Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja iz koštice marelice

Stanković, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:109:649223

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Jelena Stanković

UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA I DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST HLADNO PREŠANOG ULJA IZ KOŠTICE MARELICE

DIPLOMSKI RAD

Osijek, prosinac 2015.

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: Tehnologija ulja i masti
Tema rada: je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 10. srpnja 2014.
Mentor: *izv.prof.dr.sc. Tihomir Moslavac*
Pomoć pri izradi: *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVNJA I DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST HLADNO PREŠANOG ULJA IZ KOŠTICE MARELICE

Jelena Stanković, 192- DI

Sažetak:
Postupkom prešanja koštice marelice proizvedena su tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Nakon postupka centrifugiranja sirovog ulja dobiveno je hladno prešano ulje koštice marelice i određeni su mu parametri kvalitete ulja (SMK, Pbr, vode, netopljivih nečistoća, saponifikacijski i jodni broj). Ispitivali smo utjecaj procesnih parametara prešanja (temperatura, veličina otvora glave preše i frekvencija elektromotora) na iskorištenje ulja kao i utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja iz koštice marelice. Antioksidansi koji su korišteni u ovom ispitivanju su: ekstrakt ružmarina, ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt nara te eterično ulje majčine dušice, origana, bosiljka i rtanjskog čaja. Nakon istraživanja utvrđeno je: najveće iskorištenje ulja kod prešanja sjemenki koštica marelica dobiveno je kod procesnih parametara nastavak za izlaz pogače 6 mm, frekvencija elektromotora 20 Hz i temperatura glave preše 100 °C. Dužim zagrijavanjem i porastom snage uređaja kod mikrovalnog zagrijavanja povećava se i brzina oksidacije ulja marelice. Od ispitivanih prirodnih antioksidanasa najbolji antioksidacijski utjecaj pokazuju ekstrakt nara (0,1%), ekstrakt ružmarina (0,3%) i eterično ulje majčine dušice (0,05%).

Ključne riječi: ulje marelice, mikrovalno zagrijavanje, antioksidansi, oksidacijska stabilnost
Rad sadrži: 59 stranica
14 slika
13 tablica
30 literaturnih referenci
Jezik izvorni: 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: 21. prosinac 2015.

Rad je u tiskanom i električnom (pdf formatu) 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

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of Oils and Fats
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its Session no. X held on July 10, 2014.
Mentor: *Tihomir Moslavac.* PhD. Associate prof.
Technical assistance: *Daniela Paulik,* technical associate

THE IMPACT OF MICROWAVE HEATING AND ANTIOXIDANTS ON OXIDATIVE STABILITY OF COLD-PRESSED APRICOT KERNEL OIL

Jelena Stanković, 192- DI

Summary
In the process of molding apricot kernels three products are produced: crude oil, oil sludge and cake. After ten days of deposition and vacuum filtration of crude oil we obtained cold-pressed apricot kernel oil and quality parameters were determined (SMK, PBR, water insoluble impurities, saponification and iodine number). We examined the impact of molding process parameters (temperature, size of the press head hatch and electromotor frequency) to utilization of oil and the impact of microwave heating and the addition of antioxidants on oxidative stability of cold-pressed oil from the apricot kernel. Antioxidants used in this assay are: rosemary extract, green tea extract, pomegranate extract and essential oil of thyme, oregano, basil and heather (savory) tea. After research it was found that maximum utilization of oil during pressing seeds of apricot kernel is obtained by the process parameters: cake extension length 6 mm, electromotor frequency 20 Hz, and the press head temperature of 100 °C. Increased power and longer microwave heating increases the rate of oxidation of apricot oil. Of the tested natural antioxidants the best antioxidant effect showed pomegranate extract (0.1%), rosemary extract (0.3%) and the essential thyme oil (0.05%).

Key words: apricot oil, microwave heating, antioxidants, oxidative stability
Thesis contains: 59 pages
14 figures
13 tables
30 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 21, 2015.

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

Veliko hvala mentoru, izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na silnim savjetima i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada, na utrošenom vremenu i trudu.

Veliko hvala tehničarki Danieli Paulik koja je svojim znanjem, strpljenjem, voljom i trudom pomogla pri izradi eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Roditelji moji, kada bi svako drugo dijete imalo roditelje poput Vas, svijet bi bio ljepše mjesto, hvala Vam na podršci, ljubavi. Vi ste mi ovo omogućili.

Hvala mojoj cijeloj obitelji, bratu i sestrama, nećaku i nećakinjama, jer su svojom čistoćom olakšali svaku prepreku, s vama je sve lakše.

Dajana; cimerice, prijateljice, hvala ti što si bila uz mene kad je bilo teško, imamo divnih uspomena, a još ih tek trebamo praviti. Uvijek si tu.

Danijela, kad se sjetim zajedničkog učenja i bodrenja, neprospavanih noći. Bez tebe ne bi bilo isto ovo sve.

Hvala Vam!

SADRŽAJ

1. UVOD……..1
2. TEORIJSKI DIO……3
   - 2.1. JESTIVA BILJNA ULJA……4
   - 2.2. PODJELA I SVOJSTVA BILJNIH ULJA……9
     - 2.2.1. Koštice marelice……...10
   - 2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA……..12
     - 2.3.1. Priprema sirovine……13
     - 2.3.2. Prešanje……...15
     - 2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća……16
     - 2.3.4. Pakiranje i skladištenje ulja……16
   - 2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA……17
     - 2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi…….....17
     - 2.4.2. Kemijski procesi…….....19
   - 2.5. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA……...21
   - 2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE……...22
   - 2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA……25
   - 2.8. MIKROVALNO ZAGRIJAVANJE……27
     - 2.8.1. Utjecaj mikrovalova na oksidacijske promjene u biljnim uljima……28
3. EKSPREIMENTALNI DIO……29
   - 3.1. ZADATAK……...30
   - 3.2. MATERIJALI I METODE……30
     - 3.2.1. Materijali……...30
     - 3.2.2. Metode……..33
       - 3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači……..……33
       - 3.2.2.2. Određivanje stupnja djelovanja preše……...……...33
       - 3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja……...……...34
       - 3.2.2.4. Određivanje karakteristika za identifikaciju ulja……...36
       - 3.2.2.5. Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti……..37
       - 3.2.2.6. Određivanje održivosti biljnih ulja……..38
         - 3.2.2.6.1. Mikrovalno zagrijavanje……..38
4. REZULTATI……39
5. RASPRAVA……48
6. ZAKLJUČCI……53
7. LITERATURA……..56

Popis oznaka, kratica i simbola

NMK – nezasićene masne kiseline

MK – masne kiseline

SMK – slobodne masne kiseline

AO – antioksidans

ROO· - slobodni radikal peroksida

R· - slobodni radikal masne kiselina

ROOH - hidroperoksid

CS – Oxy'Less CS , antioksidans

GT - ekstrakt zelenog čaja

Pbr - peroksidni broj

Abr - anisidinski broj

OV – oksidacijska vrijednost

KOH – kalijev hidroksid

KI - kalijev jodid

NaOH – natrijev hidroksid

$Na_2S_2O_3$- natrijev tiosulfat

1. UVOD

Hladno prešana ulja i nerafinirana ulja zbog svog su kemijskog sastava, posebice esencijalnih masnih kiselina, izrazito važna za očuvanje zdravlja, prevenciju bolesti te su veliki izvor energije za ljudski organizam, upravo zbog toga ih treba svakodnevno unositi u organizam. Ulja i masti, također, poboljšavaju okus i doprinose sitosti, sastavni su dio svih staničnih membrana. Osim vrste jestivog ulja i masti, bitno je znati količinu koju trebamo svakodnevno unositi u organizam. Unos optimalne količine masti ovisi o više čimbenika: dobi, navikama prehrane, stilu života i dr. Osim prehrambenog značaja, biljna ulja se koriste i u proizvodnji farmaceutskih, kemijskih i kozmetičkih proizvoda. Upravo ovo sve nabrojano pokazuje koliko veliko značenje imaju jestiva ulja u cjelokupnom životnom procesu.

U jestiva biljna ulja spadaju ulja koja se dobivaju iz raznih biljaka uljarica (soja, uljana repica, orasi, badem, suncokret itd.). U ovom diplomskom radu, proizveli smo ulje iz koštica marelice. Postupkom hladnog prešanja koštice marelice proizvedena su tri proizvoda: *sirovo ulje, uljni talog i pogača*. Nakon prešanja, iz sirovog ulja, postupkom centrifugiranja dobiveno je hladno prešano ulje. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja važna je kvaliteta sirovine. Prije prešanja, sirovina se čisti, suši, ljušti i usitnjava. Sirovo ulje dobiveno postupkom prešanja, isključivo se može pročišćavati pranjem vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Ovim diplomskim radom, istraživali smo utjecaj parametara hladnog prešanja na iskorištenje i parametre kvalitete ulja koštice marelice. Također ispitivan je i utjecaj mikrovalnog zagrijavanja na oksidacijsku stabilnost svježe proizvedenog ulja iz koštice marelice te utjecaj dodatka antioksidanasa u različitim udijelim na održivost ulja. Kod metode mikrovalnog zagrijavanja, utjecali smo na ulje pri različitim parametrima: utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja, kod konstantnog vremena tretiranja od 5 minuta, sa i bez dodanog antioksidansa, zatim utjecaj vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, sa i bez dodanog antioksidansa.

Oksidacijsku stabilnost definiramo kao vrijeme kroz koje se ulja mogu čuvati od procesa autooksidacije i narušavanja njegovih senzorskih svojstava i kvalitete.

Antioksidansi su tvari koje prisutne u malim koncentracijama sprječavaju (usporavaju) proces oksidacijskog kvarenja i produžuju održivost ulja. Antioksidansi mogu biti prirodni i sintetski.

Biljna ulja su podložna oksidacijskom kvarenju, zbog toga je iznimno bitno poznavati svojstva ulja kao bismo ih znali pravilno čuvati i održati njihovu kvalitetu.

1. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Masti i ulja su u vodi netopljive tvari biljnog i životinjskog podrijetla. To su trigliceridi, esteri masnih kiselina i alkohola glicerola koji sadrže manju količinu (1-2%) negliceridnih komponenata koji se ne saponificiraju s alkalijama. Ulja sadrže više nezasićenih masnih kiselina i na sobnoj temperaturi su u tekućem agregatnom stanju za razliku od masti koje sadrže više zasićenih masnih kiselina i pri sobnoj temperaturi su u čvrstom agregatnom stanju. Jestiva ulja i masti pripadaju grupi spojeva koji imaju zajednički naziv LIPIDI (gr. lipos- masti), netopljivi su u vodi, a topljivi u organskim otapalima (heksan).

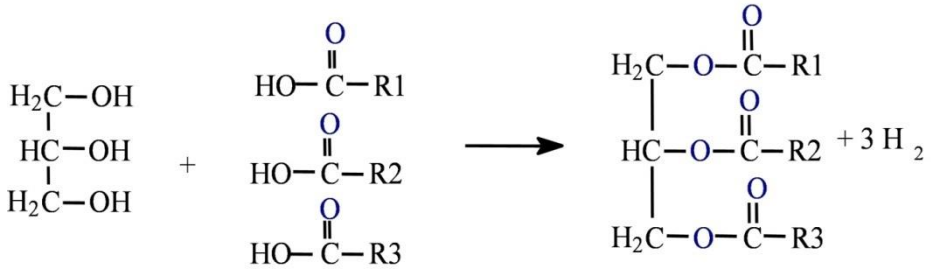
Obzirom na strukturu i sastav biljnih ulja, lipidi se dijele na:

- jednostavne lipide (masti, voskovi),
- složene lipide (fosfolipidi, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi),
- derivate lipida (masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, ketoni, steroli).

Jednostavni lipidi

U jednostavne lipide ubrajamo triacilglicerole (trigliceride) masnih kiselina koje nalazimo u prirodi prisutne s malim količinama lipidima drugih skupina, te voskovima koji predstavljaju estere viših masnih kiselina i viših masnih alkohola.

Ulja i masti su kondenzacijski proizvod jedne molekule alkohola glicerola i triju molekula masnih kiselina. Masne kiseline predstavljaju reaktivni dio molekule triacilglicerola pa imaju veliki utjecaj na njegova kemijska svojstva. (Swern, 1972.). Na **Slici 1** prikazana je reakcija nastajanja triacilglicerola iz masnih kiselina i alkohola glicerola.



GLICEROL + 3 molekule MASNE KISELINE → TRIACILGLICEROL + 3 VODA

Slika 1 Nastajanje triacilglicerola

Složeni lipidi

Složeni lipidi uključuju derivate fosforne kiseline, tj. fosfolipide, lipidi koji sadrže ostatke ugljikohidrata, tj. glikolipide, aminolipide, sulfolipide. Negliceridne sastojke u prirodnim uljima čine fosfatidi (fosfolipidi), karoteni, voskovi, steroli, vitamini A,D i E, tokoferoli, pigmenti klorofil i gosipol, aldehidi, ketoni, glikozidi, masni alkoholi i tragovi metala. Njihov udio u prirodnim biljnim uljima iznosi 1 – 2 %, u nekima i do 3,5 %. Određeni negliceridni sastojci u prirodnim uljima su poželjni (npr. vitamini, karoteni) te poboljšavaju kvalitetu ulja prilikom rafinacije, dok npr. voskovi, fosfatidi i tragovi metala predstavljaju nepoželjni dio negliceridnih sastojaka u prirodnim uljima jer uvelike mogu pogoršati kvalitetu ulja prilikom rafinacije, pa ih je potrebno ukloniti iz ulja tijekom rafinacije.

Derivati lipida

U derivate lipida ubrajaju se: masne kiseline, vitamin D, vitamin E, alkoholi (steroli), ugljikovodici (karoteni).

Masne kiseline se razlikuju po:

- broju ugljikovih atoma u molekuli,
- zasićenosti,
- broju dvostrukih veza,
- prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze.

Obzirom na broj ugljikovih atoma razlikujemo:

- masne kiseline kratkog lanca (broj ugljikovih atoma do 8),
- masne kiseline srednjeg lanca (broj ugljikovih atoma od 8 do 12),
- masne kiseline dugačkog lanca (broj ugljikovih atoma iznad 12).

Obzirom na stupanj nezasićenosti masne kiseline dijele se na:

- zasićene masne kiseline,
- nezasićene masne kiseline (Swern, 1972.).

Zasićene masne kiseline (SFA)

Kod zasićenih masnih kiselina radikal (R) je jednostavan parafinski lanac u kojem je svaki C-atom zasićen. Najvažnije svojstvo je da su slabo reaktivne za reakciju na lancu, te dominiraju u mastima koje su na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju (masti životinjskog porijekla).

Opća formula: CH_3-(CH_2)n-COOH

U prirodnim uljima i mastima najčešće dolaze zasićene masne kiseline s C_4 – C_{22} atoma, masne kiseline sa 24 i 26 C- atoma dolaze u voskovima (npr. suncokretovo ulje) (Moslavac, 2013.)

Tablica 1 Važnije zasićene masne kiseline

Naziv masne kiseline	Broj C atoma	Formula
Maslačna kiselina	4	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Kapronska kiselina	6	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Kaprilna kiselina	8	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Kaprinska kiselina	10	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Laurinska kiselina	12	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Miristinska kiselina	14	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitinska kiselina	16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Stearinska kisleina	18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Arahidska kiselina	20	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Behenijska kiselina	22	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Lignocerinska kiselina	24	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$

Povećanjem broja C atoma u molekuli raste i točka topljenja masnih kiselina. Najvažnije zasićene masne kiseline su: laurinska, miristinska, palmitinska i stearinska masna kiselina **Tablica 1**.

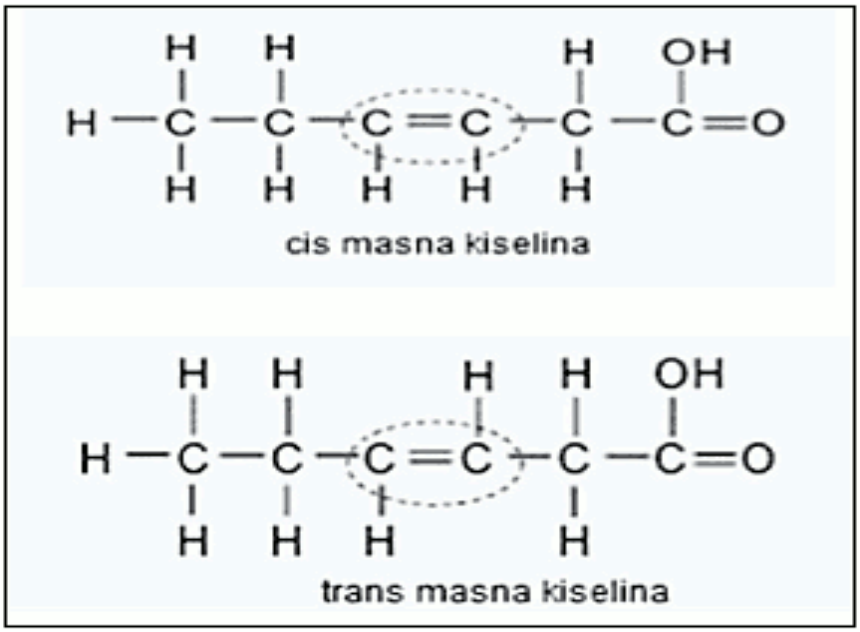
Nezasićene masne kiseline

Masne kiseline koje imaju u molekuli jednu ili više (=) veza (1 – 6 veze). Ovisno o broju (=) veza dijele se na:

- mononezasićene (1 dvostruka veza)

- polinezasićene (više dvostrukih veza)

U biljnim i animalnim mastima najviše dolaze masne kiseline sa 18 C- atoma i jednom, dvije ili tri (=) veze. Nezasićene masne kiseline dominiraju u uljima, te su na sobnoj temperaturi u tekućem stanju (maslinovo, sojino, suncokretovo ulje i dr.), jer se točka topljenja smanjuje s dvostrukim vezama. Nezasićene masne kiseline mogu biti u dva geometrijska izomerna oblika, cis i trans obliku (**Slika 2**). Prirodne nezasićene masne kiseline su u cis konfiguraciji, a trans nezasićene masne kiseline nastaju tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije biljnih ulja (O'Brien, 2004.). Kemijski sastav oba oblika je jednak, dok im se fizikalna svojstva razlikuju zbog razlike u konfiguraciji, broj cis i trans izomera ovisi o broju dvostrukih veza u nezasićenim masnim kiselinama. Određivanje udjela trans masnih kiselina je vrlo važno zbog određivanja kvalitete masti i kontrole procesa hidrogenacije.



Slika 2 Cis i trans oblik nezasićene masne kiseline

Polinezasićene masne kiseline dijele se na: omega- 3 i omega- 6 (n-3 i n-6). Omega -3 skupini pripada α- linolenska kiselina i njezini derivati: eikosapentaenska kiselina (EPA), dokosapentaenska kiselina (DPH) i dokosaheksaenska kiselina (DHA). Najviše ih ima u ribljem ulju riba sjevernih mora, pastrvama i ulju biljaka, a kod uljarica se nalaze najviše u lanenom ulju, konopljinom ulju i repičinom ulju. Omega-6 skupini pripada linolna kiselina i arahidonska kiselina koju organizam može sintetizirati iz linolne kiseline (Mandić, 2003.). Oleinska kiselina sa 18 C atoma i jednom dvostrukom (=) vezom je najčešće prisutna mononezasićena masna kiselina. Jednostruko nezasićena oleinska kiselina je manje podložna oksidaciji od polinezasićenih

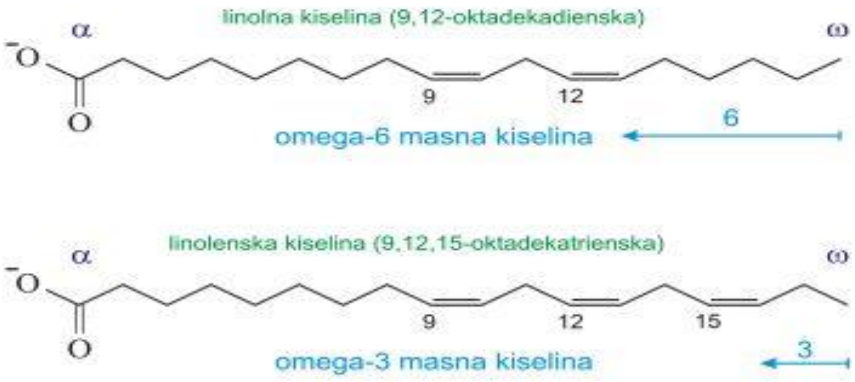
masnih kiselina (Rade i Škevin, 2004.). Najpoznatija polinezasićena masna kiselina je linolna masna kiselina. U **Tablici 2** prikazane su važnije nezasićene masne kiseline.

Tablica 2 Važnije nezasićene masne kiseline

Naziv masne kiseline	Broj C atoma	Formula
Palmitoleinska kiselina	16	$CH_3(CH_2)_3CH=(CH_2)_7COOH$
Oleinska kiselina	18	$CH_3(CH_2)_7CH=(CH_2)_7COOH$
Eruka kiselina	22	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$
Linolna kiselina	18	$CH_3(CH_2)_4CH=CH\cdot CH_2\cdot CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolenska kiselina	18	$CH_3CH_2CH=CH\cdot CH_2\cdot CH=CH\cdot CH_2\cdot CH=CH\cdot (CH_2)_7COOH$
Arahidonska kiselina	20	$CH_{3(}CH_2)_4(CH=CH\cdot CH_2)_4(CH_2)_2\cdot COOH$

Esencijalne masne kiseline

Esencijalne masne kiseline (EMK) su kiseline koje naš organizam ne može sam sintetizirati, pa ih je potrebno unositi hranom u organizam. U esencijalne masne kiseline ubrajamo linolnu i linolensku masnu kiseline (**Slika 3**). Ove dvije masne kiseline vrlo su važne za pravilna rast i razvoj organizma, rad stanica i funkciju organizma. Pripadaju grupi polinezasićenih masnih kiselina, linolna kisleina C 18:2, a linolenska kiselina C 18:3.



Slika 3 Esencijalne masne kiseline- strukturna formula

2.2 PODJELA I SVOJSTVA BILJNIH ULJA

Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja se razvrstavaju u sljedeće kategorije (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 nazivima:

- „Ulje“ za ulja dobivena postupkom rafinacije jedne vrste sirovih biljnih ulja
- „Biljno ulje“ za ulje dobiveno postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja.

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50 ºC. 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.

Osnovna podjela ulja prema porijeklu sirovine može biti:

- ✓ ulje iz mesnatog dijela ploda,
- ✓ ulja iz sjemena

Postoji podjela i prema porijeklu sirovine i podjela bazirana na većinskom udjelu masnih kiselina.

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: maslinovo ulje, palmino ulje, avokado i dr.
2. Ulja i masti iz sjemena ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:
    - laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice…)
    - masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac…)
    - ulje palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje…)
    - ulje oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buče, repice…)
    - ulje linolenske kiseline (lan, soja, konoplja, camelina sativa…)

3. Ulja prema porijeklu biljke:
    - Ulja iz leguminoza (kikirikijevo ulje, sojino ulje),
    - Ulja krstašica (repica, slačica- senf) (Bockisch, 1998.).

2.2.1. Koštice marelice

Marelica ili kajsija je važna i vrlo ljekovita biljka. Botanički se može opisati kao jednogodišnje stablo 2 – 10 m visine čiji plod dozrijeva krajem srpnja do sredine kolovoza. Prema vrsti i njegovoj strukturi je koštuničavo voće, s tankom vanjskom, pahuljastom kožom koja zatvara žuti mesnati dio (mezokarp). Stabla rano dolaze u rod i zbog toga daju obilne prirode. Plodovi su iznimno cijenjeni i predstavljaju odličnu sirovinu za proizvodnju različitih proizvoda kao što su džemovi, marmelade, kompoti, sokovi. Marelica se također suši i prerađuje u rakije odlične kvalitete. Sjemenke koštica marelice se nalaze kao sastavnice različitih proizvoda, uključujući pekarske i konditorske proizvode. Ono što je zanimljivo, sjemenka koštice marelice sadrže čak 50% ulja (Zhang i sur., 2009). Svježi plodovi marelice su ukusno, osvježavajuće voće, bogato

pristupačnim šećerima, organskim kiselinama, vitaminima, mineralnim tvarima itd. (Miljković, 1991.).

Najznačajnije sorte marelice:

- Vodeće sorte
  - Grosse Frühe (Velika rana)
  - Magyar kajszi (Mađarska najbolja)
  - Kečkemetska ruža (Kecskei rozsa)
- Prateće sorte
  - Stark Early Orange (Stark erli orindž)
  - Čečensko zlato (Miljković, 1991.)

Velika rana (Grosse Frühe)

Proširena na našem području i vrlo cijenjena, nepoznatog je podrijetla, a puno se uzgaja u svim europskim zemljama, naročito u Francuskoj i Njemačkoj. Razvija stabla bujna rasta, dozrijeva u drugoj polovici, odnosno krajem lipnja. Plod je velik, okruglast, a pri vrhu se sužava. Kožica je svijetlo narančasta s lijepo izraženim crvenilom na sunčanoj strani. Meso je odlične kvalitete, čvrsto, sočno, slatkasto-kiselkasta okusa ugodne arome. Ova sorta je otporna prema hladnoći i niskim zimskim temperaturama.

Mađarska najbolja (Magyar kajszi)

Kod nas je najviše proširena u uzgoju i pripada srednje ranim sortama. Odlikuje se dobrom bujnošću, redovitom i obilnom rodnošću. Dozrijeva 10 do 15 dana nakon Velike rane. Plod je srednje velik do velik, okruglasta oblika, narančasto-žute boje kožice s lijepim, crvenim krugovima i šarama na sunčanoj strani. Meso je sočno, topivo, slatkasto-kiselo, aromatično i vrlo kvalitetno. Koštice se lagano odvajaju od mesa, plodovi su prikladni za potrošnju u svježem stanju, za sušenje i razne prerađevine.

Stark Early Orange

Dobro poznata američka sorta. Uzgaja se u SAD-u i nekim zemljama Europe. Razvija bujna stabla, koja u rod dolaze malo kasnije, a redovito i obilno rađaju. Cvate rano do srednje rano, dozrijeva u prvoj polovici srpnja. Plod je srednje velik, a uz obilnu rodnost čak i sitan, ovalno-okruglastog oblika. Kožica je narančaste boje s lijepim crvenilom na sunčanoj strani, a meso je čvrsto, sočno, slatkasto-kiselkastog okusa i dolične kvalitete (Miljković, 1991.).

FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA KOŠTICE MARELICE

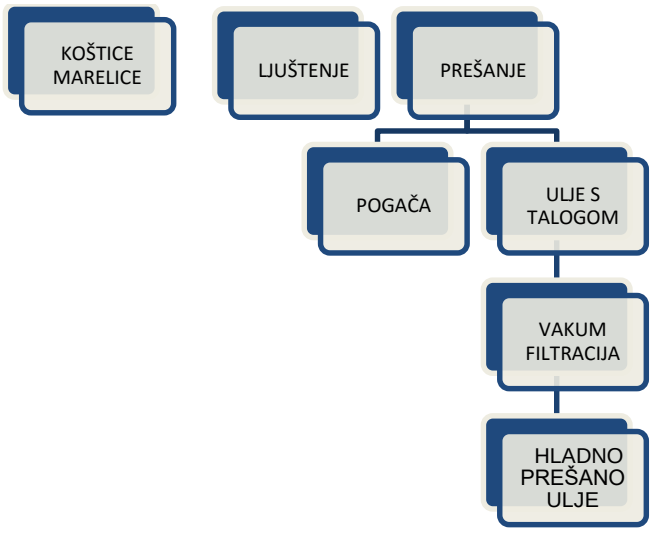
Koštice marelice sadrže veliki udio bioaktivnih komponenti, velikog antioksidacijskog djelovanja zbog bogatog sadržaja polifenola, te se konzumacija marelica preporuča za ljudsko zdravlje. Mononezasićene i polinezasićene masne kiseline imaju važnu ulogu u ljudskoj prehrani i zdravlju, jer ti spojevi mogu smanjiti krvni tlak, ukupnu razinu kolesterola u krvi, smanjiti oksidativni stres i održavati tjelesnu težinu (Turan i sur., 2007.). Ulje koštice marelice sadrže i bogati udio tih spojeva, osobito oleinsku i linolnu kiselinu. Koštice marelice sadrže i cijanogene glikozide, od kojih je najzastupljeniji amigdalin. Enzimskom razgradnjom amigdalina može doći do stvaranja cijanida. Prekomjerna konzumacija sjemenki koje sadrže veliku količinu amigdalina može uzrokovati akutno ili kronično trovanje ljudi i životinja (Silem i sur., 2006.).

2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Hladno prešana jestiva biljna ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50 ºC. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja sirovog ulja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (NN 41/12).

Tehnološki proces proizvodnje hladno prešanog ulja i nerafiniranog ulja obuhvaća dvije osnovne faze: (**Slika 4)**

- priprema sirovine za prešanje i
- proizvodnja ulja prešanjem



Slika 4 Blok shema tehnološkog procesa proizvodnje hladno prešanog ulja koštica marelice

Prilagodba parametara hladnog prešanja ovisno o polaznoj sirovini kako bismo dobili što kvalitetnije ulje i što veće iskorištenje prilikom postupka prešanja prikazana je u **Tablici 3.**

Tablica 3 Primljenjeni procesni parametri prešanja sjemenki koštice marelice s kontinuiranom pužnom prešom

VELIČINA OTVORA ZA IZLAZ POGAČE (mm)	TEMPERATURA GLAVE PREŠE (ºC)	FREKVENCIJA ELEKTROMOTORA (brzina pužnice) (Hz)
8	80	20
6	80	20
6	100	20

Izdvajanje ulja treba, prije svega prilagoditi različitim polaznim sirovinama. Razne sirovine treba pripremiti tako da se ulje što lakše izdvoji, a istovremeno zbog odsustva rafinacije, ulje mora biti što bolje kvalitete. Priprema obuhvaća: ljuštenje i mljevenje. Na prešanje može ići i sirovina bez ljuštenja i mljevenja, što ovisi o vrsti sirovine (Dimić, 2005.).

2.3.1. Priprema sirovine

Ljuštenje koštica i čišćenje sjemenki (**Slika 5**) podrazumijeva pripremu sirovine za prešanje. Ljuštenje sjemenki uljarica obavlja se zbog: (**Slika 6**)

- poboljšanja kvalitete ulje
- povećanja kapaciteta i iskorištenja preše i
- poboljšanja kvalitete pogače



Slika 5 Koštice marelice



Slika 6 Sjemenke koštice marelice

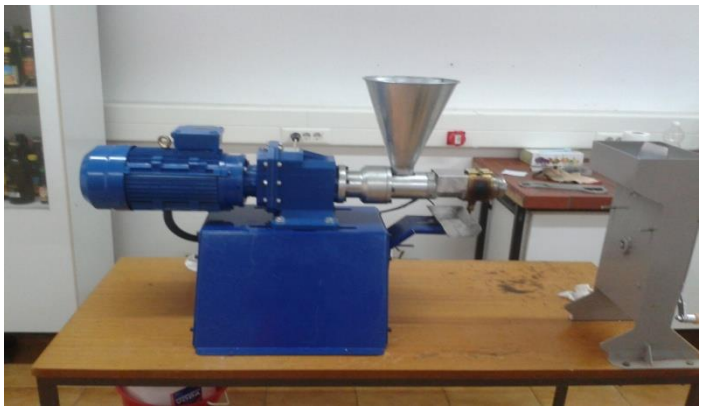
Ljuštenje se provodi najčešće mehaničkim putem, pomoću ljuštilica. Ljuštenje mehaničkim putem zahtjeva razbijanje ljuske i oslobađanje jezgre te odvajanje ljuske od jezgre. Drugi načini ljuštenja su npr. pomoću rotirajućih ploča s različitim nazubljenjima, gdje se ploče postavljaju vertikalno jedna prema drugoj, a razmak između njih je moguće regulirati, zatim upotrebom para valjaka koji rade na sličnom principu kao i rotirajuće ploče.

2.3.2 . Prešanje

Prešanje predstavlja tehnološki postupak istiskivanja ulja iz prethodno pripremljene sirovine, primjenom visokog tlaka. Prešanje se provodi mehaničkim putem na pužnim ili hidrauličkim prešama, danas najčešće pužnim prešama.

Pužne preše

Prema načinu rada, preše mogu biti kontinuirane i diskontinuirane (šaržne). Razlika između kontinuiranih i diskontinuiranih preša je u kapacitetu proizvodne, šaržne preše (hidrauličke) ćemo koristiti kada imamo manje kapacitete proizvodnje, dok se kontinuirane pužne preše koriste kada imamo veće kapacitete proizvodnje. Glavni dijelovi pužnih preša (**Slika 7)** su vodoravna pužnica, koš koji se nalazi oko pužnice, konusna posuda za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše. Koš koji se nalazi oko pužnice je konusnog oblika, pa puž potiskuje materijal iz većeg u manji volumen uzrokuje sabijanje materijala i pri tome dolazi do spontanog porasta tlaka i cijeđenja ulja. Trenje u materijalu i preši je veliko, pa je porast temperature neizbježan. Visoka trenja mogu povisiti temperaturu materijala i do 170 ºC. kod proizvodnje hladno prešanih ulja visina temperature sirovog ulja koje napušta prešu je vrlo bitna, jer ne bi smjela biti veća od 50 ºC. Da bi se to postiglo potrebne su preše posebne konstrukcije ili blaži uvjeti prešanja tj. prešanje pri nižem tlaku. U tom slučaju sadržaj zaostalog ulja u pogači je veći, a prinos ulja je manji (Bockisch, 1998.).



Slika 7 Pužna preša kojom smo proizvodili ulje iz koštice marelice

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Postupkom prešanja proizvedeno sirovo ulje sadrži mehaničke (netopljive) nečistoće, vodu i sluzave tvari, koje mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva ulja i zbog toga ih je potrebno ukloniti iz sirovog ulja. Udio nečistoća u ulju nakon prešanja ovisi o: konstrukciji preše, krupnoći materijala i finoći usitnjavanja-mljevenja prije prešanja, samim parametrima prešanja (tlak, temperatura), kemijskom sastavu sirovine itd.

Postoji više načina izdvajanja netopljivih nečistoća iz sirovog ulja:

- taloženjem (sedimentacijom)
- filtracijom (filter preša) i
- centrifugiranjem separatorom

Taloženje (sedimentacija)

Sirovo ulje se nakon prešanja stavlja u posude ili rezervoare u kojima se provodi odvajanje krutih čestica. Odvajanje nečistoća taloženjem radi na principu razlike u specifičnoj masi čestica. Čestice nečistoća, koje imaju veću specifičnu masu od ulja, prirodnim putem se talože na dno posude i na taj način ih izdvajamo iz ulja.

Filtracija

Ovim postupkom, sirovo ulje se propušta kroz filter na kojem zaostaju nečistoće i na taj način se uspješnije i brže izdvajaju iz ulja. Filtersko sredstvo može biti izrađeno od pamuka, sintetskih materijala ili lana, a sam proces filtracije se može provesti na različitim izvedbama uređaja (vibracijska sita, filter preše, vakuum filter, centrifugalni separatori). Kapacitet filtracije je proporcionalan veličini filtracijske površine i brzini filtracije. Brzina filtracije ovisi o veličini pora filtera, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filteru, a brzina filtracije može se povećati dodatkom pomoćnog filtracijskog sredstva (Dimić, 2005.).

2.3.4. Pakiranje i skladištenje ulja

Do kvarenja ulja dolazi zbog enzimskih, kemijskih i mikrobioloških promjena kojima su podložna hladna prešana ulja. Iz tog razloga, izrazito je bitno voditi računa o ambalažnom materijalu u koji se pakira ulje i uvjetima čuvanja ulja. Zadaća ambalažnog materijala je da onemogući interakcije s proizvodom i potpuno ga zaštiti, osigurati zdravstvenu ispravnost, spriječiti prodiranje plinova, vodene pare i svjetlosti do proizvoda i imati dobra fizikalno-mehanička svojstva. Najčešće se upotrebljavaju tamno staklo, polimerni materijali, inox , kombinirani

materijali. Također, sama ambalaža, svojim zaštitnim svojstvima, dizajnom, oblikom, grafičkim rješenjima, tekstom deklaracije i logotipovima značajno utječe na prihvatljivost proizvoda od strane potrošača (Vučetin, 2004.).

2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Biljna ulja su proizvodi ograničene trajnosti koji vrlo brzo podliježu nepoželjnim promjenama: kemijskim reakcijama, enzimskim i mikrobiološkim promjenama, zbog kojih dolazi do kvarenja ulja. Proces kvarenja ovisi o brojnim čimbenicima, a glavni su kvaliteta ulja i uvjeti čuvanja. Posljedice navedenih promjena su nastanak spojeva koji narušavaju organoleptička svojstva ulja i smanjuju nutritivnu vrijednost ulja gubitkom nutritivno vrijednih bioloških tvari (vitamini, provitamini, esencijalne masne kiseline i dr.), a nastankom nepoželjnih i štetnih tvari kao što su polimeri i peroksidi. Vrlo je važno spriječiti kvarenje ulja već od samog ubiranja i skladištenja sirovina, ali i tijekom proizvodnje i upotrebe ulja praćenjem odgovarajućih parametra (Oštrić-Matiješević, Turkulov, 1980.). Posljedica kvarenja su razgradni produkti (isparljive karbonilne skupine i niže molekularne masne kiseline) koji ulju daju neugodan miris i okus. Neki razgradni produkti mogu biti i štetni za zdravlje (peroksidi, polimeri, malondialdehidi) pa se takve masti koriste u tehničke svrhe (Čorbo, 2008.).

Vrste kvarenja biljnih ulja:

- enzimski i mikrobiološki procesi,
- kemijski procesi

2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Za ove procese kvarenja neophodno je prisustvo enzima ili mikroorganizma, odgovarajuća sredina i uvjeti (količina vode, pH vrijednost, optimalna temperatura) za njihov razvoj. Enzimski procesi su karakteristični za sirovine, sjeme diše te oslobađa toplinu koja povećava temperaturu koja dalje povećava aktivnost enzima. Stoga je vrlo važno pravilno skladištiti sjemenke i plodove uljarica pod odgovarajućim uvjetima kako ne bi došlo do kvarenja. Enzimske i mikrobiološke procese dijelimo na: hidrolitičku razgradnju i ß – ketooksidaciju.

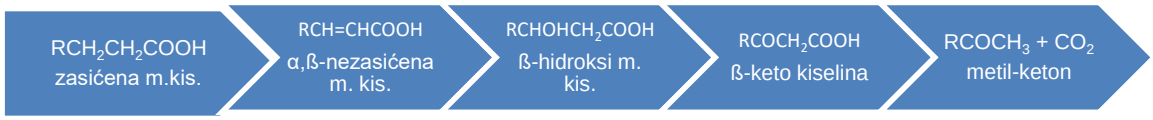
a) Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja je reakcija hidrolize triacilglicerola pod utjecajem lipolitičkih enzima uz prisustvo vode i povišene temperature pri kojoj dolazi do cijepanja esterske veze masnih kiselina i alkohola glicerola pri čemu nastaju slobodne masne kiseline. Temperatura veća od 80

ºC i niža od -20 ºC inaktivira lipolitičke enzime te dovodi do zaustavljanja procesa hidrolitičke razgradnje ulja (Rade i sur., 2001.). Rezultat hidrolitičke razgradnje ulja je povećanje kiselosti ulja i nastajanje diglicerida, monoglicerida i glicerola. Stupanj hidrolitičke razgradnje se određuje udjelom slobodnih masnih kiselina u ulju (SMK). Hladno prešana i nerafinirana ulja ne smiju sadržavati više od 2 % slobodnih masnih kiselina, izraženih kao oleinska kiselina (NN 41/12).

b) ß – ketooksidacija

ß – ketooksidacija je proces kvarenja karakterističan za masti i ulja u čijem sastavu prevladavaju masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca. Uzročnici ovog kvarenja su mikroorganizmi, točnije djelovanjem plijesni *Aspergillus* i *Penicillium*, te bakterija *Bacillus masantericus* i *Bacillus subtilis.* Kao posljedica ovog kvarenja nastaju primarni produkti ß - keto kiseline i metil ketoni kao sekundarni produkti reakcije (**Slika 8**). Već u malim količinama metil ketoni narušavaju organoleptička svojstva odnosno dovode do užeglosti ulja i masti. Reakcija se sprječava termičkom obradom (pasterizacija, sterilizacija), sniženjem pH vrijednosti ispod 5 i primjenom određenih konzervansa.



Slika 8 Blok shema reakcije ß-ketooksidacije

2.4.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja su:

- autooksidacija,
- termooksidacijske promjene i
- reverzija

a) Autooksidacija ulja i masti

Autooksidacija je vrsta kemijskog kvarenja biljnih ulja koja nastaje vezanjem kisika iz zraka na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina što dovodi do njihove oksidacije, odnosno autooksidacije, jer nastali produkti katalitički pospješuju daljnji tijek oksidacije. Hoće li proces autooksidacije biljnih ulja nastupiti brže ili sporije ovisi o sastavu ulja, uvjetima skladištenja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju proces oksidacije (Martin-Polvillo i sur., 2004.). Na povećanje brzine autooksidacije, također utječu povišene temperature, svjetlost i tragovi metala. Ulja s većim udjelom polinezasićenih masnih kiselina podložnija su autooksidaciji. Autooksidacija je lančana reakcija koja se odvija u tri faze:

1. Inicijacija- prva faza oksidacije
2. Propagacija- druga faza oksidacije
3. Terminacija- završna faza oksidacije

Inicijacija- prva faza oksidacije

$$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + \cdot HOO$$

masna kiselina slobodni radikal

U prvoj fazi autooksidacije ulja dolazi do homolitičkog cijepanja na metilnim skupinama nezasićenih masnih kiselina djelovanjem topline, energije vidljivog ili ultraljubičastog svijetla ili uz katalitičko djelovanje iona metala, tj. izdvaja se vodik i nastaju slobodni radikali masne kiseline.

Propagacija- druga faza oksidacije

U fazi inicijacije nastaju slobodni radikali masnih kiselina (R·) koji reagiraju s kisikom tvoreći peroksid - radikale (ROO·). Peroksid – radikali oduzimaju vodik iz molekule masnih kiselina i oslobađaju nove radikale masnih kiselina (R·) i nastaju hidroperoksidi (ROOH). Hidroperoksidi su nestabilni te se raspadaju na dva nova radikala RO· i HO·. Također, svaki od njih oduzima atom vodika iz molekula masnih kiselina i tako ponovno nastaju slobodni radikali R·, koji dalje pokreću novi lančani niz reakcija.

$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$$

$$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$$

$$2ROOH \rightarrow ROO\cdot + RO\cdot + H_2O$$

$$\cdot OH + RH \rightarrow R\cdot + H_2O$$

$$RO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROH$$

Primarni produkti (peroksidi i hidroperoksidi) i sekundarni (aldehidi, ketoni, alkoholi, masne kiseline, epoksidi i dr.) koji nastaju ovim reakcijama daju neugodan, užegnut okusi i miris ulju. Čak i mala količina ovih produkata, narušava senzorska svojstva ulja (Broadbent i Pike, 2003.). Procesom oksidacije gube se esencijalne masne kiseline, dolazi do oksidacije vitamina i provitamina, a nastali produkti djeluju toksično. Za autooksidaciju, ključne su polinezasićene masne kiseline zbog njihove brže oksidacije u odnosu na mononezasićene i zasićene masne kiseline.

Terminacija- završna faza oksidacije

U završnoj fazi nastali slobodni radikali međusobno reagiraju i stvaraju polimere (R-R, ROOR). Polimeri nemaju svojstva slobodnih radikala, pa se njihovim nastabkom usporava, odnosno završava proces oksidacije. Primarni produkti procesa su hidroperoksidi, a sekundarni produkti nastaju razgradnjom hidroperoksida (aldehidi, ketoni, alkoholi, kiseline i dr.) i daju neugodan užegnut miris i okus uljima čak i u vrlo malim koncentracijama. Mnogi od njih su vrlo reaktivni spojevi i mogu pokrenuti lančanu reakciju oksidacije *in vivo* (Shahidi, 1997.).

$$R\cdot + R\cdot \rightarrow R - R$$

$$R\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR$$

$$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow RPPR + O_2$$

b) Termooksidacija

Termooksidacija ulja pojavljuje se tijekom zagrijavanja ulja prženjem hrane na visokim temperaturama (>150 ºC) uz prisustvo vodene pare i zraka. Sam proces termooksidacije ovisi o vrsti ulja, visini temperature i vremenu izloženosti ulja visokoj temperaturi. Uz fizikalne promjene ulja, dolazi i do kemijskih promjena što zapravo dokazuje prisustvo termooksidacijskih promjena. Određivanje jodnog broja je glavna metoda za određivanje stvaranja dimera i polimera tijekom zagrijavanja, jer se tijekom termooksidacijskih promjena povisuje udio slobodnih masnih kiselina, broj osapunjenja i peroksidni broj. Kad se jodni broj snizi za 5%, ulje

se više ne smije koristiti za prženje. Osim oksidacijskih produkata, nastalih nakon određenog zagrijavanja ulja na povišenim temperaturama, nastaju i produkti termooksidacije: cikličke masne kiseline, dimeri i polimeri masnih kiselina, oksipolimeri i drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi (Vidyasagar i sur., 1974.).

c) Reverzija

Pojava koja je karakteristična za pojedina biljna ulja prilikom koje se nakon kraćeg vremena čuvanja ulja javlja neugodan miris i okus na ribu ili sirovinu. Ova pojava značajnija je kod ulja koja sadrže linolensku kiselinu (pr. sojino ulje), a usporava se djelomičnom hidrogenacijom ulja kako bi se uklonila linolenska kislina ili primjenom aditiva koja produžuju održivost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.5. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost ulja najviše ovisi i vrsti ulja, odnosno o sastavu masnih kiselina. Polinezasićene masne kiseline su reaktivnije od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina i oksidiraju puno brže. Zatim oksidacijska stabilnost ulja ovisi i o raspodjeli masnih kiselina u molekuli triglicerida, te o prisutnosti različitih komponenti u uljima koje mogu pogoršati održivost (slobodne masne kiseline, metali i dr.) i koje mogu poboljšati održivost (tokoferoli, karotenoidi, fenolne skupine i dr.). Oksidacijska stabilnost masti zavisi o geometrijskoj izomeriji i broju dvostrukih veza (Swern, 1972.). Stabilnost ulja prema oksidacijskom kvarenju može se poboljšati dodatkom antioksidanasa. Antioksidansi su tvari koje inhibiraju, usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja (Yanishlieva i Marinova, 2001.) odnosno to su tvari koje usporavaju propagaciju tako da deaktiviraju slobodne radikale.

2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE

Određivanje stupnja oksidacije ulja provodi se pomoću više metoda, jer ne postoji jedinstvena metoda koja daje podatke o stupnju oksidacijskih promjena u biljnim uljima. Metode za određivanja stupnja oksidacije mogu se podijeliti u tri grupe:

- senzorske metode,
- fizikalne metode,
- kemijske metode.

Princip metoda za određivanje stabilnosti ulja jest ubrzana oksidacija, pod utjecajem jednog ili više čimbenika koji ubrzavaju proces. Nikada se ne primjenjuje samo jedna metoda za određivanje ukupne slike nastale oksidacijske promjene i zbog toga se ne može dobiti kompletan uvid u nastale oksidacijske promjene u biljnim uljima.

a) Senzorske metode

Ove metode se primjenjuju za određivanje pojave neugodnog mirisa i okusa ulja nastalih oksidacijom. Senzorske metode su dobar pokazatelj oksidacijske stabilnosti ulja no, senzorska ispitivanja su subjektivna i nedovoljna za donošenje konačne ocjene. Iako su senzorske metode vrlo važne pri ispitivanju kvalitete ulja, danas se radi na bržim i jednostavnijim metodama za određivanje stupnja oksidacije ulja.

b) Fizikalne metode

UV- spektrofotometrija metoda je koja se primjenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kvalitete ulja. Temelji se na ovisnosti energije zračenja o kemijskom sastavu tvari. Za određivanje u UV i IR spektru koriste se spektrofotometri. Apsorpcijski spektrometri su uređaji koji električnim putem mjere apsorbanciju. Omjer apsorpcijskog maksimuma hidroperoksida linolne kiseline i konjugiranih diena (A_{232} nm) te apsorpcijskom maksimuma sekundarnih produkata oksidacije i konjugiranih triena (A_{270} nm) zove se R – vrijednost. R – vrijednost je dobar pokazatelj kvalitete ulja.

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

A_{232} nm – apsorbancija na 232 nm

A_{270} – apsorbancija na 270 nm

Ukoliko je R- vrijednost niska, ulje je lošije kvalitete, odnosno sadrži više konjugiranih triena i sekundarnih produkata oksidacije. Određivanje R- vrijednosti moguće je samo kod sirovih ulja, a ova metoda je najraširenija metoda određivanja stupnja oksidacije biljnih ulja (Dimić i Turkulov, 2000.). Ostale fizikalne metode za određivanje stupnja oksidacije biljnih ulja nalaze se u **Tablici 4**.

IR – spektrofotometrija se nikad ne koristi sama u analizi nepoznatih uzoraka, već se nadopunjuje s drugim metodama (npr. UV- spektorofotometrija, nuklearna magnetska rezonanca).

Plinska kormatografija ima najčešću primjenu kod određivanja zasićenih i nezasićenih masnih kiselina, koristi se za određivanje hlapljivih spojeva (npr. aldehidi, ketoni).

Indeks refrakcije je također jedna od metoda za određivanje stupnja oksidacije ulja. Konjugirani dieni hidroperoksida povećavaju indeks refrakcije.

Polarimetrija je kvantitativna i kvalitativna voltmetrijska metoda. Ova metoda radi na principu pojave polarizacije i depolarizacije radne elektrode pri elektrolizi analiziranog elektrolita. Prati se oksidacija ili redukcija ispitivanog uzorka na površini radne elektrode.

Tablica 4 Fizikalne metode za određivanje stupnja oksidacije

FIZIKLANE METODE	ISPITIVANI PARAMETRI
UV- spektrofotometrija	Konjugirani dieni/trieni
IR- spektrofotometrija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
NMR (nukl. magn. rezonanca)	Hidroperoksidi i alkoholi
Fluorescencija	Karbonilni spojevi (malonaldehidi) i ketoni
Plinska kromatografija	Hlapljivi spojevi
HPLC	Malonaldehidi i sekundarni produkti
Indeks refrakcija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Polarografija	Hidroperoksidi
Kulometrija	Hidroperoksidi
Kromatografija u koloni	Polimeri, polarni spojevi

c) Kemijske metode

Kemijske metode se najčešće primjenjuju za određivanje stupnja oksidacije ulja i masti. U **Tablici 5** su prikazani najčešći kemijski pokazatelji kvalitete biljnih ulja.

Tablica 5 Kemijske metode za određivanje stupnja oksidacije

KEMIJSKA METODA	ISPITIVANI PARAMETRI
Peroksidni broj (Pbr)	Peroksidi
TBK test (broj)	Malonaldehidi
Karbonilni broj	Svi spojevi sa karbonilnom skupinom

Anisidinski broj (Abr)	Nehlapljivi karbonilni spojevi
Kreis test	Epoksialdehidi i acetali
Oksidacijska vrijednost (OV) ili totox broj	Ukupni sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije

Peroksidni broj (Pbr)

Najčešće primjenjiva kemijska metoda za određivanje stupnja oksidacije biljnih ulja. Peroksidni broj označava razinu primarne oksidacije masnih kiselina i pokazuje količinu primarnih produkata oksidacije, a izražava se u miliekvivalentima O_2 ili mmol O_2/kg (Dimić i Turkulov, 2000). Najčešće se koristi jodometrijska metoda koja se zasniva na titrimetrijskom određivanju količine joda kojeg iz kalij – jodida oslobađaju peroksidi. Vrijednost peroksidnog broja se izračunava prema jednadžbi:

$$Pbr = (V_1-V_0) * 5 / m \text{ (mmol } O_2 \text{ / kg)}$$

V_1 = volumen otopine natrij-tiosulfata, c($Na_2S_2O_2$) = 0.01mol/L utrošenog za titraciju ulja (mL)

V_0 = volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m = masa uzorka ulja (g)

Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), u jestivim rafiniranim biljnim uljima dozvoljena je maksimalna vrijednost peroksidnog broja od 5 mmol O_2/kg. Vrijednost Pbe za hladno prešana ulja i nerafinirana ulja je max. 7 mmol O_2/kg

Anisidisnski broj (Abr)

Abr daje uvid u količinu karbonilnih spojeva, koji predstavljaju sekundarne produkte oksidacije ulja, a temelji se na reakciji viših nezasićenih aldehida sa *p*- anisidinom u kiselom mediju. Nehlapljivi karbonilni spojevi nepovoljno utječu na senzorska svojstva i oksidacijsku stabilnost ulja. Ova metoda koristi se za ispitivanje kvalitete sirovih i jestivih biljnih ulja, jer omogućuje potpuniju procjenu kvalitete, daje uvid u tzv „oksidacijsku prošlost“ ulja. Veća vrijednost ansidinskog broja ukazuje na slabiju održivost ulja. Ulje dobre kvalitete treba imati ansidinsku vrijednost manju od 10 (Rade i sur., 2001.).

OV- totox broj

Totox brojem određujemo količinu primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, tako što se zbroje vrijednosti peroksidnog i anisidinskog broja.

OV (totox broj) = 2Pbr + Abr

Pbr- peroksidni broj

Abr- anisidinski broj

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja definira se kao vremenski period kroz koji se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Prilikom skladištenja ulja, važno je utvrditi oksidacijsku stabilnost ulja, kako bismo odgovarajuće čuvali ulje bez promjene njegove kvalitete, te definirali rok trajanja ulja. U praksi ne postoji jedinstvena metoda kako bismo dobili ukupne podatke o oksidacijskim promjenama, već se koristi više metoda (**Tablica 6)** koje daju ukupne rezultate, a te metode rade na principu ubrzavanja procesa oksidacije ulja, djelovanjem jednog ili više čimbenika čija je svrha ubrzati proces. Primjenom više ovih metoda, dobijemo ukupne podatke, odnosno sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije.

Tablica 6 Metode za određivanje oksidacijske stabilnosti masti i ulja

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMTERI
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava
AOM (active Oxygen method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Niže molekularne kiseline, provodljivost
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske promjene

Oven test (Schaal oven test)

Uzorci ulja se zagrijavaju u termostatu ili (sušioniku) na temperaturi od 60 ili 63 ºC, zatim se u određenim vremenskim razmacima (24 h) prati porast peroksidnog broja i senzorske promjene nastale oksidacijskim procesom kvarenja biljnog ulja. Rezultati ove metode se izražavaju kao:

broj dana za koji Pbr dostigne određenu vrijednost, vrijednost Pbr-a nakon određenog vremena (jestiva ulja obično 4 dana) na temperaturi od 63 ºC, vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti uz pomoć senzorskog ispitivanja (Dimić i Turkulov, 2000.). Utvrđeno je da jedan dan Oven testa odgovara stvarnoj održivosti ulja od 6 do 12 dana pri sobnoj temperaturi.

Swift test ili AOM test

U ovoj metodi, uzorci ulja se zagrijavaju na 98 ºC kroz koje prolazi struja zraka u Swift aparatu, zatim se uzorci ulja uzimaju u određenim vremenskim razmacima i određuje se Pbr. Vrijednost peroksidnog broja do 5 mmol O_2/kg je granica pri kojoj je ulje još dobre kvalitete, zato se održivost ulja najčešće određuje do peroksidnog broja 5 mmol O_2/kg. Kvalitetna ulja, dobre održivosti, nakon 8 sati Swift testa moraju imati Pbr manji od 5 mmol O_2/kg. (Rade i sur., 2001.).

Rancimat test

Ovaj test se temelji na ubrzanoj oksidaciji biljnih ulja pri određenim uvjetima. Rancimat uređajem određujemo oksidacijsku stabilnost ulja pri temperaturi od 100 ºC, 110 ºC, 120 ºC, uz konstantan dovod zraka. Ovim testom se određuje povećanje udjela mravlje i drugih nižemolekularnih hlapljivih kiselina nastalih kao produkti oksidacije. Hlapljive kiseline se uvode u deioniziranu vodu kojoj se mijenjaju svojstva elektroprovodljivosti. Ovi produkti se određuju konduktometrijski s automatskim registriranjem vodljivosti u funkciji vremena. Indukcijski period (IP), određen na ovaj način, označava se kao indeks ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka (Rade i sur., 2001.). Što je vrijeme indukcije dulje u satima, ulje ima bolju održivost odnosno oksidacijsku stabilnost. Što je vrijeme indukcije dulje u satima, ulje ima bolju održivost odnosno oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986.).

2.8. MIKROVALNO ZAGRIJAVANJE

Najjednostavniji primjer korištenja mikrovalova u prehrambenoj industriji je mikrovalna pećnica (**Slika 9).** U prehrambenoj industriji mikrovalovi se koriste za različite procese poput zagrijavanja, pečenja, sušenja, blanširanja, dehidrataciju, sterilizaciju i pasterizaciju

odmrzavanje itd. Primjenjuje se kao alternativa klasičnom zagrijavanju, a temelji se na svojstvu tvari da apsorbira magnetsku energiju i pretvara je u toplinu.

Zagrijavanje mikrovalovima uključuje u osnovi dva mehanizma: dielektrični i ionski. Voda u hrani je u pravilu glavni sastojak odgovoran za dielektrično zagrijavanje. Zbog svog dipolarnog karaktera molekule vode slijede električno polje povezano s elektromagnetskim zračenjem koje oscilira pri visokim frekvencijama. Takvo promjenjivo gibanje vode ima za posljedicu zagrijavanje. Drugi važan mehanizam zagrijavanja mikrovalovima odnosi se na ocilatorno kretanje iona u hrani pod utjecajem oscilirajućeg električnog polja. Prijenos topline ovisi o stupnju pobuđenosti molekula u mediju i frekvenciji polja u kojem je taj medij izložen. Zagrijavanje mikrovalovima koristi elektromagnetske valove vrlo visoke frekvencije 300 MHz i 30 GHz, valne duljine od 1 mm do 1m, smješteni između radiofrekventnih valova i infracrvenog zračenja u elektromagnetskom spektru. Pri obradi mikrovalovima važnu ulogu imaju dielektrična svojstva materijala, to su:

- relativna dielektrična konstanta- je sposobnost materijala da zadržava (pohranjuje) energiju i
- relativni gubitak dielektričnosti- sposobnost materijala da troši (gubi) energiju (Lovrić, 2003.).

Mikrovalovi se apsorbiraju od strane dielektričnog materijala, pri čemu dio svoje kinetičke energije predaju materijalu, energija se pretvara u toplinu i materijal se zagrijava. Voda, ulje i masnoća apsorbiraju mikrovalove. Oni daju energiju molekulama u ovim materijalima, uzrokujući trenje, koje zatim proizvodi toplinu. Biljna ulja imaju mnogo manji faktor gubitka dielektričnosti nego voda, također, upola manju specifičnu toplinu nego voda te proizvod bogat uljem zahtijevat će mnogo slabije dovođenje topline za zagrijavanje. Kod konvekcije, kondukcije i radijacije (konvencionalnih metoda) dolazi do polaganog kretanja topline od površine materijala do njegove unutrašnjosti, za razliku od mikrovalnog zagrijavanja, gdje se cijeli materijal istodobno zagrijava, do zagrijavanja dolazi gotovo trenutačno, a samo zagrijavanje može biti veoma brzo. Prednosti mikrovalnog zagrijavanja su: veća je brzina sušenja, jednolično zagrijavanje materijala, ušteda energije te bolja i brža kontrola zagrijavanja i poboljšana kvaliteta produkta.



Slika 9 Mikrovalna pećnica u kojoj smo provodili mikrovalno zagrijavanje ulja iz koštice marelice

2.8.1. Utjecaj mikrovalova na oksidacijske promjene u biljnim uljima

Mikrovalno zagrijavanje biljnih ulja utječe na oksidacijsku stabilnost ulja. Kao što je već poznato, jestiva biljna ulja s visokim udjelom nezasićenih masnih kiselina, naročito polinezasićenim masnim kiselinama izrazito su osjetljiva na oksidaciju. Oksidacijske promjene tijekom mikrovalnog zagrijavanja ovise o udjelu polinezasićenih masnih kiselina, a razina slobodnih masnih kiselina je povećana. Ovim zagrijavanjem dolazi do razgradnje nutritivnih spojeva, smanjena je oksidacijska stabilnost ulja, a trigliceridi i digliceridi uz prisustvo vode, skloni su toplinskoj hidrolizi. U većoj količini nastaju slobodni radikali zbog toga što mikrovalovi prodiru u dubinu materijala i zagrijavaju ga (Sumnu, 2011.). Također, istraživanja različitih autora, ukazuju da se tijekom mikrovalnog zagrijavanja, osim povećanja udjela slobodnih masnih kiselina, povećava i peroksidni broj, što utječe na kvalitetu ulja (Oomah i sur., 1998.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak istraživanja ovog diplomskog rada je ispitati utjecaj parametara hladnog prešanja sjemenki koštice marelice na iskorištenje ulja. Od procesnih parametara prešanja ispitivan je utjecaj različitih otvora glave preše za izlaz pogače (6, 8, 10 mm), temperature glave preše (70, 80, 90, 100 °C) i frekvencije elektromotora (20, 25, 30, 35 Hz). Na svježe proizvedeno hladno prešano ulje koštice marelice ispitivan je utjecaj mikrovalnog zagrijavanja (snaga uređaja i vrijeme zagrijavanja) na oksidacijsku stabilnost ili održivost ulja. Također je zadatak ovog istraživanja ispitati i utjecaj dodatka pojedinog antioksidansa na promjenu stabilnosti hladno prešanog ulja iz koštice marelice tijekom mikrovalnog zagrijavanja.

Kod ovog istraživanja, korištene su standardne metode i određeni su početni osnovni parametri kvalitete proizvedenog ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, voda, jodni broj, saponifikacijski broj i netopljive nečistoće). U ispitivanju je korištena mikrovalna pećnica firme Samsung, model MW 73E, analitička vaga s kojom smo vagali antioksidane DENVER INSTRUMENC, vaga kojom smo vagali uzorke sirovine KERN 572.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Za ispitivanje provedeno u ovom diplomskom radu korištene su sjemenke koštice marelice. Prešanjem sjemenki marelice proizvedeno je hladno prešano ulje.

Antioksidansi

Ispitivanje utjecaja dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost ulja iz koštice marelice provedeno je primjenom prirodnih antioksidanasa ekstrakta ružmarina (Oxy'Less CS), ekstrakta nara, ekstrakta zelenog čaja (**Slika 10**) i primjenom eteričnih ulja majčine dušice, bosiljka, rtanjskog čaja i origana (**Slika 11**) u određenim udjelima navedenim u **Tablici 7.**

Ekstrakt ružmarina tipa Oxy'Less CS je ekstrakt listova ružmarina. Proizveden u firmi Naturex, Francuska. Botaničkog imena *Romanirus officinalis L.* Sastoji se od prirodnog ekstrakta. Specifikacija ovog antioksidansa: udio karnosolne kiseline 18 – 22 %, zaštitini fakotor (PF) je >

12. Za ispitivanje u ovom diplomskom radu, upotrijebili smo ga u udjelima 0,1 i 0,3 % računato na masu ulja.

Ekstrakt zelenog čaja je ekstrakt dobiven iz lišća *Camellia sinensis L.,* suhi ekstrakt u praškastoj formulaciji. Proizvođač firma Naturex, Francuska. U ispitivanju smo ga upotrijebili u udjelima 0,1 i 0,3 %.

Ekstrakt nara je prirodni ekstrakt, dobiven iz voća nara (*Punica granatum L.*). Također proizveden u Francuskoj (Naturex). U našem ispitivanju, upotrijebljen je u udjelima 0,1 i 0,3 %.

Eterično ulje majčine dušice je dobiveno parnom destilacijom majčine dušice (*Thymus serpyllum)*, proizvedeno kao nusprodukt u tvornici čaja Fructus (Bačka Palanka, Srbija). Upotrijebljen je u udjelu 0,05 % računato na masu ulja.

Eterično ulje origana dobiveno je parnom destilacijom listova origana (*Origanum vulgare L.*). Proizveden u Novom Sadu (Srbija). U ispitivanju, upotrijebljen u udjelu 0,05 %.

Eterično ulje bosiljka dobiveno je parnom destilacijom jednogodišnje, aromatične biljke bosiljak (*Ocimum basilicum*) odnosno njenih cvjetnih vrhova. U ispitivanju, upotrijebljen u udjelu 0,05 %.

Eterično ulje rtanjskog čaja je dobiveno također parnom destilacijom cvjetnih vrhova rtanjskog čaja (*Satureja Montana*). Proizvedeno od strane Instituta za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad (Srbija). Također u ispitivanju, upotrijebili smo ga u udjelu 0,05 %.

Tablica 7 Udio dodanih antioksidanasa u ulje iz koštice marelice

ANTIOKSIDANS	UDIO DODANOG ANTIOKSIDANSA (%)
Ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less CS	0,1 i 0,3
Ekstrakt zelenog čaja	0,1 i 0,3
Ekstrakt nara	0,1 i 0,3
Eterično ulje rtanjskog čaja	0,05
Eterično ulje origana	0,05
Eterično ulje majčine dušice	0,05
Eterično ulje bosiljka	0,05

Eterična ulja imaju intenzivniji i puno jači miris u odnosu na prirodne antioksidanse tipa ekstrakti začinskog bilja.



Slika 10 Ekstrakti ružmarina, nara i zelenog čaja



Slika 11 Eterična ulja (bosiljak, origano, majčina dušica, rtanjski čaj)

3.2.1. Metode

3.2.1.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama koštice marelice i pogači zaostaloj nakon hladnog prešanja određen je standardnom metodom ektrakcije ulja po Soxlet-u. Aparatura za ekstrakciju sastoji se od: tikvice, ekstraktora i hladila, a kao otapalo za ekstrakciju smo koristili petrol – eter. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja se ekstraktor s tuljkom u kojem je uzorak. U ekstraktor je dodano otapalo, a na njega je pričvršćeno hladilo i provedena je ekstrakcija. Na kraju se otapalo predestilira, a zaostalo ulje u tikvici se suši i važe. Udio ulja računa se prema formuli:

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

gdje je:

a – masa tikvice s uljem (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa uzorka koji se ispituje (g).

3.2.2.2. Određivanje stupnja djelovanja preše

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

Količina prešanog ulja (%) izračunava se prema formuli:

$$U = U_0 - U_P * (a / b) (\%)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%);

U_0 – udio ulja u sirovini (%);

U_P – udio ulja u pogači (%);

a - suha tvar u sirovini (%);

b – suha tvar u pogači (%).

Stupanj djelovanja prešanja (P) izračunava se prema formuli:

$$P = (U / U_0) * 100 (\%)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%);

U_0 – udio ulja u sirovini (%).

3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Biljna ulja pored neutralnih triacilglicerola, sadrže i određeni udio slobodnih masnih kiselina. Udio slobodnih masnih kiselina ovisi o sirovini, načinu dobivanja ulja i uvjetima skladištenja ulja. U uljima se određuje količina alkalija, koja je potrebna za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina. Kiselost ulja može se izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj i SMK (izražen kao postotak oleinske kiseline). Ispitivanje količine SMK u uzorcima ulja iz koštice marelice određena je standardnom metodom, a rezultat se izražava kao % oleinske kiseline prema formuli:

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

V – volumen utrošene 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

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidnim brojem određujemo primarne produkte oksidacije ulja. Izražava se u mmol O_2/kg. Određuje se tako da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma, promješa, doda se zatim kalijev jodid (KI) i jednu minutu homogenizira rukom. Uzorak se zatim razrijedi prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, a škrob dodajemo kao indikator. Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine KI koji se zatim određuje titracijom sa natrij-tiosulfatom

($Na_2S_2O_3$). Peroksidni broj predstavlja broj mL 0,01 M otopine $Na_2S_2O_3$ koja je potrebna za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g ulja iz KI. Izražava se prema formuli:

$$Pbr = (V_1 – V_0) * 5 / m \text{ [mmol } O_2 \text{ / kg]}$$

V_1 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL)

V_0 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m – masa uzorka ulja (g)

Pbr se određuje standardnom metodom, jodometrijsko određivanje točke završetka prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3960 (HZN, 2007.).

Određivanje vlage u ulju

Važan pokazatelj kvalitete sirovih i rafiniranih biljnih ulja jest količina vlage i hlapljivih tvari. Pri određenim uvjetima i uz prisustvo vlage u ulju može doći do hidrolitičkih promjena, što dovodi do povećane kiselosti ulja tj. povećava se udio slobodnih masnih kiselina. Također, može doći do zamućenja ulja, što rezultira i smanjenje senzorske kvalitete ulja. Metoda za određivanje vlage i isparljivih tvari u ulju temelji se na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri točno definiranim uvjetima. Dolazi do gubitka mase (izražen u %) pri zagrijavanju na 103 ± 2 ºC, do konstantne mase. Gubitak mase utvrđuje se vaganjem. Udio vlage u ulju računa se prema formuli:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = \frac{m1-m2}{m1-m0} * 100$$

gdje je:

m_0 – masa staklene posudice (g)

m_1 – masa staklene posudice i uzorka (g)

m_2 – masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g).

Određivanje količine netopljivih nečistoća u ulju

Količina netopljivih nečistoća, kao uvjet kvalitete ulja, limitirana je kod jestivih nerafiniranih i hladno prešanih ulja određenim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Netopljive nečistoće u uzorcima biljnih ulja su određivane primjenom standardne metode prema normi

HRN EN ISO 663: 1992 (HRN, 1992.). Princip metode određivanja količine netopljivih nečistoća u ulju je takav da se uzorak za ispitivanje tretira odgovarajućim organskim otapalom (npr. n-heksan ili petroleter). Dobivena otopina filtrira kroz stakleni lijevak sa sinteriranim dnom uz ispiranje taloga istim otapalom. Zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase i važe.

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

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = \frac{m2-m1}{m0} * 100$$

gdje je:

m_0 – masa uzorka (g);

m_1 – masa osušenog filter – lijevka (g);

m_2 - masa filter – lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

3.2.2.4. Određivanje karakteristika za identifikaciju ulja

Određivanje jodnog broja

Jodni broj je količina joda u gramima koja se veže na 100 g ulja ili masti (g / 100 g). Jodni broj ukazuje na prisustvo nezasićenih dvostrukih veza masnih kiselina u molekuli triacilglicerola. Princip metode određivanja jodnog broja zasniva se na vezanju joda na dvostruke veze masne kiseline, te iz njegove vrijednosti dobivamo uvid u stupanj nezasićenosti ulja ili masti. Na ulje se djeluje smjesom halogena, a nakon adicije višak halogena se određuje titracijom natrij tiosulfatom. Veća vrijednost jodnog broja predstavlja prisutnost više nezasićenih masnih kiselina.

Uzorak ulja se otopi u kloroformu, zatim se otopini doda otopina jodnog monobromida, promućka se, zatvori staklenim čepom i ostavi u tamnom prostoru pola sata. Zatim se otopini doda KI i prethodno prokuhana i ohlađena destilirana voda te se vrši titracija s otopinom natrij tiosulfata do pojave svijetlo žute boje, nakon čega se uzorku dodaje otopina škroba i titrira se do nastanka plave boje. Slijepa proba radi se na isti način, ali bez dodatka uzorka ulja.

Jodni broj računa se prema formuli:

$$\text{Jodni broj (g } J_2\text{/100 g ulj)} = \frac{(a-b)}{o} * 1{,}269$$

gdje je:

a – volumen $Na_2S_2O_3$ potrošen kod titracije slijepe probe, cm^3;

b – volumen $Na_2S_2O_3$ potrošen kod titracije ulja, cm^3:

o - odvaga ulja (g).

Određivanje saponifikacijskog broja

Pod brojem osapunjenja (saponifikacijski broj) podrazumijeva se broj miligrama kalijevog hidroksida koji je potreban za vezanje slobodne i kao ester ili anhidrid vezane kiseline i 1 g uzorka.

Sdaponifikacijski broj računa se prema formuli:

$$\text{Broj osapunjenja: } \frac{28{,}052*(a-b)*f}{o} \text{ mg KOH /1 g}$$

gdje je:

a - utrošak 0,5 M HCl za slijepu probu / mL

b – utrošak 0,5 M HCl za uzorak / mL

o - odvaga uzorka / g

f – faktor 0,5 M HCl

28,052= broj miligrama KOH sadržanih u 1 mL 0,5 M alkoholne otopine kalijeve lužine

3.2.2.5. Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti

U čašice od 100 mL izvaže se po 50 g ulja i zagrijava na magnetskoj miješalici do temperature od 70 ºC. Nakon što se postigne željena temperatura u ulje se dodaje određena količina pojedinog antioksidansa (% računato na masu ulja) i nastavlja se zagrijavati 30 minuta uz stalno miješanje na temperaturi od 70 do 80 ºC. Tako pripremljene uzorke presipati u petrijeve zdjelice promjera 9 cm i staviti u mikrovalnu pećnicu određene snage. Nakon toga, izvade se uzorci, izmjeri se temperatura i uzorkuje 1 g ulja u dvije paralele. Te iste uzorke vratiti u mikrovalnu

pećnicu na još 5 minuta i ponavljati postupka svakih 5 minuta narednih 25 minuta što je ukupno vrijeme ispitivanja održivosti ulja.

3.2.2.6. Određivanje održivosti biljnih ulja

Za svako biljno ulje, bitno je poznavati njegovu održivost kao bismo ih sačuvali od izraženog oksidacijskog kvarenja. Poznavanjem oksidacijske stabilnosti ulja dobiva se uvid o uvjetima čuvanja ulja i vrijeme čuvanja bez bitnih promjena kvalitete ulja. Mikrovalnim zagrijavanjem provedeno je ispitivanje održivosti ulja kod različitih parametara tretiranja. Provedeno je ispitivanje utjecaja jačine zagrijavanja (snage uređaja) te utjecaj vremena zagrijavanja mikrovalnog zagrijavanja na promjenu oksidacijske stabilnosti ulja. Rezultati ovo ispitivanja prikazani su vrijednostima peroksidnog broja (Pbr) ulja..

3.2.2.6.1. Mikrovalno zagrijavanje

1. ***Utjecaj jačine zagrijavanja (snage uređaja)***

Uzorak ulja iz koštice marelice zagrijava se u mikrovalnoj pećnici pri različitim snagama mikrovalnog zagrijavanja (180 W, 300 W i 450 W) u vremenu trajanja od 5 minuta. Za svaku ispitanu snagu koristi se novi uzorak ulja iz koštice marelice i prati se njegova otpornost prema oksidacijskom kvarenju kod različitih zadanih snaga.

2. ***Utjecaj vremena zagrijavanja***

Ispitivani uzorak hladno prešanog ulja iz koštice marelice zagrijava se u mikrovalnoj pećnici u različitim vremenima trajanja zagrijavanja (5, 10, 15, 20, 25 minuta) pri konstantnoj snazi uređaja od 300 W. Također, za svako pojedinačno zagrijavanje, koriste se novi uzorci ulja iz koštice marelice.

4. REZULTATI

Tablica 8 Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja sjemenki koštice marelice na iskorištenje hladno prešanog ulja. Udio ulja u sjemenci je 40,57%, a udio vode 7,55%.

PUŽNICA-2

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (10 dana taloženje i vakuum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N= 6 mm F= 25 Hz T= 90 °C	0,5	178	152	41	325,74	18,18	10,09	55,19
N= 8 mm F= 25 Hz T= 90 °C	0,5	154	110	40	350,44	19,43	9,74	52,11
N= 10 mm F= 25 Hz T= 90 °C	0,5	140	109	43	352,49	20,44	9,67	49,62

Tablica 9 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na izlazu pogače kod prešanja sjemenki koštice marelice na iskorištenje hladno prešanog ulja.

PUŽNICA-2

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (10 dana taloženje i vacuum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N= 8 mm F= 25 Hz T= 70 °C	0,5	156	137	36	367,74	19,40	9,61	52,18
N= 8 mm F= 25 Hz T= 80 °C	0,5	156	141	37	324,32	18,91	9,99	53,39
N= 8 mm F= 25 Hz T= 90 °C	0,5	154	110	40	350,44	19,43	9,74	52,11
N= 8 mm F= 25 Hz T= 100°C	0,5	162	143	46	303,89	18,82	9,59	53,61

Tablica 10 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) kod prešanja sjemenki koštice marelice na iskorištenje hladno prešanog ulja.

PUŽNICA-2

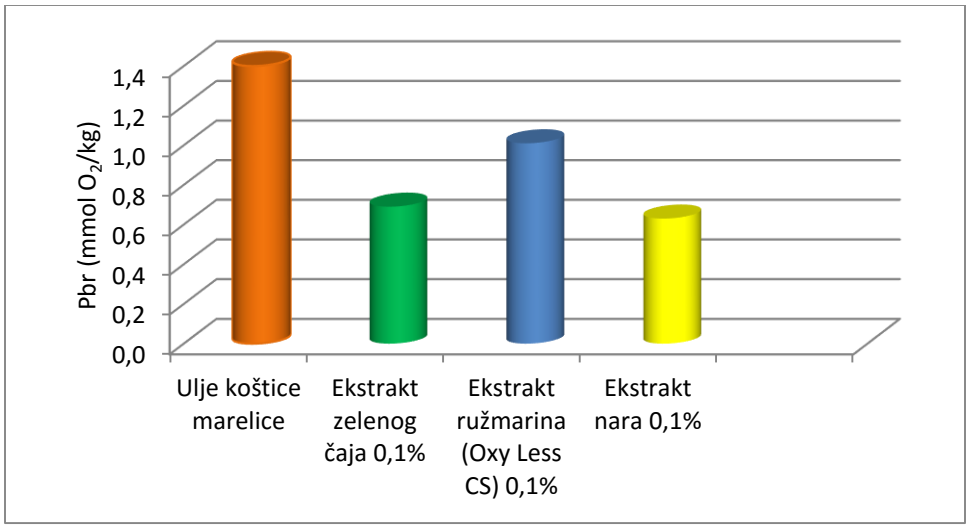
Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (10 dana taloženje i vacuum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N= 8 mm F= 20 Hz T= 90 °C	0,5	160	128	42	340,88	19,03	9,97	53,09
N= 8 mm F= 25 Hz T= 90 °C	0,5	154	110	40	350,44	19,43	9,74	52,11
N= 8 mm F= 30 Hz T= 90 °C	0,5	154	126	43	353,38	20,46	9,98	49,57
N= 8 mm F= 35 Hz T= 90 °C	0,5	124	108	45	363,07	20,19	9,73	50,23

Tablica 11 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice.

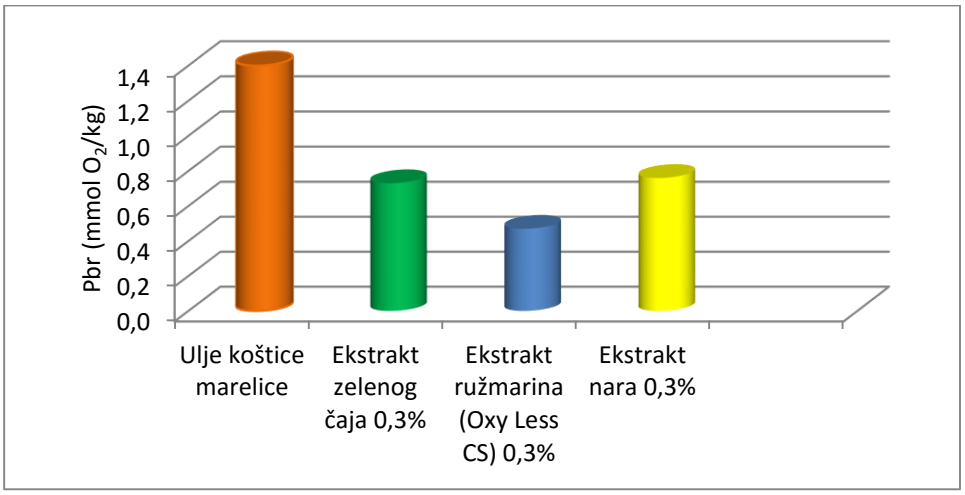
Parametar kvalitete	Vrijednost
Peroksidni broj (Pbr), mmol O_2/kg	0,46
Slobodne masne kiseline (SMK), %	0,73
Anisidinski broj (Abr)	3,15
Totox broj	4,07
Jodni broj, gJ_2/100 g	114,00
Saponifikacijski broj, mg KOH/g	204,00
Voda , %	0,20
Netopljive nečistoće, %	0,089

Tablica 12 Utjecaj vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja iz koštice marelice, sa i bez dodanog antioksidansa

Uzorci	Koncentracija antioksidansa (%)		Vrijeme mikrovalnog zagrijavanja (min)				
			5'	10'	15'	20'	25'
Ulje koštice marelice	-	T (ºC)	90	114	120	125	129
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,99	1,01	1,01	1,05	1,40
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,1 %	T (ºC)	95	112	121	124	128
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,50	0,49	0,520	0,72	1,01
	0,3 %	T (ºC)	91	111	122	123	128
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,48	0,50	0,50	0,51	0,47
Ekstrakt zelenog čaja	0,1 %	T (ºC)	91	109	118	122	127
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,45	0,51	0,66	0,64	0,69
	0,3 %	T (ºC)	90	110	119	122	128
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,48	0,55	0,57	0,67	0,73
Ekstrakt nara	0,1 %	T (ºC)	92	112	119	124	128
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,75	0,50	0,66	0,64	0,63
	0,3 %	T (ºC)	92	111	119	123	129
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,48	0,50	0,68	0,50	0,76
Eterično ulje rtanjskog čaja	0,05 %	T (ºC)	90	108	117	121	127
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,44	0,45	0,63	0,61	0,70
Eterično ulje origana	0,05 %	T (ºC)	91	106	116	121	127
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,46	0,53	0,64	0,68	0,93
Eterično ulje majčine dušice	0,05 %	T (ºC)	90	107	116	121	128
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,45	0,46	0,73	0,51	0,58
Eterično ulje bosiljka	0,05 %	T (ºC)	95	108	117	120	128
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,44	0,47	0,49	0,90	1,02



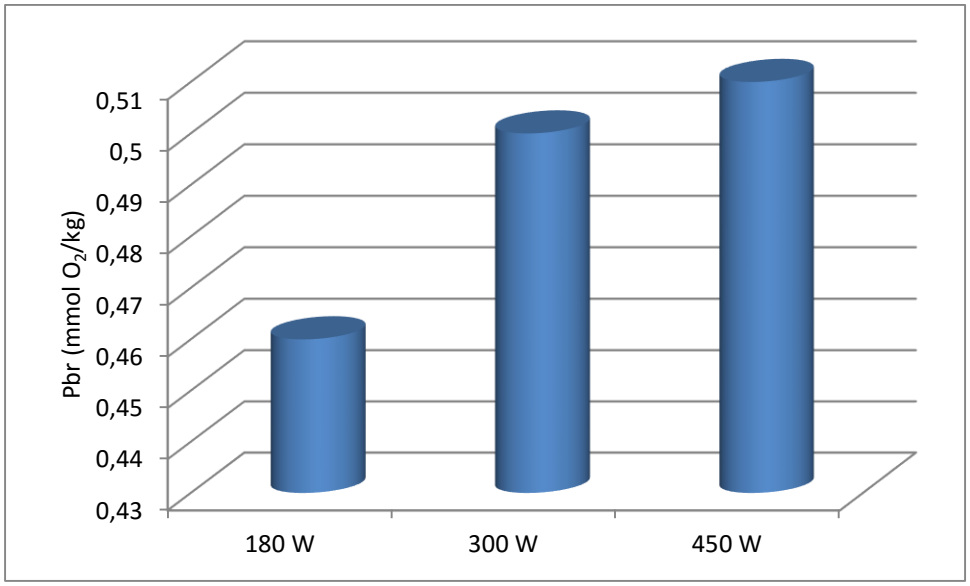
Slika 12 Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,1%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštice marelice, nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja kod snage 300 W.



Slika 13 Utjecaj dodatka prirodnog antikosidansa (0,3%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštice marelice, nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja kod snage 300 W

Tablica 13 Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja, kod konstantnog vremena tretiranja od 5 minuta, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja iz koštice marelice, sa i bez dodanog antioksidansa

Uzorci	Koncentracija anatioksidanasa (%)		Snaga mikrovalnog zagrijavanja (W)		
			180 W	300 W	450 W
Ulje koštice marelice	-	T (ºC)	73	91	114
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,49	0,96	1,02
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,1 %	T (ºC)	72	92	113
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,48	0,49	0,50
	0,3 %	T (ºC)	72	93	115
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,46	0,50	0,51
Ekstrakt zelenog čaja	0,1 %	T (ºC)	72	92	117
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,48	0,48	0,49
	0,3 %	T (ºC)	71	92	115
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,50	0,50	0,50
Ekstrakt nara	0,1 %	T (ºC)	72	92	115
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,47	0,76	0,79
	0,3 %	T (ºC)	73	91	118
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,47	0,49	0,52
Eterično ulje rtanjskog čaja	0,05 %	T (ºC)	73	92	116
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,45	0,45	0,46
Eterično ulje origana	0,05 %	T (ºC)	71	91	117
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,47	0,47	0,49
Eterično ulje majčine dušice	0,05 %	T (ºC)	72	93	115
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,45	0,45	0,46
Eterično ulje bosiljka	0,05 %	T (ºC)	71	91	116
		Pbr (mmol O_2/kg)	0,45	0,45	0,49



Slika 14 Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštice marelice sa dodatkom ekstrakta ružmarina (Oxy Less CS) udjela 0,3 %, nakon 5 minuta tretiranja.

5. RASPRAVA

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja (veličine otvora glave preše za izlaz pogače, temperature glave preše, frekventnog regulatora) sjemenki koštice marelice na iskorištenje hladno prešanog ulja prikazani su u **Tablicama 8-10**. Analitički je određen udio ulja u sjemenkama koštice marelice 40,57% i udio vode 7,55%. Količina sirovine za prešanje kod pojedinačnog pokusa iznosila je 0,5 kg sjemenke marelice.

U **Tablici 8** vidljivi su rezultati ispitivanja utjecaja veličine otvora glave preše na izlaz pogače (nastavak sa veličinom promjera otvora 6, 8 i 10 mm) na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke koštice marelice primjenom pužnice 2.

Korištenjem nastavka za izlaz pogače (N = 6 mm), kod konstantne temperature glave preše T = 90 ºC i frekvencije elektromotora (brzina pužnice) F = 25 Hz, proizvedeno je 178 mL sirovog ulja koštice marelice temperature 41 ºC. Nakon deset dana sedimentacije (taloženja) sirovog ulja i vakuum filtracije, dobiveno je 152 mL finalnog hladno prešanog ulja iz koštice marelice. Udio zaostalog ulja u pogači (nusprodukt prešanja) iznosio je 18,18%, a stupanj djelovanja preše je 55.19%.

Primjenom nastavka za izlaz pogače većeg promjera N = 8 mm, kod konstantntnih parametara T = 90 ºC i F = 25 Hz, proizvedena je manja količina sirovog ulja (154 mL) temperature 40 ºC i manje finalnog hladno prešanog ulja koštice marelice (110 mL) u odnosu na korištenje nastavka promjera 6 mm. Veći je udio zaostalog ulja u pogači (19,43%), a time i manji stupanj djelovanja preše (52,11%).

Korištenjem nastavka još većeg promjera (N = 10 mm) proizveden je još manji volumen sirovog ulja (140 mL) i finalnog ulja (109 mL). Veći je udio zaostalog ulja u pogači (20,44%), a time još manji stupanj djelovanja preše (49,62%).

U ovom djelu ispitivanja može se zaključiti da se primjenom nastavaka za izlaz pogače manjeg promjera (6 mm) dobiva veće iskorištenje ulja (sirovog i finalnog hladno prešanog ulja) u odnosu na nastavke većeg promjera (8 i 10 mm). Razlog tome je taj što se korištenjem nastavka promjera 6 mm ostvaruje veći procesni tlak u preši tijekom prešanja, što rezultira većom proizvodnjom ulja iz koštice marelice.

Ispitivanje utjecaja temperature zagrijavanja glave preše (70, 80, 90 i 100 ºC) na iskorištenje hladno prešanog ulja koštice marelice prikazano je u **Tablici 9**. Rezultati ovog ispitivanja pokazuju da temperatura zagrijavanja glave preše radi lakšeg izlaska pogače tijekom prešanja utječe na proizvodnju sirovog ulja i finalnog hladno prešanog ulja koštice marelice. Ovdje je

prešanje sjemenke provedeno kod konstantnih parametara N= 8 mm i F= 25 Hz. Prešanjem sjemenki marelice kod zagrijavanja glave preše od 100 °C proizveden je veći volumen sirovog ulja (162 mL), temperature 46 °C kao i hladno prešanog ulja (143 mL) u odnosu na primjenu temperature 70, 80 i 90 °C. Analitički je utvrđen i manji zaostatak ulja u pogači (18, 82 %) i veći stupanj djelovanja preše (53, 61 %). Zagrijavanjem glave preše na 100 °C, prešanjem je dobiveno sirovo ulje temperature 46 °C, što odgovara za hladno prešano ulje prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).

U **Tablici 10** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (brzine pužnice) od 20, 25, 30 i 35 Hz na iskorištenje hladno prešanog ulja iz koštice marelice. Rezultati ukazuju da frekvencija elektromotora utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja. Prešanjem koštice marelice sa frekvencijom elektromotora 20 Hz, proizvedeno je više sirovog ulja i hladno prešanog ulja iz koštice marelice u odnosu na primjenu 25, 30 i 35 Hz. Razlog tome je taj što se kod 20 Hz pužnica u preši sporije okreće te je osigurano više vremena za cijeđenje ulja kod procesnog tlaka koji se formira u glavi preše sabijanjem materijala. Analitički je utvrđen i manji udio zaostalog ulja u pogači te veći stupanj djelovanja preše. Porastom frekvencije elektromotora tijekom prešanja, povećava se i brzina pužnice što dovodi do manje proizvodnje sirovog i hladno prešanog ulja marelice. Prešanjem kod 35 Hz dobiven je najmanji volumen sirovog ulja (124 mL) i finalnog hladno prešanog ulja (108 mL).

Osnovni parametri kvalitete svježe proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice određeni prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) pokazuju da je ulje dobre kvalitete. Dobivene vrijednosti osnovnih parametara kvalitete (SMK, Pbr, udio vode,udio netopljivih nečistoća, saponifikacijski i jodni broj) u skladu su sa vrijednostima propisanih Pravilnikom (**Tablica 11**). Hladno prešano ulje marelice proizvedeno je na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku, deset dana prije provedbe ovog ispitivanja.

Rezultati ispitivanja utjecaja mikrovalnog zagrijavanja i dodatka prirodnih antioksidanasa (ekstrakti, eterična ulja) na oksidacijsku stabilnost (održivost) hladno prešanog ulja koštice marelice prikazani su u **Tablicama 12 i 13** te na **Slikama 12-14.**

U **Tablici 12** vidljivi su rezultati ispitivanja utjecaja vremena mikrovalnog zagrijavanja (5, 10, 15, 20 i 25 minuta), kod konstantne snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost svježe proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice, sa i bez dodatka prirodnog antioksidansa. Mikrovalnim zagrijavanjem ulja koštice marelice u navedenom vremenu tretiranja (5-25 minuta) postepeno dolazi do porasta vrijednosti peroksidnog broja (Pbr). Nakon 25 minuta zagrijavanja

ulja koštice marelice (kontrolni uzorak) mikrovalovima dobivena je vrijednost Pbr 1,40 (mmol O_2/kg ulja). Ovako niska vrijednost Pbr, nakon 25 minuta zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, ukazuje na dobru stabilnost tj. otpornost ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju.

Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa željelo se povećati održivost ulja tj. stabilnost ulja na duži vremenski period. Primjenom ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS), udjela 0,1 %, nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja dobivena je vrijednost Pbr 1,01 (mmol O_2/kg ulja). To pokazuje da ovaj ekstrakt ima antioksidacijski učinak na ulje koštice marelice, postignuta je niža vrijednost Pbr u odnosu na čisto ulje bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak). Dodatkom ekstrakta zelenog čaja, udjela 0,1 %, nakon 25 minuta tretiranja mikrovalnim zagrijavanjem, postignuta je vrijednost Pbr 0,69 % (mmol O_2/kg), dakle veća je efikasnost zaštite ulja marelice nego primjena ekstrakta ružmarina istog udjela. Korištenjem ekstrakta nara (0,1 %) postiže se veća razina zaštite ulja koštice marelice, nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja, Pbr ulja ima nižu vrijednost 0,63 (mmol O_2/kg) u odnosu na dodatak ekstrakta ružmarina i zelenog čaja istog udjela (**Slika 12**).

Porastom koncentracije dodanog pojedinog prirodnog antioksidansa na 0,3 %, želio se ispitati utjecaj na održivost ili stabilnost ulja, a da se pri tome ne naruše senzorska svojstva ulja (okus, boja, miris). Kod ovog ispitivanja utjecaja veće koncentracije dodanog antioksidansa (0,3 %), utvrdili smo da je dodatak ekstrakta ružmarina (tip Oxy'Less CS) postigao veću razinu zaštite ulja koštice marelice od oksidacijskog kvarenja. Vrijednost Pbr nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja je 0,47 (mmol O_2/kg). Dakle, došlo je do značajne zaštite ulja od oksidacije u odnosu na kontrolni uzorak (**Slika 13**.).

Kod ovog istraživanja primjenom eteričnog ulja (rtanjskog čaja, origana, majčine dušice i bosiljka), udjela 0,05 %, došlo je do sniženja vrijednosti Pbr nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja ulja u odnosu na kontrolni uzorak. To znači da ispitivana eterična ulja pokazuju antioksidacijsku zaštitu ovog ulja od oksidacije.

Veća razina zaštite ulja koštice marelice postignuta je dodatkom eteričnog ulja majčine dušice (0,05 %), nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima, Pbr je niži 0,58 (mmol O_2/kg) ulja u odnosu na primjenu rtanjskog čaja, origana i bosiljka.

U **Tablici 13** i na **Slici 14** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja snage mikrovalnog zagrijavanja (180, 300, 450 W), kod konstantnog vremena tretiranja 5 minuta, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštice marelice, sa i bez dodanog prirodnog antioksidansa.

Rezultati pokazuju da se porastom snage uređaja tijekom mikrovalnog zagrijavanja, u trajanju 5 minuta, povećava i vrijednost Pbr ulja koštice marelice sa i bez dodanog antioksidansa. To je očekivana pojava jer se porastom snage uređaja povećava i temperatura uzorka ulja što dovodi do bržeg oksidacijskog kvarenja.

Hladno prešano ulje koštice marelice (kontrolni uzorak) nakon 5 minuta mikrovalnog zagrijavanja kod snage uređaja 450 W ima vrijednost Pbr 1,02 (mmol O_2/kg) ulja. Dodatkom 0,1 % ekstrakta ružmarina, zelenog čaja i nara u ulje koštice marelice došlo je do porasta otpornosti ulja prema oksidacijskom kvarenju, nakon 5 minuta tretiranja ulja kod snage 450 W postignut je niži Pbr. Podjednaku zaštitu ovog ulja od oksidacije pruža ekstrakt ružmarina i zelenog čaja, a ekstrakt nara ima malo slabije antioksidacijsko djelovanje u uvjetima ovog testa. Međutim, dodatkom ova tri prirodna antioksidansa u većem udjelu (0,3 %) postignuta je podjednaka efikasnost zaštite ulja koštice marelice od oksidacijskog kvarenja. Korištenjem eteričnih ulja rtanjskog čaja, origana, majčine dušice i bosiljka (0,05 %) u ulje koštice marelice, postignuta je podjednaka zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja. Nakon 5 minuta mikrovalnog zagrijavanja ulja kod snage 450 W dobivena je slična vrijednost Pbr ulja. Eterično ulje rtanjskog čaja i majčine dušice imaju istu vrijednost Pbr-a 0,46 (mmol O_2/kg), a eterično ulje origana i bosiljka nešto veću vrijednost 0,49 (mmol O_2/kg).

6. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem utjecaja procesnih parametara hladnog prešanja koštice marelice na iskorištenje ulja kao i provedenog ispitivanja utjecaja mikrovalnog zagrijavanja te dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost svježe proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Veličina otvora glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenki koštice marelice.
2. Primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 6 mm, proizveden je veći volumen sirovog ulja i hladno prešanog ulja koštice marelice u odnosu na nastavak od 8 i 10 mm.
3. Temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje hladno prešanog ulja koštice marelice. Primjenom temperature 100 °C, proizvedena je veća količina ulja marelice u odnosu na primjenu temperatura 70, 80 i 90 °C.
4. Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) utječe na količinu proizvedenog ulja koštice marelice. Primjenom niže frekvencije elektromotora (20 Hz) proizvedeno je više sirovog ulja i hladno prešanog ulja iz koštice marelice u odnosu na 25, 30 i 35 Hz.
5. Ispitivano hladno prešano ulje koštice marelice ima dobru kvalitetu, osnovni parametri kvalitete ulja su u skladu s propisanim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).
6. Vrijeme mikrovalnog zagrijavanja (5 – 25 minuta) ulja koštice marelice, kod snage uređaja 300 W, utječe na oksidacijsku stabilnost ulja. Dužim zagrijavanjem ulja povećava se Pbr, a smanjuje otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju.
7. Dodatkom ekstrakta nara (0,1 %) postiže se veća efikasnost zaštite ulja koštice marelice, niža je vrijednost Pbr nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja, kod snage 300 W, u odnosu na dodatak ekstrakta zelenog čaja i ekstrakta ružmarina (Oxy'Less CS) istog udjela.
8. Dodatkom ekstrakta ružmarina većeg udjela (0,3 %) postiže se veća zaštita ulja marelice od oksidacijskog kvarenja u odnosu na ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt nara.
9. Veća zaštita ulja marelice od oksidacije ostvarena je dodatkom 0,05 % eteričnog ulja majčine dušice, nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, dobiven je niži Pbr.
10. Snaga mikrovalnog zagrijavanja (180, 300, 450 W) utječe na oksidacijsku stabilnost ulja koštice marelice. Porastom snage uređaja, ubrzava se i oksidacija ulja.

11. Dodatkom ekstrakta ružmarina i ekstrakta zelenog čaja, udjela 0,1 i 0,3 %, ostvaruje se podjednaka zaštita ulja marelice od oksidacijskog kvarenja. Nakon 5 minuta tretiranja kod snage uređaj 450 W, niža je vrijednost peroksidnog broja u odnosu na ekstrakt nara.
12. Eterična ulja rtanjskog čaja i majčine dušice, udjela 0,05 %, pokazuju istu razinu zaštite ulja marelice od oksidacije, iste su vrijednosti Pbr nakon 5 minuta tretiranja kod snage uređaja 450 W. Postiže se neznatno veća zaštita ulja od oksidacije u odnosu na primjenu eteričnog ulja origana i bosiljka.

7. LITERATURA

Bockisch M: *Fats and oils Handbook.* AOCS Press, Champaign, Illionis, 1998.

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

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

Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja.* Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.

Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti.* Bemust, sarajevo, 2008.

Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje količine netopljivih nečistoća.* HRN EN ISO 663:1992.

Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje kiselinskog broja i kiselosti.* HRN EN ISO 660:1996.

Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje peroksidnog broja, Jodometrijsko određivanje točke završetka.* HRN EN ISO 6885:2007.

Laubli MW, Bruttal PA: *Determination oft he Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparision between the Active Oxygen Method (AOCS cd 12 – 57) and the Rancimat Method.* J. Am. Oil Chem. 63, 1986.

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

Mandić ML: *Znanost o prehrani.* Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambneo - tehnološki fakultet Osijek, 2003.

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

Miljković I: *Suvremeno voćarstvo.* Znanje, Zagreb, 1991.

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

Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti.* Nastavni materijali, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, 2013.

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

Oomah, B.D., Liang L, Godfrey D, Mazza G: *Microwave heating of grapeseed: effect on oil quality.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 1998.

Oštrić – Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti.* Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.

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.

Shahidi F: *Natural antioxidants: an overview. In Natural antioxidants. Chemistry, Health Effects and Applications.* Ed. Ahahidi F, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997.

Silem A, Günter HO, Einfeldt J, Boualia A: *The occurrence of muss transport processes during the leaching of amygdalin from bitter apricot kernels: detoxification and flavour improvement.* Journal of Food and Technology 41, 2006.

Sumnu G: *A review on microwave bakin gof food.* Int. J. Food Sci. Technol., 2011.

Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu.* Znanje, Zagreb, 1972.

Turan S, Topcu A, Karabulut I, Vural H, Hayaloglu AA: *fatty acid, triacylglycerol, phytosterol, and tocopherol variations in kernel oil of malatya apricots from Turkey.* J. Agric. Food Chem. 55, 2007.

Vidyasagar K, Arya SS, Premevalli KS, Parihar DB, Nath H: Journal of Science and Technology 11, 73, 1974.

Vučetin N: *Neobavezne informacije na komercijalnoj ambalaži.* Info pak, 2004.

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

Zhang J, Gu HD, Zhang L, Tian ZJ, Zhang ZQ, Shi XC, Mab WH: *Protective effects of apricot kernel oil on myocardium against ischemia – reperfusion injury in rats.* Food and Chemical Toxicology 49, 2011.