Ima visoku točku topljenja i dimljena. Ulje kikirikija je svijetložute boje, ugodnog okusa i bez mirisa obično se koristi kao sirovina u prehrambenoj industriji. Prema sastavu masnih kiselina najbliži je maslinovom jer je bogato mononezasićenim masnim kiselinama posebno oleinskom. Osim za kuhanje, koristi se i u proizvodnji margarina, čokolade, keksa i finog peciva. Popularno je i u kozmetičkoj industriji, jer omekšava kožu zbog sadržaja bjelančevina.



Slika 5 Ulje kikirikija (web 1)

Kikiriki je bogat vitaminom E, jednim od najznačajnijih antioksidanasa koji direktno sudjeluju u zaštiti stanica od slobodnih radikala. Sadrži i vitamine B grupe posebno niacin, riboflavin i folnu kiselinu, zatim minerale bakar, mangan, magnezij, kalij, željezo, cink i selen. Konzumiranje kikirikija djeluje preventivno protiv kardiovaskularnih oboljenja. Zbog niskog glikemijskog indeksa pogodna je namirnica za osobe sa dijabetesom, ima antikancerogeno djelovanje jer sadrži fitosterole. Zahvaljujući visokom sadržaju niacina, poboljšava pamćenje i pravilno funkcioniranje mozga, a riboflavin je koristan u liječenju Alzheimerove bolesti.



Slika 6 Stabljika kikirikija (web 2)

2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Biljna ulja su proizvodi podložni raznim nepoželjnim promjenama, pa se u njima događaju kemijski, enzimski i mikrobiološki procesi koji ograničavaju njegovu trajnost, odnosno uzrokuju kvarenje ulja. Do koje vrste kvarenja će doći i koliko intenzivno će ono biti ovisi o vrsti ulja i njegovoj kvaliteti, te o uvjetima čuvanja. Svi ti nepoželjni procesi narušavaju organoleptička svojstva ulja, te smanjuju nutritivnu vrijednost jer dolazi do gubitka aktivnih tvari kao što su vitamini, provitamini, esencijalne masne kiseline. Pri tome, nastaju i nepoželjni spojevi poput peroksida i polimera. Da bismo spriječili kvarenje ulja, potrebno je u svakoj fazi provoditi kontrolne mjere počevši već od branja sirovine, skladištenja sjemena, proizvodnje ulja, pa sve do skladištenja gotovog proizvoda (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.3.1. Mikrobiološki i enzimski procesi kvarenja ulja

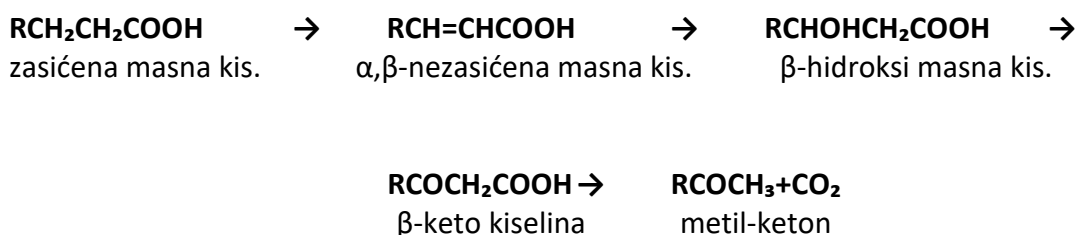
Ovu vrstu kvarenja uzrokuju mikroorganizmi i enzimi ukoliko postoje odgovarajući uvjeti za njihovo djelovanje (vlažnost, temperatura, pH vrijednost). Proces koji uzrokuju enzimi bitno se razlikuju od onih do kojih dolazi djelovanjem mikroorganizama. Kvarenje ulja u sirovinama uglavnom je uzrokovano prirodno prisutnim enzimima u biljkama. Disanjem sjemena oslobađa se toplina, što povećava temperaturu i aktivnost autohtonih enzima. Mikrobiološki i enzimski procesi kvarenja se dijele na β -ketooksidaciju i hidrolitičku razgradnju. Značajni su za neka ulja i proizvode s visokim sadržajem ulja i masti (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Hidrolitička razgradnja je reakcija hidrolize triglicerida djelovanjem lipolitičkih enzima uz prisustvo vode i povišene temperature. Hidrolizom se cijepa esterska veza masnih kiselina i alkohola glicerola u molekuli triglicerida, što dovodi do nastanka slobodnih masnih kiselina (SMK). Slobodne masne kiseline povećavaju kiselost ulja, te nastanak diglicerida, monoglicerida i glicerola. Inaktivacija lipolitičkih enzima se postiže temperaturama višim od 80 °C ili nižim od -20 °C, pri ovim temperaturama je zaustavljen proces hidrolitičke razgradnje ulja (Rade i sur., 2001.).

Stupaj nastalih hidrolitičkih promjena se prati određivanjem SMK u ulju. U rafiniranim uljima slobodnih masnih kiselina može biti do 0,3% izraženih kao postotak oleinske kiseline, a kod hladno prešanih i djevičanskih ulja do 2% (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/2019).

Važno je spriječiti povećanje sadržaja SMK u ulju sjemena, budući da se višak SMK mora ukloniti u procesu rafinacije. Tijekom neutralizacije, faze rafinacije uklanjaju se SMK, te se gubi i određena količina neutralnog ulja, iskorištenje na jestivom ulju je znatno smanjeno. Stoga je važno spriječiti porast SMK u sjemenu uljarica (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

β - ketooksidacija nastaje djelovanjem mikroorganizama (plijesni *Aspergillus* i *Penicillium*, bakterije *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*) na zasićene masne kiseline, a karakteristična je za ulja i masti u čijem sastavu prevladavaju masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca.



2.3.2. Kemijski procesi kvarenja ulja

U kemijske procese kvarenja se ubrajaju:

- autooksidacija,
- termooksidacijske promjene,
- reverzija.

Autooksidacija je proces kojem podliježu sva ulja djelovanjem kisika iz zraka na dvostruke veze u lancu nezasićenih masnih kiselina. Brzina ovog procesa ovisi o vrsti i kvaliteti ulja, uvjetima skladištenja, sastavu ulja i prisustvu sastojaka koji ove procese ubrzavaju ili usporavaju. Početna faza autooksidacije je indukcija i počinje na $-\text{CH}_2$ skupinama koje se nalaze u α položaju u odnosu na dvostruku vezu u lancu masne kiseline. Na metilnim skupinama se događa homolitičko cjepanje tj. dolazi do nastanka alkil radikala masne kiseline i izdvajanja vodika. Homolitičko cjepanje potiče utjecaj topline, vidljivog i ultraljubičastog svjetla, te djelovanje katalizatora poput iona metala. Zbog premještanja dvostruke veze iz cis u trans položaj, slobodan elektron u alkil radikalu masne kiseline može biti u bilo kojem položaju od četiri atoma (Shahidi, 1997.). Na alkil radikale se vežu molekule nepobuđenog, triplet kisika te nastaju peroksidni radikali koji dolazestupaju u reakciju s drugim nezasićenim masnim kiselinama, stvarajući hidroperokside i nove alkil radikale.

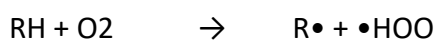
Reakcije se nastavljaju, te dolazi do stvaranja radikala peroksida i hidroperoksida. Nastali radikali djeluju kao katalizatori narednih procesa. U završnoj fazi, terminaciji, dolazi do

međusobne reakcije slobodnih radikala, pri čemu nastaju polimeri (R-R, ROOR), oni nemaju svojstva radikala pa se reakcija autooksidacije završava (Koprivnjak, 2006.).

U procesu autooksidacije nastaju primarni i sekundarni produkti. Primarni produkti su hidroperoksidi, a sekundarni: aldehidi, ketoni, kiseline, alkoholi i dr. koji nastaju razgradnjom primarnih produkata oksidacije, te daju neugodan, užegnut miris i okus uljima čak i u vrlo malim koncentracijama. Većina ovih spojeva je reaktivna i uzrokuje nove lančane reakcije oksidacije in vivo (Shahidi, 1997.).

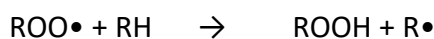
U nastavku je prikazan mehanizam autooksidacije ulja (Oštić- Matijašević i Turkulov, 1980.).

➤ Početak reakcije

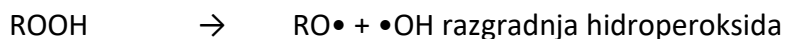


(masna kiselina)(slobodni radikali)

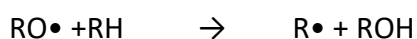
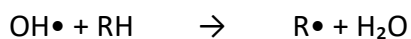
➤ Tok reakcije: stvaranje hidroperoksida



(slobodni radikali)(masna kiselina)(hidroperoksid)

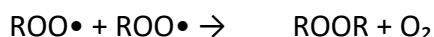
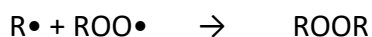


(hidroperoksidi)(slobodni radikali)



(slobodni radikali)(masna kiselina)(slobodni radikali)

➤ Završetak reakcije



(reakcije između slobodnih radikala) polimeri radikala

Termooksidacijske promjene ulja i masti se događaju pri zagrijavanju ulja na temperaturama iznad 150 °C, uz prisustvo vodene pare i zraka. Stupanj termooksidacijskih promjena ovisi o vrsti ulja, temperaturi i vremenu trajanja. Nakon određenog vremena zagrijavanja ulja, pri

povišenim temperaturama, osim nastanka produkata oksidacije (hidroperoksida i njihovih razgradnih produkata) nastaju i produkti termooksidacije (cikličke masne kiseline, dimeri i polimeri triglicerida, oksipolimeri i veći broj drugih spojeva). Kod ulja sa većim udjelom nezasićenih masnih kiselina, a naročito linolne kiseline (preko 50 %) dolazi do bržeg stvaranja ovih spojeva. Tijekom prženja mijenjaju se fizikalna svojstva ulja i to indeks refrakcije, specifična težina, viskozitet i boja po Lovibondu. Cikličke masne kiseline i polimeri su nepoželjni produkti termooksidacije za ljudski organizam, pa je potrebno provoditi kontrolu ulja tijekom prženja.

Jedna od metoda je određivanje jodnog broja. Tijekom zagrijavanja ulja na povišenim temperaturama dolazi do stvaranja dimera, trimera i polimera povezivanjem preko dvostrukih veza masnih kiselina, ove promjene prati sniženje jodnog broja. Pad jodnog broja za 5% siguran je znak da se ulje ne može više koristiti u prehrani.

Da bi se spriječile termooksidacijske promjene ulja primjenjuju se aditivi koji su u pojedinim zemljama dozvoljeni. Najčešće se koriste silikoni. Primjena ovog aditiva još uvijek je upitna.

Reverzija je kemijska promjena karakteristična za ulje soje i repice gdje se nakon kraćeg vremena skladištenja javlja neugodan okus i miris. Nekoliko je teorija o uzroku reverzije kao što su: oksidacija linolenske kiseline, oksidacija izolinolenske kiseline, fosfatidne reakcije, neosapunjive tvari i oksidacijski polimeri. U praksi su poznata dva načina, koja u određenoj mjeri, ublažavaju problem reverzije:

- pravilan odabir uvjeta rafinacije da bi se dobilo kvalitetno ulje i dodatak limunske kiseline,
- djelomična selektivna hidrogenacija da se ukloni linolna kiselina.

Ovi postupci nisu riješili problem reverzije, ali ga jesu ublažili (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost ulja ovisi o mnogim čimbenicima: sastavu masnih kiselina, raspodjeli masnih kiselina u molekuli triglicerida, te o prisustvu različitih komponenti u ulju o kojima ovisi stabilnost (Shahidi, 2005.).

Stabilizacija biljnih ulja prema oksidacijskom kvarenju se može poboljšati dodavanjem antioksidanasa (prirodnih i sintetskih), a to su tvari koje inhibiraju, tj. usporavaju antioksidacijsko kvarenje ulja, te dodatak sinergista uz antioksidanse.

2.4.1. Antioksidansi

Antioksidansi su tvari koje produžuju održivost biljnih ulja i sprječavaju tj. usporavaju proces oksidacijskog kvarenja prisutni i u vrlo malim koncentracijama (Yanishlieva i Marinova, 2001.). Djelovanje antioksidansa u biljnim uljima ovisi o vrsti antioksidansa, vrsti ulja, uvjetima čuvanja, koncentraciji u kojoj je dodan.

Antioksidansi koji se koriste u prehrambene svrhe moraju zadovoljiti neke određene zahtjeve, a to su:

- mora biti topljiv u uljima i mastima,
- mora biti aktivan kod dodatka u vrlo malim koncentracijama,
- ne smije biti preskup.
- antioksidacijsko djelovanje u ulju mora biti preneseno i na proizvod koji sadrži to ulje ili mast.

Vrste antioksidanasa

Veliki je broj poznatih prirodnih i sintetskih antioksidanasa, ali se u praksi ne koriste svi za stabilizaciju biljnih ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.) U Tablici 2 su prikazani antioksidansi koji se obično koriste u hrani.

Tablica 2 Primarni antioksidansi koji se koriste u hrani (Shahidi, 2005.)

Prirodni antioksidansi	Sintetski antioksidansi
Karotenoidi	Butil hidroksianisol
Flavonoidi	Butil hidroksitoluen
Fenolne kiseline	Etoksiquin
Tokoferoli i tokotrienoli	Propil galat
	Tercijarni butilhidrokinon

Sintetski antioksidansi

Sintetski antioksidansi se ubrajaju u skupinu aditiva, dobiveni kemijskim putem i nisu prirodan sastojak hrane. Po kemijskom sastavu to su spojevi uglavnom fenolnog tipa. Količina antioksidansa koja se smije dodati uljima regulirana je Pravilnikom o prehrambenim aditivima NN 81/2008.

Kako bi se mogli koristiti kao antioksidansi, sintetske kemijske tvari moraju zadovoljiti sljedeće uvjete:

- ne smiju biti toksični,
- moraju biti vrlo aktivni pri niskim koncentracijama (0,01 – 0,02%),
- moraju se koncentrirati na površini masne ili uljne faze.

Najpoznatiji i najviše korišteni sintetski antioksidansi su: butilhidroksianisol (BHA), butilhidroksitoluen (BHT), esteri galne kiseline: propil galat (PG), butil galat (BG), oktil galat (OG), dodecil galat (DG), te tercijarni butilhidrokinon (TBHQ) (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

BHA – E320 – ima dobru topljivost u mastima te stabilnost u prženim i pečenim proizvodima. Bolju učinkovitost ima prema životinjskim mastima u odnosu na biljna ulja. Ima sinergističko djelovanje sa butiliranim hidroksitoluenom i propil galatom. Može se koristiti u koncentraciji do maksimalno 200 ppm.

BHT – E321 – ima slabiju topljivost nego BHA, nije topljiv u propilen glikolu koji se najčešće koristi kao otapalo za antioksidanse. Djeluje sinergistički sa BHA. Pokazuje veću stabilnost

prema visokim temperaturama nego li je to slučaj kod BHA. Može se koristiti u koncentraciji do maksimalno 200 ppm

PG – E310 – najrašireniji upotrebljavani galat. Manje je topljiv u odnosu na BHA i BHT. Razgrađuje se na temperaturama iznad 148 °C te nije odgovarajući za primjenu kod prženja hrane s uljem.

TBHQ – E319 – preporučuje se za stabilizaciju sirovih i jestivih biljnih ulja, dobre je topljivosti i stabilan pri visokim temperaturama. Uklanja se dezodorizacijom ulja. Najčešća mu je primjena pri transportu i skladištenju ulja.

Tablica 3 Fizikalna svojstva sintetskih antioksidanasa (Shahidi, 2005.)

Svojstva	BHA	BHT	Dodecil galat(DG)	Propil galat (PG)	TBHQ
Izgled	Čvrst kao Vosak	Bijeli kristal	Bijeli Kristal	Bijeli kristal	Bjelkasti-žučkastosmeđi kristali
Vrelište	264-270	265	-	Iznad 148 se razgrađuje	300
Talište	50-52	69-70	146-148	146-148	126-128
Kukuruzno Ulje	30	30	0	0	5-10
Glicerol	1	0	-	25	<1
Svinjska Mast	30-40	50	-	1	5-10
Voda	0	0	<1	<1	<1
Sinergizam	BHT, galati	BHA	BHA	BHA	-

Prirodni antioksidansi

Tokoferoli su najčešće korišteni prirodni antioksidansi za stabilizaciju biljnih ulja. Oni su neosapunjivi sastojci koji se nalaze u gotovo svim prirodnim uljima i mastima, ali znatno više u uljima i mastima biljnog podrijetla. Po kemijskom sastavu su visoko molekularni ciklički alkoholi, metil derivati tokola. Postoji osam tokola – četiri tokoferola koji se međusobno razlikuju po rasporedu metilnih grupa i četiri tokotrienola koji su slični tokoferolima, ali imaju tri nezasićene veze u lancu. U biljnim uljima se prirodno nalaze tokoli u koncentraciji od 200 do 800 ppm (Gunstone, 2004.). Najvažniji tokoferoli su α -tokoferol, β -tokoferol, γ -tokoferol i

δ -tokoferol. Razlikuju se po antioksidacijskom i biološkom djelovanju. Najbolje vitaminsko djelovanje ima α -tokoferol koji se naziva i vitamin E. Vitamin E je nestabilan na povišenoj temperaturi kao i u prisustvu UV svjetla (Sabilov i sur., 2009.).

Najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju γ -tokoferol i δ -tokoferol (Gunstone, 2004.).

Tokotrienoli imaju snažnije antioksidacijsko djelovanje od tokoferola (Shahidi i Zhong, 2005.).

α -tokoferol štiti nezasićene masne kiseline od procesa oksidacije, te sprječava stvaranje slobodnih radikala.

Vitamin C (askorbinska kiselina) djeluje kao „hvatač“ kisika uklanjajući tragove preostalog kisika u pakiranim proizvodima.

Lecitin je prvi prirodni spoj predložen kao antioksidans. Predstavlja smjesu različitih fosfolipida. Fosfolipidi se moraju ukloniti iz ulja prije rafinacije jer povećavaju gubitke i otežavaju proces rafinacije. Sirova ulja su zbog toga stabilnija od rafiniranih. Lecitin u kombinaciji s drugim antioksidansima djeluje kao sinergist.

Listići ružmarina imaju antioksidacijsko djelovanje i pri povišenim temperaturama. Antioksidansi u ekstraktu ružmarina su spojevi: rosmanol, karnosol, karnosolna kiselina, karnosat, epirosmanol, rosmadial i dr. (Škevin, 2003.). Ekstrakt ružmarina u kombinaciji s α -tokoferolom ima negativno sinergističko djelovanje (Harš i sur., 2000.).

Ekstrakt zelenog čaja je vrlo važan antioksidans za stabilizaciju ulja i masti. Katehini iz zelenog čaja imaju dobra antioksidacijska svojstva. Najvažniji katehini u zelenom čaju su: (-)-epikatehin, (+)-katehin, (-)-epigalokatehin-3-galat, (+)-galokatehin, (-)-epigalokatehin, (-)-epikatehin-3-galat (Madhavi, 1996.).

2.4.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodani uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje (obično 1 do 3 puta). Uz antioksidanse sinergisti koji se najčešće koriste su: limunska, askorbinska i octena kiselina, monoizopropil citrat, askorбил palmitat i lecitin. Sinergisti imaju tri načina djelovanje:

- vežu tragove metala (Cu, Fe, Ni,...), inaktiviraju ih te isključuju njihovo prooksidacijsko djelovanje na proces autooksidacije ulja i masti,
- daju svoj H atom antioksidansu, tako ga regeneriraju i reduciraju, pa produžuju vrijeme njegovog djelovanja,

- sinergist se veže sa slobodnim radikalom antioksidansa i sprječava njegov utjecaj na razgradnju peroksida.

Oni se u proizvod obično dodaju na kraju procesa dezodorizacije. Ispitivanjima se treba ustanoviti koji sinergist odgovara kojem antioksidansu te se u takvoj kombinaciji trebaju dodavati uljima i mastima.

Prooksidansi su čimbenici koji ubrzavaju proces autooksidacije. Skraćuju induksijski period autooksidacije ulja ili ga potpuno uklanjaju te kataliziraju proces oksidacije. Sposobnost i brzina oksidacije ulja ovisi o njegovom sastavu (broju dvostrukih veza), ali i o nizu drugih čimbenika koji djeluju prooksidacijski, kao što su temperatura, svjetlost, tragovi metala i neki pigmenti te prisutnost slobodnih masnih kiselina.

Temperatura

Porastom temperature proces autooksidacije se ubrzava, sniženjem smanjuje, ali nikad se ne može u potpunosti spriječiti. Proces autooksidacije se događa čak i pri temperaturama $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$. To je razlog zbog kojeg određeni proizvodi užegnu nakon određenog vremena čuvanja čak i pri niskim temperaturama. Utjecaj temperature na brzinu oksidacije osobito je izražen kod biljnih ulja koja imaju visoki sadržaj polinezasićenih masnih kiselina (Oštrić-Matijašević, 1980.).

Svjetlost

Svjetlost kraće valne duljine ($< 380\text{ nm}$) u većoj mjeri ubrzava oksidaciju, jer pospješuje reakciju autooksidacije te razgradnju hidroperoksida.

Za održivost jestivih ulja i masti važan je utjecaj i vidljivog dijela spektra koji opet djeluje u smjeru ubrzavanja autooksidacije, ali ipak u manjoj mjeri u usporedbi s nižim valnim duljinama.

Jedan od načina za sprječavanje utjecaja svjetla na autooksidaciju i povećanje održivosti ulja je pakiranje ulja u ambalažu nepropusnu na svjetlo (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Tragovi metala

Ioni metali prisutni i u vrlo malim koncentracijama su izraziti prooksidansi. Dovoljan je 0,1 ppm Cu ili 1 ppm Fe za smanjenje održivosti ulja na više od pola. Tragovi metala djeluju kao

prooksidansi samo u slučaju kada su već nastali hidroperoksidi. Kod djelovanja iona metala na hidroperoksidi dolazi do stvaranja hidroksi iona i slobodnih radikala.



ili u slučaju bakra (Cu)

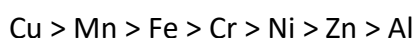


Može doći i do redukcije metala:



Slobodni radikali nastali u ovim reakcijama nastavljaju lančanu reakciju oksidacije ulja.

Prooksidacijsko djelovanje pojedinih metala nije isto:



Metali se mogu ukloniti i dekoloracijom pomoću aktivne zemlje. Sprječavanje djelovanja metala moguće je njihovom inaktivacijom, dodavanjem kemijskih spojeva koji vežu metale u komplekse, a to su limunska kiselina, askorbinska i dr.

Pigmenti

Određeni pigmenti, poput klorofila i hem spojeva, su izraziti prooksidansi biljnih ulja ili proizvoda koji sadrže ove pigmente. Sastavni su dio određenih proizvoda (koncentrati juha, proizvoda od mesa i dr.), te se pri proizvodnji ovih proizvoda mora koristiti svježije ulje.

2.4.3. Metode određivanja stupnja oksidacije ulja

Postoji veliki broj metoda za određivanje stupnja oksidacije ulja. Niti jedna metoda ne može dati dovoljno precizne i točne podatke o stupnju oksidacije ulja, pa se istovremeno primjenjuje više metoda i na bazi dobivenih rezultata se dobiva uvid u stupanj nastalih oksidacijskih promjena. Poznavanje stupnja oksidacije važno je kako bi se odredila kvaliteta ulja, na temelju čega se procjenjuje može li se ulje koristiti u prehrani, te može li se i koliko dugo skladištiti.

Metode koje se koriste za određivanje stupnja oksidacijskih promjena ulja i masti dijele se na:

- organoleptičke metode,
- kemijske metode,
- fizikalne metode.

Organoleptičke metode

Organoleptičke metode ili senzorske metode ispitivanja su subjektivne metode, dugotrajne i nedovoljno reproducibilne, ali su vrlo važne za ispitivanje kvalitete ulja i masti. Organoleptičke metode temelje se na određivanju pojave neugodnog mirisa, užeglog mirisa nastalog uslijed stvaranja razgradnih, sekundarnih produkata oksidacije. Ovi razgradni produkti čak i u malim koncentracijama daju neugodan i užegao miris ulju i masti. Radi se na eliminiranju subjektivnosti ovih metoda jer ispitivanja provodi veći broj stručnih članova komisije za ocjenjivanje. U industriji ulja i masti, redovna je praksa ispitivati kvalitetu ulja ovim metodama uz fizikalne i kemijske metode ispitivanja.

Kemijske metode

Kemijske metode kojima se određuje stupanj oksidacijskih promjena masti dijele se na:

- metode kojima se određuju primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi),
- metode kojima se određuju sekundarni produkti oksidacije, nastali razgradnjom hidroperoksida (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

a) Peroksidni broj je jedna od najstarijih i najčešće primjenjivanih metoda za ispitivanje stupnja oksidacije masti i ulja. Ovom metodom se određuju primarni produkti oksidacije a to su peroksidi tj. hidroperoksidi. Lea i Wheeler metoda se najčešće koriste za određivanje sadržaja peroksida. To su jodometrijske metode koje se temelje na određivanju količine joda kojeg, iz kalijevo jodida oslobađaju peroksidi koji se nalaze u ulju (Gunstone, 2004.).

Za određivanje peroksidnog broja koriste se i kolorimetrijske metode, a jedna od njih se zasniva na oksidaciji željezo (II) soli, u prisustvu amonijevog tiocijanata u željezo (III) soli (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Za rafinirana jestiva ulja dozvoljen je peroksidni broj do 5 mmol O₂/kg, dok je za hladno prešana i djevičanska ulja dozvoljen peroksidni broj do 7 mmol O₂/kg (Pravilnik NN 11/2019). Peroksidni broj rafiniranih ulja nakon procesa dezodorizacije mora biti 0 mmol O₂/kg kako bi se ulje moglo duže čuvati i skladištiti (Gunstone, 2004.).

b) TBK vrijednost (test tiobarbiturne kiseline) je metoda kod koje se određuje stupanj oksidacijskih promjena ulja na temelju sadržaja sekundarnih produkata oksidacije. Ova kolorimetrijska metoda temelji se na reakciji tiobarbiturne kiseline s malonaldehidom (jednim od razgradnih produkata polinezasićenih masnih kiselina) i pri tome se stvara crvena boja

(Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.). Intenzitet nastale crvene boje se očitava na 532 nm valne duljine (Rade i sur., 2001.).

c) Anisidinski broj (Abr) pokazuje udio sekundarnih produkata oksidacije, a temelji se na reakciji p - anisidina s višim nezasićenim aldehydima (2,4-dienal i 2-enal) u kiselom mediju. Anisidinski broj se koristi za ispitivanje sirovih i jestivih ulja jer omogućuje potpunu procjenu pa se na temelju ovog broja može odrediti tzv. „oksidativna prošlost ulja“. Sadržaj nehlapljivih produkata se vrlo malo mijenja tijekom rafinacije, pa je moguće, s obzirom na udio ovih spojeva u jestivom biljnom ulju, procijeniti kvalitetu i stupanj nastalih oksidacijskih promjena sirovog ulja.

Postoji dobra korelacija između anisidinske vrijednosti i održivosti ulja. Što je veći anisidinski broj slabija je održivost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

d) Totox broj (OV) predstavlja oksidacijsku vrijednost ulja, koja se izračunava iz peroksidnog broja (Pbr) i anisidinskog broja (Abr).

$$\text{Totox broj} = 2 \text{ Pbr (peroksidni broj)} + \text{Abr (anisidinski broj)}$$

Oksidacijska vrijednost daje dobar uvid u stupanj nastalih oksidacijskih promjena ulja, jer daje sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

e) Krajs metoda je najstarija metoda za određivanje stupnja oksidacije masti. Temelji se na obojenoj reakciji floroglucina s produktima oksidacije, prvenstveno s epihidrialdehydom, pri čemu se stvara crvena boja, čiji se intenzitet mjeri na 540 nm. Ova metoda se sve manje koristi u praksi, jer intenzitet boje, nastale u ovoj reakciji, ne odgovara potpunom stupnju oksidacije (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Fizikalne metode

a) UV spektrofotometrija je fizikalna metoda koja se temelji na praćenju ovisnosti apsorbancije od valne duljine zračenja koje je prošlo kroz analiziranu otopinu. Produkti oksidacije polinezasićenih masnih kiselina pokazuju karakterističan spektar u ultraljubičastom području. Hidroperoksidi linolne kiseline i konjugirani dieni imaju apsorpcijski maksimum pri 232 nm. Sekundarni produkti oksidacije i konjugirani trieni imaju maksimum pri 270 nm. Odnos ovih vrijednosti izražen je kao R vrijednost, koji je dobar pokazatelj kvalitete ulja.

$$R - \text{vrijednost} = A_{232 \text{ nm}} / A_{270 \text{ nm}}$$

A₂₃₂ – apsorbancija na 232 nm valne dužine

A₂₇₀ – apsorbancija na 270 nm valne dužine

Ako je R vrijednost niska, ulje je lošije kvalitete jer sadrži više sekundarnih produkata oksidacije i konjugiranih triena. R vrijednost je moguće koristiti kao procjenu samo kod sirovih ulja, jer se kod rafiniranih tijekom dekoloracije aktivnom zemljom stvaraju konjugirani trieni koji nisu rezultat oksidacijskih promjena (Dimić i Turkulov, 2000.).

b) Plinska kromatografija se najčešće upotrebljava za praćenje oksidacijskih promjena nezasićene masne kiseline. Koristi se za određivanje hlapljivih spojeva kao što su aldehidi (Rade i sur., 2001). Otežano je praćenje kompleksnih lipidnih sustava, a uspješno za čista ulja i masti (Rade i sur., 2001.).

c) IR spektroskopija također određuje oksidacijsku stabilnost, budući da konjugirani dieni hidroperoksida i polimeri povećavaju indeks refrakcije (Rade i sur., 2001.).

2.5. ODRŽIVOST ILI OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Održivost ili oksidacijska stabilnost ulja je vrijeme tijekom kojeg se ulja mogu sačuvati od autooksidacije. Poznavanje održivosti jestivih ulja je važno zbog određivanja vremena tijekom kojeg se ulja mogu sačuvati od negativnih promjena koje utječu na kvalitetu. Metode koje se koriste za određivanje stabilnosti, temelje se na namjerno izazvanoj ubrzanoj oksidaciji ulja utjecajem temperature i zraka. Održivost ulja je vrijeme u satima potrebno da uzorak ulja dostigne određenu vrijednost peroksidnog broja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

U praksi se najčešće primjenjuju sljedeće metode:

- Test održivosti na 98°C
- Schaal oven test (Oven test)
- AOM test (Swift test)
- Rancimat test.

Postoje još dvije metode koje se manje koriste, a to su:

- metoda apsorpcije kisika (određivanje apsorbiranog kisika),
- test na bazi fluorescentnog svjetla - određivanje peroksida i senzorskih promjena (Dimić i Turkulov, 2000.).

Tablica 4 Analitičke metode za određivanje održivosti ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000.)

Analitička metoda	Ispitivani parametri
AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Provodljivost, niže molekularne kiseline
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske promjene
Oven	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava

AOM test ili Swift test (Active Oxygen Method)

Uzorci ulja ili masti kod ove metode se zagrijevaju u Swift aparatu pri 98 °C. Uzorci ulja se uzimaju u pravilnim vremenskim intervalima i određuje peroksidni broj (Rade i sur., 2001.).

Uzorci se drže u aparatu toliko dugo dok peroksidni broj ne dostigne određenu vrijednost. Održivost ulja se najčešće određuje do peroksidnog broja 5 mmol O₂/kg. Metoda daje reproducibilne rezultate, pa ima veliku primjenu i u praksi. Jedan sat AOM testa odgovara približno 20 dana čuvanja pri sobnoj temperaturi, pa se pomoću nje može izračunati približna održivost pri sobnoj temperaturi (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Kvaliteta ulja dobre održivosti nakon 8 sati ovog testa moraju imati peroksidni broj manji od 5 mmol O₂/kg (Rade i sur., 2001.).

Test održivosti na 98 °C

U nedostatku originalne Swift aparature, koristi se i metoda praćenja održivosti ulja na 98 °C u sušioniku. Ulje se zagrijava u sušioniku pri 98 °C i određuje se peroksidni broj u određenim vremenskim intervalima (najčešće satima).

Oven test (Schaal oven test)

Oven test je jedna od najstarijih i najjednostavnijih načina ispitivanja održivosti biljnih ulja. Kod ovog testa uzorci se zagrijavaju u termostatu (sušioniku) pri temperaturi 60 ili 63 °C te se prati porast peroksidnog broja i organoleptička promjena ulja.

Rezultati Oven testa se mogu prikazati kao:

- vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena držanja uzorka (u danima), pri temperaturi od 63 °C (jestiva ulja uglavnom 4 dana),
- broj dana za koje se postiže određena, unaprijed utvrđena vrijednost peroksidnog broja,
- vrijeme u danima za koje se pojavi užeglost i utvrdi senzorskim ispitivanjem.

Jedan dan Oven testa odgovara održivosti ulja od 6 do 12 dana pri sobnoj temperaturi (Dimić, i Turkulov, 2000.).

Rancimat test

Rancimat testom se pri točno definiranim uvjetima provodi ubrzana oksidacija ulja. Oksidacijska stabilnost se određuje primjenom Rancimat uređaja pri povišenoj temperaturi (100 °C, 110 °C, 120 °C) uz konstantan protok zraka kroz uzorak. Hlapljivi spojevi koji nastaju oksidacijom ulja pri povišenoj temperaturi (kratkolančane hlapljive organske kiseline) se uvode u deioniziranu vodu te se mjeri porast vodljivosti. Indukcijski period (IP) u satima,

određen na osnovu količine izdvojenih kratkolančanih hlapljivih organskih kiselina, označava se kao indeks održivosti pri određenoj temperaturi i protoku zraka (Rade i sur., 2001.).

Ako vrijeme indukcije duže traje, ulje ima bolju održivost tj. oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986.). Dakle, IP (h) predstavlja otpornost biljnog ulja prema oksidacijskom kvarenju.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

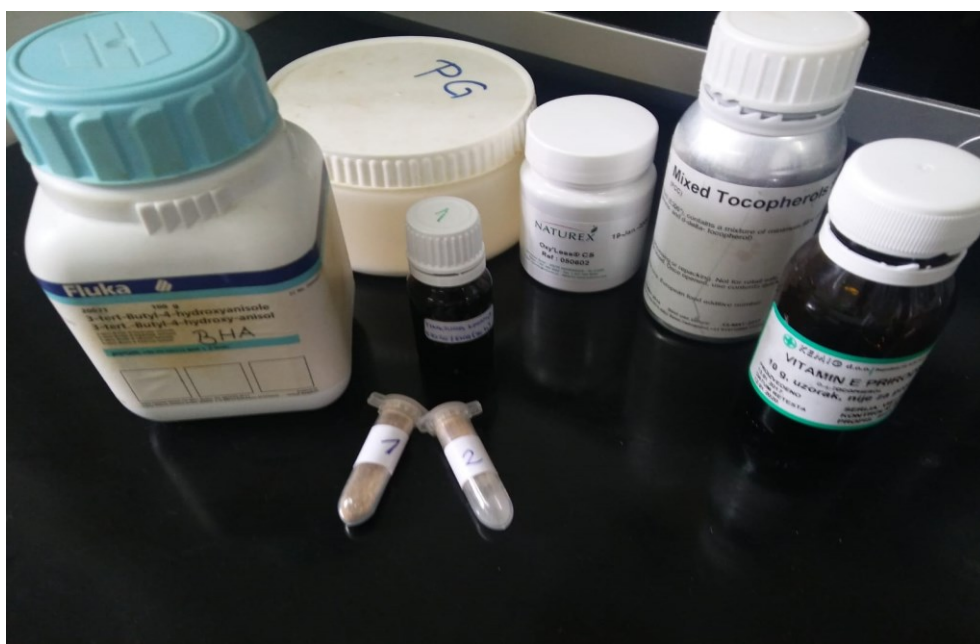
3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati:

- utjecaj kondicioniranja jezgre kikirikija i dodatka ljuske suncokreta na iskorištenje lja tijekom prešanja,
- utjecaj dodatka antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti ulja kikirikija,
- ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja, sa i bez dodatnog antioksidansa provedeno je primjenom testa održivosti na 98°C,

Pomoću standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete ulja kikirikija a to su: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage, udio netopljivih nečistoća.

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja kikirikija korišteni su prirodni antioksidansi: ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less CS), mješavina tokoferola, ekstrakt kadulje, α -tokoferol, hp β cd ,rameb cd, te sintetski propil galat i BHA.



Slika 7 Korišteni antioksidansi

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Materijali

Kao materijal u ovom radu korištena je očišćena jezgra kikirikija kupljena u trgovini (**Slika 8**).

Antioksidansi korišteni u ovom istraživanju su :

- **Ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS):** je proizveden iz listova ružmarina *Rosmarinus officinalis* L. Proizvod je u praškastom obliku, bež boje, karakterističnog mirisa, te topljiv u ulju. Udio karnosolne kiseline se kreće od 18 do 22%, zaštitni faktor mu je veći od 12, suha tvar ekstrakta je u udjelu od 92 do 98%. Proizveden je u firmi NATUREX (Francuska).
- **Mix tokoferola (E306):** mješavina tokoferola α -tokoferol 0-15 %, β -tokoferol <5 %, γ -tokoferol 55-75 % i δ -tokoterol 20-30 %.
- **Propil galat (PG-E310)** je propilni ester galne kiseline koji sprječava oksidaciju te se primjenjuje za stabilizaciju biljni ulja i životinjskih masti. Često se kombinira s TBHQ (E319), BHA (E320) i BHT (E321), što povećava antioksidativni učinak. Manje je topljiv od BHA i BHT. Obično ne podnosi kuhanje, jer se razgrađuje na 148° C.

Iz jezgre kikirikija je laboratorijskim postupkom hladnog prešanja, uz odgovarajuće procesne parametre i korištenjem kontinuirane pužne preše (Slika 9) dobiveno je sirovo ulje kikirikija. Sirovo ulje je skupljeno u menzuru te je mjeren volumen i temperatura (Slika 10).



Slika 8 Sirovine jezgra kikirikija za prešanje



Slika 9 Laboratorijska pužna preša (OP-650W)



Slika 10 Mjerenje volumena i temperature sirovog ulja

Proizvedeno sirovo ulje je preneseno u staklenke (**Slika 11**) te ostavljeno u tamnom prostoru na sedimentaciju ili taloženje. Nakon taloženja provedena je vakuum filtracija bistre faze ulja (**Slika 12**) da bi se uklonile netopljive čestice (krute čestice) zaostale iz jezgre kikirikija.



Slika 11 Sirovo ulje preneseno u staklenke



Slika 12 Vakuum filtracija sirovog ulja preko Büchner-ovog lijevka

Na ovaj način proizvedeno je finalno ulje (hladno prešano). Određeni uzorci za prešanje zagrijavani su u sušioniku prikazanom na **Slici 13**, na temperaturama 25°C, 35°C, 45°C, 55°C tijekom 30 minuta a nekim uzorcima se dodavala ljuska suncokreta u udjelu 3%, 6% i 9% kako bi se utjecalo na promjenu iskorištenja ulja tijekom prešanja. (**Slika 14**)



Slika 13 Sušionik za kondicioniranje jezgre kikirikija



Slika 14 Dodatci ljuske suncokreta 3% , 6% , 9% u jezgru kikirikija

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1. Određivanje udjela vlage u sirovini i pogači

Povećana količina vlage može dovesti do hidrolitičkih promjena, što dovodi do povećanja kiselosti ulja, zbog porasta udjela SMK, čime se istovremeno smanjuje kvaliteta ulja.

Standardnom metodom (ISO 665:1991) provodi se određivanje vode u sjemenu uljarica u sušioniku pri temperaturi 103 ± 2 °C. U staklenu posudicu s poklopcem, prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu te izvaganu, dodano je 5 g uzorka. Zatim je posudica s uzorkom stavljena na sušenje u sušionik na 103 oC u trajanju od 2h. Nakon sušenja posudica je ohlađena u eksikatoru na sobnu temperaturu, te izvagana. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavljan je sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja nije bio manji od 0,002 g. Kod pripreme sjemena srednje veličine uzorak se melje u mlinu do veličine od 2mm. Udio vode u sirovini izražava se u postotcima, a izračunava se po formuli:

$$\% \text{ vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

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)

kao rezultat se uzima srednja vrijednost dva paralelna određivanja.

3.2.2.2. Određivanje udjela ulja u sirovini i pogači

Ekstrakcijom ulja po Soxhlet-u, koja je prikazana na **Slici 15**, određen je udio ulja u jezgri kikirikija i pogači koja zaostaje nakon prešanja. Udio ulja u sjemenu uljarica predstavlja jedan od osnovnih parametara za procjenu njegove kvalitete. Aparatura pomoću koje se provodi ekstrakcija ulja sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. U tuljak za ekstrakciju odvagano je 5 g uzorka. Tuljak je potom zatvoren s vatom te stavljen u ekstraktor. Ekstraktor je spojen s hladilom i tikvicom te je, nakon dodatka 150 mL petroletera, provedena ekstrakcija. Nakon ekstrakcije otapalo je predestilirano, a zaostalo ulje u tikvici stavljeno na sušenje i hlađenje.

Udio ulja računa se po formuli:

$$\text{Udio ulja(\%)} = \frac{(a-b) \times 100}{c}$$

gdje je:

- a- masa tikvice sa uljem (g)
- b- masa prazne tikvice (g)
- c- masa ispitivanog uzorka (g)



Slika 15 Ekstrakcija ulja metodom po Soxhlet-u

3.2.2.3 Određivanje osnovnih parametara kvalitete ulja

Parametri kvalitete ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage te udio netopljivih nečistoća) određeni su primjenom standardnih metoda. Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK). Osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerolima, masti i ulja sadrže određenu količinu slobodnih masnih kiselina. Slobodne masne kiseline nastaju hidrolitičkom razgradnjom triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli.

Udio slobodnih masnih kiselina u ulju ili masti ovisi o upotrebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, te se može izraziti kao:

- kiselinski broj (izražava se kao broj mg KOH potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 g masti ili ulja),

- kiselinost (izražava se kao mL 1M KOH potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100 g masti ili ulja),
- postotak oleinske kiseline [predstavlja maseni udio oleinske kiseline u masti ili ulju (gOLAC/100 g masti ili ulja)].

Sve navedene vrijednosti mogu se dobiti istim postupkom određivanja, pa se mogu preračunati jedna u drugu. Princip određivanja slobodnih masnih kiselina je titracija ulja otopljenog u neutralnoj smjesi etera i etanola, sa 0,1 M otopinom NaOH uz dodatak indikatora, odnosno 1%-tne otopine fenolftaleina u 96%-tnom etanolu. Udio slobodnih masnih kiselina izražen je kao % oleinske kiseline i izračunava se po formuli:

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

gdje je:

- V- utrošak vodene otopine NaOH za titraciju uzorka (mL);
- c- koncentracija NaOH za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$;
- M- molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$;
- m- masa uzorka za ispitivanje, (g).

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj (Pbr) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Indikator je svježine odnosno užeglosti neke masti ili ulja. Određivanjem peroksidnog broja je jedna od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije ulja (peroksidi). Peroksidni broj ispitivanih biljnih ulja određen je standardnom metodom (ISO 3960:1998). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksidnih prisutnih u 1kg ulja (mmol O_2/kg). Vrijednost peroksidnog broja izražava se prema jednadžbi:

$$\text{Pbr (mmol O}_2\text{/kg)} = \frac{V_1 - V_2 \times 5}{m}$$

gdje je:

- V_1 - volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošenog za titraciju uzorka ulja (mL);

- V_2 - volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošenog za titraciju slijepe probe (mL);
- m - masa uzorka ulja, (g).

Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće predstavljaju mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci. Bitno svojstvo ovih spojeva je netopljivost u organskim otapalima. Količina netopljivih nečistoća kao uvjet kvalitete hladno prešanih i nerafiniranih ulja određena je Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). U Erlenmayerovu tikvicu s brušenim grlom izvagano je 20 g uzorka te mu je dodano 100 mL otapala. Nakon toga je uzorak homogeniziran u začepljenoj Erlenmayerovoj tikvici te ostavljen da stoji 30 minuta. Uzorak je potom filtriran vakuum filtracijom primjenom prethodno osušenog lijevka sa sinteriranim dnom. Lijevak je poslije sušenja ohlađen u eksikatoru, a potom izvagan. Uzorak je filtriran na način da je ispran nekoliko puta sa otapalom do potrošnje 200 mL. Stakleni lijevak, na kojem je zaostao netopljivi talog, je potom osušen u sušioniku na temperaturi 103°C te ohlađen i izvagan. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je nekoliko puta do pojave konstantne mase.

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100$$

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

Povećana količina vlage može dovesti do hidrolitičkih promjena, što dovodi do povećanja kiselosti ulja, te povećanja udjela SMK, čime se istovremeno smanjuje kvaliteta ulja. Za određivanje udjela vlage u ulju korištena je standardna metoda ISO 662 (1992). U staklenu posudicu s poklopcem, prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu te izvaganu, dodano je 5 g uzorka. Zatim je posudica s uzorkom stavljena na sušenje u sušionik na 103°C u trajanju od

2h. Nakon sušenja posudica je ohlađena u eksikatoru na sobnu temperaturu, te 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 izračunat je prema formuli:

$$\text{Udio vode} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) \times 100$$

gdje je

m_0 - masa prazne posudice (g);

m_1 - masa posudice sa uzorkom prije sušenja (g);

m_2 - masa posudice sa uzorkom nakon sušenja (g)

3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja testom održivosti na 98°C

Jedan sat provedbe testa održivosti ili oksidacijske stabilnosti ulja na 98°C odgovara 10-15 dana čuvanja ulja na sobnoj temperaturi. Pri sobnoj temperaturi su procesi autooksidacije relativno spori pa se koriste metode ubrzane oksidacije tj. kvarenja ulja s dodatkom i bez dodatka antioksidansa. Ubrzana oksidacija ulja se provodi u određenim vremenskim intervalima te se prati promjena vrijednosti Pbr-a ispitivanog uzorka.

Priprema uzorka ulja :

U staklene čašice izvaže se određena količina antioksidansa te se doda 50 g hladno prešanog ulja kikirikija te se pomoću štapića uzorci homogeniziraju. Pripremljeno je devet uzoraka od kojih je jedan bio hladno prešano ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak). Tom uzorku se odredi Pbr i prije početka testa ubrzanog kvarenja te time predstavlja početnu vrijednost ulja. Uzorci s dodanim antioksidansima se zagrijevaju uz konstantno miješanje na 70°C do 80°C (**Slika 16**). Potrebno je održavati stalnu temperaturu tijekom pola sata, koja ne smije prijeći 80°C. Uzorci se nakon toga hlade na sobnoj temperaturi i stavljaju u ventilacijski sušionik na konstantnu temperaturu 98°C (**Slika 17**) te tako počinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja sa i bez dodataka antioksidansa. Tijekom testa prati se promjena Pbr-a svakih sat vremena kroz određeno vrijeme. Za određivanje Pbr-a uzima se iz svake čaše po 1 g uzorka ulja. (**Slika 18**). Postupak ispitivanja se provodio sve dok vrijednost Pbr nije bila veća od 7 mmol O₂/kg.



Slika 16 Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti testom održivosti na 98°C



Slika 17 Sušionik zagrijan na temperaturu 98°C



Slika 18 Uzorak ulja za određivanje Pbr-a (približno 1 g)

4.REZULTATI

Tablica 5 Udio ulja i vode u jezgri kikirikija

Parametar	Jezgra kikirikija
Udio ulja (%)	51,82 %
Udio vode (%)	2,81 %

Tablica 6 Utjecaj kondicioniranja jezgre kikirikija na efikasnost proizvodnje sirovog ulja i hladno prešanog ulja

Uzorak	Masa uzorka (kg)	Temp. kondicioniranja (°C)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (sedimentacija i vakuum filtracija) (mL)	Vrijeme prešanja	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
Kikiriki	0,5	25	78	29	15	19 min 03 sek	404,22	47,87	2,54
Kikiriki	0,5	35	110	29	32	24 min 56 sek	393,15	47,42	2,44
Kikiriki	0,5	45	144	34	71	18 min 26 sek	386,09	42,71	2,62
Kikiriki	0,5	55	146	39	80	19 min 36 sek	379,99	42,37	2,59

Sedimentacija sirovog ulja je trajala 7 dana

Tablica 7 Utjecaj dodatka ljuske suncokreta (3%, 6%, 9%) u jezgru kikirikija prije prešanja na proizvodnju hladno prešanog ulja

Udio ljuske suncokreta (%)	Temp. kondicioniranja (°C)	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (sedimentacija i vakuum filtracija) (mL)	Vrijeme prešanja	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
0%	25	0,5	78	29	15	19 min 03 sek	404,22	47,87	2,54
3%	25	0,5	111	35	44	21 min 11 sek	402,00	44,24	2,72
6%	25	0,5	139	30	55	22 min 11 sek	398,10	41,81	2,98
9%	25	0,5	150	33	61	27 min 10 sek	412,88	39,30	3,13

Tablica 8 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja kikirikija

Parametri kvalitete	Ulje kikirikija
Peroksidni broj (Pbr), mmol O ₂ /kg	0,70
Slobodne masne kiseline (SMK), %	0,73
Voda, %	0,0082
Netopljive nečistoće, %	0,20

Tablica 9 Utjecaj dodatka antioksidansa (prirodni i sintetski) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja kikirikija

Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr (mmol O ₂ / kg)								
		0.sat	1.sat	2.sat	3.sat	4.sat	6.sat	8.sat	12.sat	20.sat
Ulje bez dodatka antioksidansa	-	0,70	0,97	1,55	1,74	1,79	2,24	2,50	2,67	3,57
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy' Less CS)	0,2	0,70	0,72	1,19	1,33	1,43	1,45	1,51	1,56	1,75
HPβ CD	0,2	0,70	1,15	1,43	1,28	1,48	1,58	1,73	2,03	2,53
RAMEB CD	0,2	0,70	0,95	1,30	1,36	1,40	1,52	1,58	1,66	2,02
α – tokoferol	0,05	0,70	1,27	1,57	1,70	1,96	2,26	2,39	3,13	4,08
Mješavina tokoferola	0,05	0,70	1,25	1,65	1,66	1,75	2,32	2,41	2,81	3,40
Ekstrakt kadulje	0,2	0,70	1,26	1,63	1,64	1,66	1,53	1,75	1,85	2,48
Propil galat (PG)	0,01	0,70	0,87	1,02	1,36	1,35	1,36	1,46	1,51	1,58
Butil- hidroksianisol	0,01	0,70	1,54	1,79	1,69	1,80	1,84	2,13	2,89	3,40

HPβCD – ekstrakt maslinove komine (Hydroxy propyl-βcyclodextrin)

RAMEB CD - ekstrakt maslinove komine (Randomly-methylated β cyclodextrin)

Ekstrakt kadulje (1:10, 65% etanol, 96h)

5.RASPRAVA

U Tablici 5 prikazani su rezultati osnovnih parametara kvalitete sirovine za prešanje (jezgra kikirikija). Dobivene su vrijednosti za udio ulja 51, 82 % i udio vode 2, 81%.

Rezultati ispitivanja utjecaja kondicioniranja jezgre kikirikija (25°C, 35°C, 45°C, 55°C) na efikasnost proizvodnje sirovog ulja i hladno prešanog ulja vidljivi su u Tablici 6.

Prešanjem jezgre kikirikija (0,5 kg) pri sobnoj temperaturi (25°C) dobiveno je 78 mL sirovog ulja, temperature 29°C. Nakon 7 dana sedimentacije sirovog ulja i vakuum filtracije proizvedeno je 15 mL finalnog proizvoda hladno prešanog ulja kikirikija. Analizom je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači (nusproizvod prešanja) 47, 87%.

Kondicioniranjem jezgre kikirikija na temperaturu 35°C prije prešanja, proizvedeno je 110 mL sirovog ulja, a nakon taloženja i filtracije 32 mL hladno prešanog ulja. Dobiven je udio zaostalog ulja u pogači 47, 42%.

Porastom temperature kondicioniranja kikirikija na 45°C i prešanjem dobivena je veća količina sirovog ulja (144 mL). Nakon taloženja i filtracije sirovog ulja proizvedena je i veća količina hladno prešanog ulja (71 mL) uz još manji udio zaostalog ulja u pogači (42,71%).

Daljnjim porastom temperature zagrijavanja jezgre kikirikija prije prešanja na 55°C, proizvedeno je još više sirovog ulja (146 mL) i hladno prešanog ulja (80 mL). Analitički je utvrđen manji udio zaostalog ulja u pogači (42,37%).

Rezultati postignuti u ovom istraživanju pokazuju da temperatura kondicioniranja jezgre kikirikija utječe na iskorištenje ulja tijekom prešanja.

U Tablici 7 prikazani su rezultati ispitivanja dodatka ljuske suncokreta (3%, 6%, 9%) u jezgru kikirikija na iskorištenje ulja.

Dodatkom ljuske suncokreta (3%) u jezgru kikirikija proizvedena je veća količina sirovog ulja (111 mL) i hladno prešanog ulja u odnosu na ulje proizvedeno iz kikirikija bez dodatka ljuske suncokreta (kontrolni uzorak).

Porastom udjela ljuske suncokreta na 6% te prešanjem kikirikija dobivena je veća količina sirovog ulja (139 mL) i hladno prešanog ulja (55 mL). Analizom je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači 41,81%.

Daljnjim porastom udjela dodane ljuske suncokreta na 9% došlo je do još veće proizvodnje sirovog ulja (150 mL) i hladno prešanog ulja kikirikija (61 mL) nakon 7 dana sedimentacije i filtracije. Iz ovog istraživanja može se zapaziti da ljuska suncokreta znatno utječe na iskorištenje ulja kikirikija tijekom hladno prešanja.

Na proizvedenom hladno prešanom ulju kikirikija određeni su osnovni parametri kvalitete prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019) što je vidljivo u Tablici 8. Dobiveni rezultati pokazuju da su vrijednosti za peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK) i udio vode u skladu s Pravilnikom. Udio netopljivih nečistoća u ulju (0,2%) je nešto veći u odnosu na Pravilnik (udio max. 0,05%) te je potrebno produžiti vrijeme sedimentacije sirovog ulja kako bi se još više istaložile krute čestice iz ulja.

U Tablici 9. prikazani se rezultati ispitivanja utjecaja dodatka antioksidanasa (prirodni i sintetski) na oksidacijsku stabilnost (održivost) hladno prešanog ulja kikirikija. Test oksidacijske stabilnosti proveden je na temperaturi 98°C u termostatu tijekom 20 sati.

Dobiveni rezultati pokazuju da tijekom testa dolazi do postepenog porasta vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) zbog sve većeg oksidacijskog kvarenja kod konstantne temperature 98°C. Hladno prešano ulje kikirikija (kontrolni uzorak) nakon 20 sati testa imalo je vrijednost Pbr 3,57 mmol O₂/kg ulja.

Pojedinačnim dodatkom prirodnih antioksidanasa došlo je do stabilizacije ulja tj. porasta otpornosti ulja prema oksidacijskom kvarenju, osim kod dodatka α - tokoferola (0,05%) gdje je zapažen veći Pbr (4,08 mmol O₂/kg) u odnosu na kontrolni uzorak nakon 20 sati testa.

Dodatkom ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS), udjela 0,2%, u ulje došlo je do najveće zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja, nakon 20 sati testa Pbr je najniži 1,75 mmol O₂/kg. Dobar efekt zaštite ulja od oksidacije postignut je i dodatkom ekstrakta maslinove komine (tip RAMEB CD) udjela 0,2%, gdje je Pbr 2,02 mmol O₂/kg nakon 20 sati. Podjednako antioksidacijsko djelovanje pokazuje ekstrakt kadulje (0,2%) i ekstrakt maslinove komine (tip HP β CD), udjela 0,2% pri čemu je nakon 20 sati testa vrijednost Pbr podjednaka. Vrlo mala zaštita ovog ulja od oksidacijskog kvarenja ostvarena je korištenjem mješavine tokoferola (0,05%). Vrijednost Pbr je 3,40 mmol O₂/kg nakon 20 sati testa, dakle malo niža vrijednost Pbr u odnosu na kontrolni uzorak (3,57 mmol O₂/kg).

Također primjenom sintetskih antioksidanasa propil galata (PG) i butil hidroksianisola (BHA) udjela 0,01%, postignuta je zaštita ulja kikirikija od oksidacijskog kvarenja. Primjenom PG postignuta je znatno veća efikasnost zaštite ulja od oksidacije (Pbr je 1,58 mmol O₂/kg) u odnosu na BHA (Pbr je 3,40 mmol O₂/kg) nakon 20 sati testa.

6.ZAKLJUČCI

Na temelju istraživanja utjecaja kondicioniranja jezgre kikirikija prije prešanja, dodatka ljuske suncokreta te dodatka antioksidanasa u ulje dobiveni su sljedeći rezultati:

1. Temperatura kondicioniranja utječe na iskorištenje ulja kikirikija. Porastom temperature zagrijavanja kikirikija prije prešanja dolazi do porasta količine sirovog ulja i hladno prešanog ulja.
2. Dodatak ljuske suncokreta u jezgru kikirikija prije prešanja utječe na iskorištenje sirovog ulja. Porastom količine dodane ljuske s 3%, na 6%, 9% dolazi do porasta volumena proizvedenog sirovog ulja i hladno prešanog ulja uz smanjenje udjela zaostalog ulja u pogači.
3. Ispitivani prirodni antioksidansi efikasno štite ulje kikirikija od oksidacijskog kvarenja, osim α -tokoferola (0,05 %).
4. Dodatkom ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) ostvarena je veća zaštita ulja od oksidacije u odnosu na druge ispitivane prirodne antioksidanse.
5. Korištenjem ekstrakta maslinove komine (RAMEB) postignuta je značajna zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja.
6. Podjednaka antioksidacijska aktivnost u zaštiti ulja zapažena je dodatkom ekstrakta kadulje i ekstrakta maslinove komine (tip HP β CD).
7. Mješavina tokoferola neznatno usporava oksidacijsko kvarenje ulja kikirikija.
8. Sintetski antioksidans propil galat efikasnije štiti ulje kikirikija od oksidacije u odnosu na butil hidroksianisol.

7.LITERATURA

- Abramović H, Abram H: Effect of added rosemary extract on oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Acta agriculturae Slovenica* 87 (2):225-261, 2006.
- Bandoniene D, Pukalskas A, Venskutonis P, P.R. Gruzdiene: Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. *Food Res. Int.*, 33, 2000.
- Bockisch M: *Fats and oils handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Brice BA, Swain ML, Schaeffer BB, Ault WC: Oil and Soap. *J. Opt. Soc. Am.*, 22:219-224, 1945.
- Brice BA, Swain ML: Oil and Soap. *J. Opt. Soc. Am.*, 35:532-544, 1945.
- Broadbent C.J, Pike O.A: Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80:59-63, 2003.
- 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.Nutr.*, 65 (suppl), 1597S-1610S, 1997.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi sad, 2005.
- Eskin N., Przybylski R: Antioxidants and shelf life of foods. In Eskin N., Robinson DS.: *Food Shelf Life Stability*. CRS press NY, Washington, 2001.
- Farhoosh R, Einafshar S, Sharayei P: The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry* 115:933-938, 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.
- Frega N, Mozzon M, Lercker G: Effect of Free Fatty Acids on Oxidative stability of Vegetable oil. *J Am Oil Chem Soc* 76 (3):325-329, 1999.
- Gunstone FD, Norris FA: *Lipids in Foods*. Pergamon Press, Frankfurt, 1983.
- Gunstone FD: *The Chemistry of Oils and Fats*. Blackwell Publishing, UK, 2004.
- Harš AR, Hadolin M, Knez Z, Bauman D: Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chem.*, 71, 2000.
- Hui YH: Safflower oil. In Bailey's industrial oil and fat products 2, Edible oils and fat products: Oils and oil seeds 411-455, Fifth Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 1996.

- Kim IH, Kim CJ, You JM, Lee KW, Kim CT, Chung SH, Tae BS: Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *Journal of The American Oil Chemist's Society*, 79:413-418, 2002.
- Kim IH, Kim MH, Lee YC: Oxidative stability and extraction of perilla seed oil with supercritical carbon dioxide. *Food Science and Biotechnology*, 7:177-180, 1998.
- Kim JH, Jeon SM, An, MY, Ku, SK, Lee JH, Choi MS, Moon KD: Effects of diet Korean safflower (*Chartamus tinctorius* L.) seed powder on bone tissue in rats during the recovery of rib fracture. *Journal of Korean Society Food Science and Nutrition* 27:698-704, 1998.
- Knight HB, Jordan EF, Jr., Swern J: *J Biolo. Chem.*, 164:477-482, 1946.
- Koprivnjak O: Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola. MIH d.o.o., Poreč, 2006.
- Lampi AM, Kamal-Eldin A, Piironen V: Tocopherols and tocotrienols from oil and cereal grains. In Shi J, Mazza G, Maguer ML, *Functional Foods. Biochemical and Processing Aspects*, str. 2. CRC Press, Boca Raton, 2002.
- 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. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, str 63, 1986.
- Madhavi DL: Food Antioxidants: Technological, Toxicological and Health Perspectives Food Science and Technology, CRC Press, 1996.
- Mandić ML: *Znanost o prehrani*. Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2007.
- Merill LI, Pike OA, Ogden LV, Dunn ML: Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils With Added Antioxidants. *J. Am. Chem. Soc.*, 85:771-776, 2008.
- Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja RH: Pravilnik o jestivim uljima i mastima. Narodne novine 41/12, 2012.
- Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi RH: Pravilnik o prehrambenim aditivima. Narodne novine 81/08, 2008.
- Moyad MA: An introduction to dietary/supplemental omega-3 fatty acids for general health and prevention. Part I. Urologic Oncology: Seminar and Original Investigations 23:23-35, 2005.
- O'Brien RD: Fats and Oils: Formulating and Processing for Application, CRC Press, Washington, 2004.
- Oomah BD, Mazza G: Health benefits of phytochemicals from selected Canadian crops. *Trends Food Sci. Technol.* 10:193-198, 1999.

- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Patterson HBW: Handling and storage of oilseeds: Oils, fats and meals. Elsevier, London i New York, 1989.
- Prospektni materijal kompanije H.L.S. Ltd.: *Characteristics and composition of vegetable oils*. Industrial Engineering Company, Petah-Tikva, Israel.
- Przybylski R, Malcolmson LJ, Eskin NAM, 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.
- Rade D, Morkovčak Z, Štrucelj D: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*. Durieux, Zagreb, 2001.
- Rade D, Škevin D: *Maslinovo ulje i zdravlje – važnost maslinovog ulja u prehrani*. Popularni stručni članci iz područja PBN-a. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2004.
- Sabilov CM, Fronczek C, Astete CE, Khachatryan L, Leonardi C: Effects of Temperature and UV Light on Degradation of α -Tocopherol in Free and Dissolved Form. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 86:895-902, 2009.
- Shahidi F, Zhong Y: Antioxidants: Regulatory status. In F. Shahidi: *Bailey's Industrial Oil and Fats and Products*. Newfoundland, Canada, 2005.
- Shahidi F: Natural antioxidants: an overview. In *Natural antioxidants*. Chemistry Health Effects and Applications. Ed. F. Shahidi, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997.
- Shahidi F: Quality Assurance of Fats and Oils. In F. Shahidi: *Bailey's Industrial Oil and Fats Products*. Newfoundland, Canada, 2005.
- Smith J: Safflower oil. In Shahidi F, *Bailey's Industrial Oil and fat Products*, str. 2. John Wiley i Sons, Inc., pp. 491-535, 2005.
- Suja KP, Abraham JT, Thamizh SN, Jayalekshmy A, Arumughan C: Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry* 84:393-400, 2004.
- Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti*. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1972.
- Škevin D: Utjecaj prirodnih antioksidanasa na održivost i svojstva djevičanskog maslinovog ulja sorte oblica i buharica. *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2003.
- Thomasson HJ: *Les acides gras essentiels*. Journées d'information sur les corps gras alimentaires. ITERG, Paris, 1962.

Web 1: (<https://medjimurje.hr/magazin/zdravlje-i-ljepota/ulje-od-kikirikija-zasto-je-dobro-konzumirati-ulje-od-kikirikija-14346/>) (21.2.2019)

Web 2 : <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kikiriki> (22.2.2019)

Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilization of edible oils with nature antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103, 2001.

Yoshida H, Takagi S: Effects of seed roasting temperature and the time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 75:19-26, 1997.