

Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidansa na promjenu održivosti biljnih ulja

Pavlović, Dajana

Master's thesis / Diplomski rad

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:548028>

Rights / Prava: [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Dajana Pavlović

UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA I DODATKA
ANTIOKSIDANSA NA PROMJENU ODRŽIVOSTI BILJNIH ULJA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, ožujak, 2014.

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 IV. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 03. Ožujka 2014.
Mentor: izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

**UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA I DODATKA ANTIOKSIDANSA
NA PROMJENU ODRŽIVOSTI BILJNIH ULJA**

Dajana Pavlović, 51/DI

Sažetak:

U ovom radu istraživao je utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa ekstrakta ružmarina (Oxy'Less® Clear, Oxy'Less® CS), ekstrakta zelenog čaja u udjelu 0,1% i sintetskog antioksidansa oktil galata u udjelu 0,01% na oksidacijsku stabilnost kikirikijevog ulja, suncokretovog ulja, repičinog ulja, ulja kukuruznih klica i lanenog ulja. Oksidacijska stabilnost ulja, sa i bez dodanog antioksidansa, ispitivana je primjenom mikrovalnog zagrijavanja. Rezultati utjecaja dodatka antioksidansa i vremena trajanja mikrovalnog zagrijavanja na promjenu oksidacijske stabilnosti biljnih ulja prikazani su peroksidnim brojem. Porastom vremena tretiranja biljnih ulja mikrovalnim zagrijavanjem kod konstantne snage 450 W smanjuje se održivost ili stabilnost ulja. Dodatkom ispitivanih prirodnih antioksidanasa i sintetskog antioksidansa u biljno ulje dolazi do porasta stabilnosti ulja prema oksidacijskom kvarenju, niže su vrijednosti Pbr nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja. Dodatak ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%) značajno povećava stabilnost ispitivanih ulja u odnosu na dodatak oktil galata, ekstrakta zelenog čaja i ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear.

Ključne riječi: biljna ulja, oksidacijska stabilnost, prirodni antioksidansi, sintetski antioksidansi, mikrovalno zagrijavanje

Rad sadrži: 81 stranica
17 slika
22 tablice
55 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 07. ožujka, 2014.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Technology of Oils and Fats
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. IV held on January 30, 2013.
Mentor: *Tihomir Moslavac, PhD, associate prof.*

IMPACT MICROWAVE HEATING AND ANTIOXIDANS ON CHANGE OF VEGETABLE OIL STABILITY

Dajana Pavlović, 51/DI

Summary:

This study researched the effect of added natural antioxidants of rosemary extract (Oxy'Less® Clear, Oxy'Less® CS), green tea extract in dosage of 0.1% and the octyl gallate synthetic antioxidants in dosage of 0.01% on the oxidative stability of peanut oil, sunflower oil, rapeseed oil, maize germ oil and linseed oil. The oxidative stability of the oils, with and without the added antioxidants, was evaluated using microwave heating. The effects of the added antioxidants and microwave heating times on the change in the oxidative stability of the vegetable oils are indicated by peroxide number. Raising the time of the microwave heating treatment for the plant oils at the constant power of 450W reduces the viability or stability of the oils. Adding the tested natural antioxidants and the synthetic antioxidant to the vegetable oils leads to an increase in oil stability towards oxidative deterioration, lowering the peroxide number values after 25 minutes of microwave heating. The addition of the Oxy'Less® CS rosemary extract (0.1%) significantly increases the stability of the tested oils compared to the addition of octyl gallate, green tea extract and the Oxy'Less® Clear rosemary extract.

Key words: vegetable oil, oxidative stability, natural antioxidants, synthetic antioxidants, microwave heating

Thesis contains: 81 pages
17 figures
22 tables
55 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Andrija Pozderović, PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Tihomir Moslavac, PhD, associate prof. | Supervisor |
| 3. Vedran Slaćanac, PhD, associate prof. | member |
| 4. Jurislav Babić, PhD, assistant prof. | stand-in |

Defense date: March 07, 2014.

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

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na predloženoj temi, stručnoj pomoći, iznimnom razumijevanju i savjetima pri izradi diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem majci na podršci tijekom studiranja.

Sadržaj

1. UVOD	I
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA	4
2.1.1. Klasifikacija ulja prema načinu dobivanja	4
2.1.2. Ispitivanje kvalitete ulja	10
2.2. PODJELA I SVOJSTVA BILJNIH ULJA	11
2.3. VRSTE KVARENJA ULJA	19
2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	27
2.4.1. Antioksidansi	27
2.4.2. Prooksidansi	36
2.4.3. Sinergisti	37
2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA	38
2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST BILJNIH ULJA	41
2.7. MIKROVALNO ZAGRIJAVANJE	43
2.7.1. Oksidacijska promjena u biljnim uljima tijekom mikrovalnog zagrijavanja	46
3. EKSPERIMENTALNI DIO	47
3.1. ZADATAK	48
3.2. MATERIJALI I METODE	48
3.2.1. Materijali	48
3.2.1.1. Jestiva biljna ulja	48
3.2.1.2. Antioksidansi	52
3.2.2. Metode	54
3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja	54
3.2.2.2. Priprema uzoraka za određivanje oksidacijske stabilnosti	55
3.2.2.3. Mikrovalno zagrijavanje biljnih ulja	56
4. REZULTATI	57
5. RASPRAVA	66
6. ZAKLJUČCI	73
7. LITERATURA	75

Popis oznaka, kratica i simbola

Abr	Anisidinski broj
BHA	Butil hidroksianisol
BHT	Butil hidroksitoluen
EDTA	Etilendiamin tetra-octena kiselina
EMK	Esencijalne masne kiseline
FA	Masne kiseline
HPLC	Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
MUFA	Mononezasićene masne kiseline
Pbr	Peroksidni broj
PG	Propil galat
PMR	Maillardove reakcije
PUFA	Polinezasićene masne kiseline
SFA	Zasićene masne kiseline
SMK	Slobodne masne kiseline
TB	Tiobarbiturni broj
TBHQ	Tercijarni butilhidrokinon

1. Uvod

Ulja i masti imaju mnogobrojne i značajne uloge u živom organizmu, služe kao energetska "skladišta", u sastavu su staničnih membrana svih živih bića (fosfolipidi, sfingolipidi, steroli) time štite stanicu i cijeli organizam od štetnih i nepovoljnih utjecaja. Sudjeluju u brojnim procesima za prijenos signala među stanicama i potiču razne fiziološke procese. Jestiva biljna ulja su proizvodi koji brzo podliježu neželjenim promjenama kao što su kemijske reakcije, enzimski i mikrobiološki procesi što rezultira kvarenjem ulja.

Oksidacijsko kvarenje ulja je najčešći tip kvarenja biljnih ulja, a nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene veze masnih kiselina. Nastali produkti procesa autooksidacije daju biljnim uljima neugodan miris i okus čime narušavaju senzorska svojstva i smanjuju organoleptičku i nutritivnu vrijednost biljnih ulja. Autooksidacija ulja očituje se u lančanoj reakciji stvaranja slobodnih radikala u više faza. Potrebno je paziti na čimbenike koji potiču nastanak slobodnih radikala i tako mogu ubrzati oksidaciju ulja. Najčešći čimbenici koji ubrzaju proces autooksidacije su utjecaj sastava masnih kiselina (ulja s više polinezasićenih masnih kiselina brže oksidiraju), uvjeti prerade ulja, temperatura, svjetlost, kisik i mikrokomponente ulja. Proces autooksidacije se ne može zaustaviti, ali se može usporiti antioksidansima koji mogu donirati vodikove atome slobodnim radikalima i tako ih konvertirati u stabilnije, neradikalne produkte. Poznati su razni sintetski i prirodni antioksidansi koji se primjenjuju za oksidacijsku stabilizaciju biljnih ulja.

Danas se u praksi najčešće primjenjuju metode za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja temeljene na ubrzanoj oksidaciji ulja, a to su Oven test, AOM test i Rancimat test. Cilj istraživanja ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj mikrovalnog zagrijavanja na održivost ili oksidacijsku stabilnost biljnih ulja te utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa ekstrakta zelenog čaja, ekstrakta ružmarina i sintetskog antioksidansa oktil galata na produženje održivosti različitih vrsta biljnih ulja. Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja koristili smo sljedeće vrste biljnih ulja: kikirikijevo ulje, suncokretovo ulje, repičino ulje, ulje kukuruznih klica i laneno ulje.

2. Teorijski dio

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Po kemijskom sastavu ulja i masti su esteri masnih masnih kiselina i alkohola glicerola. Masti i ulja nazivamo trigliceridi ili triacilgliceroli (Marccone, 2006). Najbogatiji su energetske spojevi i imaju važnu ulogu u građi te razvoju i održavanju svih živih bića. U prirodi se kod sobne temperature javljaju u dva agregatna stanja, tekućem i krutom, što ovisi o odnosu zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Ovi spojevi su široko rasprostranjeni u prirodi kako u životinjskom (tkivima životinja) tako i u biljnom svijetu (sjemenke i plodovi biljaka).

2.1.1. Klasifikacija ulja prema načinu dobivanja

Sirovo biljno ulje nastaje direktno nakon prešanja ili ekstrakcije s organskim otapalom prethodno pripremljene sirovine. Takvo ulje je najčešće mutno zbog određenog sadržaja vode i manjih krutih čestica.

Djevičansko ulje je proizvedeno isključivo mehaničkim postupcima, bez kemijskog tretmana tijekom ili nakon procesa proizvodnje i u njemu bi trebali biti sačuvani svi izvorno prisutni sastojci koji su zaslužni za njegova specifična kemijska, senzorska i prehrambena svojstva. Bistri se isključivo fizički i nije prošlo proces rafiniranja.

Rafinirano ulje se dobiva procesom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja pri čemu rafinacija obuhvaća postupke deguminacije, neutralizacije, bijeljenja, vinterizacije i dezodorizacije.

Lipidi su organske tvari različite kemijske građe, podrazumijevaju masti i ulja, voskove te fosfolipide i sterole. Zajedničko svojstvo ovim organskim tvarima je netopljivost u vodi i izuzetno dobra topljivost u organskim otapalima. U skupinu lipida ubrajamo i niz kemijskih spojeva kao što su: masne kiseline i produkti masnih kiselina, trigliceridi, glicerofosfolipidi, saharolipidi, sfingolipidi.

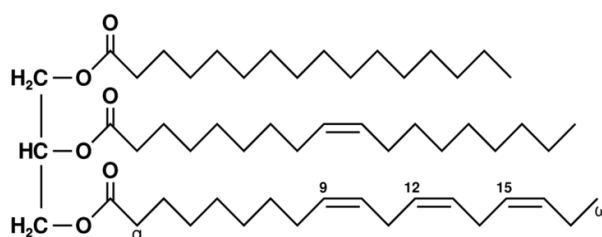
Tri glavne funkcije lipida su:

1. Energetska funkcija- skladištenje energije
2. Gradivna funkcija- izgradnja bioloških membrana
3. Prijenos signala među stanicama

Podjela lipida (Deuel 1951):

- jednostavni lipidi – ulja, masti, voskovi
- složeni lipidi – fosfolipidi, glikolipidi, sulfolipidi i dr.
- derivati lipida – masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, steroli i dr.

Jednostavni lipidi su trigliceridi masnih kiselina. Tu podrazumjevamo ulja i masti , estere viših alkohola s masnim kiselinama kao što su voskovi. Esterifikacijom trovalentnog alkohola i glicerola i masnih kiselina nastaju trigliceridi. U molekuli triglicerida masne kiseline predstavljaju reaktivni dio i zato imaju veliki utjecaj na svojstva molekule. U prirodi se najčešće javljaju ulja i masti, ali uglavnom uz prisutnost manjih količina lipida iz drugih skupina (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).



Slika 1. Primjer strukture triglicerida

(http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Fat_triglyceride_shorthand_formula.PNG)

Složeni lipidi su esteri masnih kiselina koji sadrže dodatne skupine na alkoholu i masnu kiselinu. U složene lipide se ubrajaju fosfolipidi, glikolipidi i ostali kompleksni lipidi (sulfolipidi, aminolipidi, lipoproteini). Najvažnije negliceridne sastavne komponente prirodnih ulja i masti su fosfolipidi, steroli, ugljikovodici, alifatski alkoholi, karoteni, pigmenti, aldehidi, ketoni, esteri, vitamini, voskovi i tokoferoli. Prisutnost negliceridnih sastojaka kao što su vitamini, karoteni i tokoferoli u uljima je poželjna jer imaju pozitivno djelovanje. U prirodnim uljima negliceridnih sastojaka ima najčešće od 1 do 2%, dok su izuzetak sojino ulje i pamukovo ulje gdje je udio negliceridnih sastojaka od 2 do 4%.

Derivati lipida uključuju masne kiseline, glicerol, steroide, ugljikovodike, u mastima topljive vitamine, hormone, masne aldehide i ketonske spojeve.

Podjela masnih kiselina prema:

- broju dvostrukih veza
- broju ugljikovih atoma
- zasićenosti i nezasićenosti
- prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze

Prema broju ugljikovih atoma razlikujemo:

- masne kiseline kratkog lanca (imaju do 8 ugljikovih atoma)
- masne kiseline srednjeg lanca (imaju 8 do 12 ugljikovih atoma)
- masne kiseline dugačkog lanca (imaju iznad 12 ugljikovih atoma)

Prema stupnju nezasićenosti:

- nezasićene masne kiseline
- zasićene masne kiseline

Tablica 1. Najvažnije zasićene masne kiseline

Naziv masne kiseline	Kemijska formula/broj C atoma
Maslačna kiselina (butanska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ili C4:0
Kaprinska kiselina (heksanska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ili C6:0
Kaprilna kiselina(oktanska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ ili C8:0
Kaprinska kiselina(dekadska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ ili C10:0
Laurinska kiselina (dodekadska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ili C12:0
Miristinska kiselina (tetradekadska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ili C14:0
Palmitinska kiselina (heksadekadska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ili C16:0
Stearinska kiselina (oktadekadska):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ili C18:0
Arahidska kiselina (eikosanoidna):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ ili C20:0
Behenijska kiselina (dokosanoidna):	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ ili C22:0

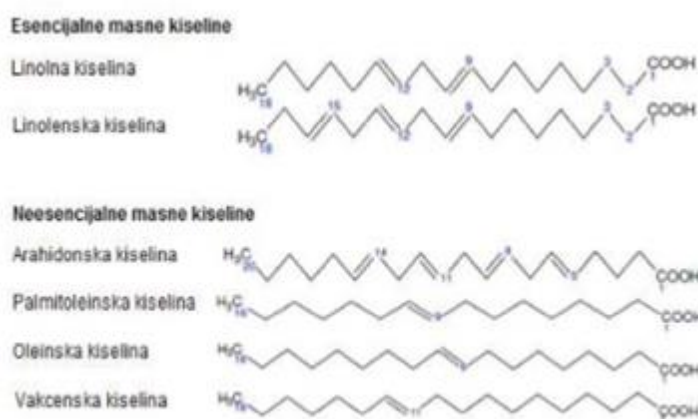
Masne kiseline se najčešće javljaju kao nerazgranati lanci sastavljeni od ugljika, vodika, kisika i kiselinskih skupina.

Zasićene masne kiseline (SFA) se nazivaju zasićenima jer imaju sve veze ugljika vezane za atome vodika i ne sadržavaju dvostruke veze. Najvažniji su sastavni dio životinjskih masti, te su prisutne u krutom stanju na sobnoj temperaturi.

Masna kiselina koja ima jednu dvostruku vezu se naziva mononezasićena (MUFA) masna kiselina, a ona sa dvije ili više dvostrukih veza se naziva polinezasićena masna kiselina (PUFA).

Tipičan primjer mononezasićene masne kiseline je oleinska kiselina (C18:1). Bogat izvor MUFA je maslinovo ulje (oleinska kiselina) i repičino ulje (eruka kiselina).

Kod polinezasićenih masnih kiselina zbog mogućnosti kidanja dvostrukih veza, nezasićene masne kiseline su nestabilne, a reaktivnost im raste s porastom broja dvostrukih veza. Najčešći predstavnici PUFA su linolna (C18:2), linolenska (C18:3) i arahidonska (C20:4) kiselina. Polinezasićenim masnim kiselinama su bogata ulja repice, lana i kukuruza. Dijele se u dvije skupine: omega-3 i omega-6 masne kiseline, ovisno o tome gdje se u ugljikovom lancu nalazi prva dvostruka veza, odnosno gdje nedostaju vodikovi atomi. Predstavnik omega-3 skupine je linolenska, a omega 6-skupine je linolna kiselina.



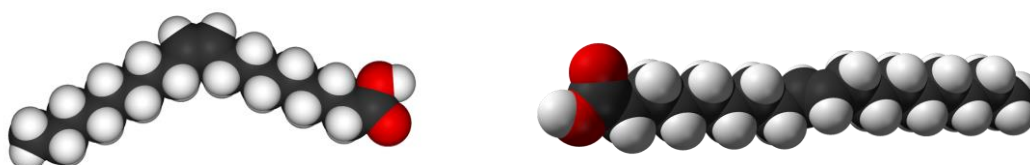
Slika 2. Strukturne formule masnih kiselina i odabranih neesencijalnih nezasićenih masnih kiselina (Mandić, 2003.)

Nezasićene masne kiseline mogu postojati u dva geometrijski izomerna oblika, a to su *cis* i *trans* konfiguracija. Razlika između *cis* i *trans* konfiguracije je u tome da su kod *cis* konfiguracije dva atoma vodika na istoj strani dvostruke veze, dok su kod *trans* konfiguracije dva susjedna atoma vodika vezana na suprotnim stranama dvostruke veze. Prirodne nezasićene masne kiseline imaju *cis* konfiguraciju, a kod nezasićenih masnih kiselina tijekom procesiranja ili zagrijavanja biljnih ulja nastaje *trans* konfiguracija.

Krutost dvostruke veze zadržava svoje oblikovanje, a „*cis*“ forma izomera uzrokuje da se lanac presavija i ograničava oblikovnu slobodu masne kiseline. Što je više dvostrukih veza u *cis* obliku, to je manja savitljivost lanca. Te razlike u geometriji između „*cis*“ i „*trans*“ oblika nezasićenih masnih kiselina igraju vrlo značajnu ulogu u biološkim procesima i u izgradnji bioloških struktura.

Hidrogenacijom se nezasićeni spojevi vezanjem vodika pretvaraju u zasićene spojeve.

Neke studije upućuju na moguću vezu između unosa *trans* nezasićenih masnih kiselina (povećavaju razinu kolesterola u krvi) i nepoželjnih promjena na lipoproteinima, što povećava rizik od kardiovaskularnih bolesti. Zato stručnjaci preporučuju da se u prehrani više koristi biljno ulje u odnosu na animalnu mast.



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

(http://sr.wikipedia.org/wiki/Elaidinska_kiselina, http://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid)

2.1.2. Ispitivanje kvalitete ulja

Radi utvrđivanja kvalitete biljnih ulja potrebno je odrediti osnovne parametre kvalitete kao što su SMK, Pbr i dr.

- Kiselinski broj (KB) predstavlja broj mg kalij-hidroksida, koji se utroši za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1g masti, odnosno ulja. Kiselinski broj određuje količinu slobodnih masnih kiselina (SMK). Važan je za utvrđivanje stupnja hidrolitičke razgradnje masti pri dužem stajanju uslijed djelovanja lipolitičkih enzima, svjetlosti, vlage i zraka. Dolazi do hidrolitičkog cijepanja pojedinih sastojaka ulja, pri čemu se oslobađaju masne kiseline, a time se povećava kiselost biljnog ulja.
- Saponifikacijski broj je broj mg KOH koji su potrebni za saponifikaciju slobodnih i eterski vezanih kiselina u 1g masti. Što je veći saponifikacijski broj u molekuli ima više niskomolekularnih masnih kiselina.
- Jodni broj označava broj grama joda koji se adira na dvostruke veze u 100g masti ili ulja. Preko jodnog broja možemo odrediti nezasićenost ulja, odnosno koja količina nezasićenih masnih kiselina sudjeluje u izgradnji njegovih molekula.
- Peroksidni broj (Pbr) je najbolji pokazatelj stupnja oksidacije ulja. Određuje se standardnom metodom (ISO 3960:1998). Peroksidnim brojem se dobiva uvid u sadržaj hidroperoksida, primarnih produkata autooksidacije ulja i masti.

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:

1. »Ulje« za ulja dobivena postupkom rafinacije jedne vrste sirovih biljnih ulja;
2. »Biljno ulje« za ulje dobiveno postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja.

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

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

Osnovna podjela ulja prema porijeklu sirovine može biti:

- ulja iz mesnatog dijela ploda;
- ulja iz sjemena.

Postoji i podjela po porijeklu sjemena 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 i ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:
 - laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice...),
 - masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac...),
 - ulja palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje...),
 - ulja oleinske i linolne kiseline (suncokretovo ulje, sezamovo ulje, ulje šafranike, ulje kukuruzne klice, bučino ulje, repičino ulje i dr.),
 - 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).

Kikirikijevo ulje

Dobiva se ekstrakcijom iz jezgre kikirikija kao i postupkom prešanja. Ulje sadrži oko 20% zasićenih, 50% mononezasićenih i 30% polinezasićenih masnih kiselina.

Kikirikijevo ulje plod je biljke *Arachis hypogaea* L., mada je poznat i pod nazivom arašid ili zemni oraščić. Botanički kikiriki pripada porodici mahunarki.



Slika 4. Stabljika kikirikija (<http://sh.wikipedia.org/wiki/Kikiriki>)

Od cjelokupne proizvodnje kikirikija samo se 40% koristi za proizvodnju ulja. Djelomični razlog tomu je cijena kikirikijevog ulja, koja je u odnosu na suncokretovo ili sojino ulje veća za 30-40%.

Dobiva se iz jezgre ploda *Arachis hypogaea* L (45-55% ulja), koja se najvećim dijelom uzgaja u Africi, Kini, Indiji i SAD- u. Kikirikijevo ulje se odlikuje ugodnim mirisom i karakterističnim okusom te velikom oksidacijskom stabilnošću, zbog čega je pogodno i za prženje. Uoči niskih temperatura (5 °C) postaje želatinasto što je posljedica prisutnosti triglicerida sa visokom točkom topljenja. Kikirikijevo ulje je bogato folnom kiselinom, linolnom kiselinom, vitaminom E i kalijem. U tablici 2. navedena su osnovna fizikalno-kemijska svojstva kikirikijevog ulja.

Tablica 2. Osnovna fizikalno-kemijska svojstva kikirikijevog ulja

Parametar	Afrika	J. Amerika
Relativna gustoća (20°/voda 20°C)	0,914-0,917	0,917-0,920
Indeks refrakcije (n_D^{20})	1,470-1,472	1,472-1,474
Viskozitet pri 20°C (Pas)	77-82	68-77
Jodni broj (g/100 g)	85-90	92-110
Broj osapunjenja (mg KOH/g)	189-196	188-194
Neosapunjive tvari (g/kg)	6-10	6-9
Ukupni tokoferoli (mg/kg)	280-730	300-1000
Sadržaj ukupnih sterola (mg/kg)	1900-3300	2600-3200

Suncokretovo ulje

Suncokret je jedna od četiri najznačajnije sirovine za proizvodnju ulja u svijetu. Naša je najvažnija uljarica. Porijeklom je iz Sjeverne Amerike. Ugodnog je mirisa i okusa, lako se rafinira te sadrži visoki udio vitamina E i linolne kiseline koja je esencijalna omega-6 masna kiselina (linolni – standardni tip). Vitamin E spada u grupu tokoferola, a tokoferoli su spojevi koji imaju izrazito antioksidacijsko djelovanje.

Vitamin E je najvažniji prirodni biološki antioksidans, štiti nezasićene masne kiseline u organizmu od oksidacije. Najbolje antioksidacijsko djelovanje ima δ -tokoferol, pa zatim γ -tokoferol, dok α -tokoferol posjeduje bolje vitaminsko nego antioksidacijsko djelovanje (Oštrić–Matijašević i Turkulov, 1980).

Tablica 3. Kemijski sastav sjemena suncokreta (% na suhu tvar) (Karlović i Andrić, 1996).

Sastav	Sjemenka	Jezgra	Ljuska
Sadržaj ulja	40-60	50-70	2,5-4,5
Sadržaj protein (N x 6,25)	13,5-25,5	20-35	4,6-6,0
Sadržaj celuloze	38-55	3-5	50-60

Selekcijom suncokreta, povećanjem oksidacijske stabilnosti, nastojala se stvoriti nova sorta suncokreta iz kojeg bi se dobilo ulje s manjom količinom linolne kiseline. Tako su dobivena dva tipa ulja suncokreta, nazvani standardni linolni tip i oleinski tip ulja, a u novije vrijeme postoji i vrsta suncokretovog ulja sa srednjom količinom oleinske kiseline. Ulje s udjelom oleinske kiseline (55-70%) naziva se srednje oleinsko suncokretovo ulje, a s 80-90% visokooleinsko suncokretovo ulje (Kiatsrichart i sur., 2003).

Suncokretovo sirovo ulje sadrži veću količinu voskova koji se moraju ukloniti iz ulja tijekom procesa rafinacije. Voskovi u ulje dospjevaju iz ljuske suncokreta.

Osim veće količine voskova, suncokretovo ulje sadrži i neosapunjive tvari kao što su steroli, tokoferoli, karotenoidi i ugljikovodici.

Kod nas je unatoč navedenim promjenama u pronalaženju novih hibrida suncokreta, a time i proizvodnji suncokretovog ulja, zadržan standardni linolni tip suncokretovog ulja, koji u svom sastavu ima linolnu kiselinu kao dominantnu sa udjelom od 55 do 75%. Zahvaljujući neutralnim senzorskim svojstvima, neosapunjivim tvarima (steroli, voskovi, ugljikovodici) i visokoj biološkoj vrijednosti uvjetovanoj sastavom masnih kiselina i tokoferola, suncokretovo ulje zauzima visoko mjesto u primjeni.

Ulje kukuruznih klica

Kukuruz, *Zea mays* L. je jednogodišnja biljka, visoka i preko 2m. Nakon otkrića u Americi kukuruz je prenesen u Europu, Afriku i Aziju. Nutritivno je visoko cijenjen prehrambeni proizvod. Na osnovu sadržaja ulja, kukuruz se ne može ubrajati u tipične uljarice. Zrno kukuruza u odnosu na ostale žitarice sadrži mnogo, a u odnosu na uljarice malo ulja, od 3,5 do 7%. Ulje kukuruznih klica sadrži visoki udio nezasićenih masnih kiselina, a od toga najviše linolnu masnu kiselinu, te relativno velike količine fosfolipida. Ima povoljan odnos zasićenih i nezasićenih masnih kiselina te se zbog toga ubraja u grupu vrlo kvalitetnih biljnih ulja. Važan pokazatelj kvalitete su i negliceridni sastojci, ponajprije tokoferoli i steroli zbog svog učinka na smanjenje nivoa kolesterola u krvi.

Sirovo ulje kukuruzne klice je tamnocrvene boje i spada u grupu nutritivno najvrijednijih ulja zbog svojih sastojaka te posebnih senzorskih svojstava.

Sastav klice u velikoj mjeri ovisi od postupka njenog izdvajanja. Postoje dva osnovna načina izdvajanja klice, suhi i mokri postupak.

Za dobru oksidacijsku stabilnost kukuruznog ulja u svim procesima primjene odgovorna su neka od sljedećih svojstava:

- ne sadrži klorofil, jer klorofil u prisutnosti svjetla ubrzava oksidacijske procese
- specifična raspodjela masnih kiselina u molekuli triglicerida
- visoki udio prirodnih antioksidansa (fenolne kiseline i tokoferola)
- sadržava ubikvinon (koenzim Q) koji ima značajnu antioksidacijsku i biološku vrijednost (Dimić,2005).

Tablica 4. Prosječan kemijski sastav masnih kiselina ulja kukuruznih klica (Dimić, 2005).

Masna kiselina	Oznaka (C:nezas. veze)	Udio (%)
Miristinska	14:0	< 0,1
Palmitinska	16:0	8 – 13
Stearinska	18:0	1 – 4
Oleinska	18:1	24 – 32
Linolna	18:2	55 – 62
Linolenska	18:3	< 2
Arahinska	20:0	< 1
Gadoleinska	20:1	< 0,5

Ulje uljane repice

Uljana repica, lat. *Brassica napus*, se uz maslinu ubraja među najstarije uljane kulture. Uljana repica danas spada među pet najvažnijih uljarica na svijetu. Udio ulja u sjemenu uljane repice kreće se u prosjeku od 39,90% do 46,19%, a proteina 17,5% do 22,93% (Marjanović i sur., 2002).

Selekcijom su nastale različite sorte repice, koje se vrlo dobro mogu prilagoditi različitim klimatskim uvjetima i uzgajati kao ljetne i zimske kulture.

Uoči razmatranja upotrebne vrijednosti repice mora se voditi računa o sadržaju antinutritivnih (glukozinolati) tvari sjemenke i sastavu masnih kiselina ulja (udio eruka masne kiseline). Glukozinolati su grupa sumpornih spojeva i lako se hidroliziraju pomoću enzima mirozinaze pri čemu stvaraju niz različitih spojeva (izotiocijanati, nitrili, tiocijanati). Nastali spojevi su toksični koji čine sačmu i pogaču uljane repice gorkom i neukusnom te predstavljaju izvor toksikološke opasnosti za zdravlje životinja.

Osim smanjenja sadržaja eruka kiseline, intenzivno se radilo i na smanjivanju sadržaja glukozinolata u sjemenu repice. Težilo se da se stvore nove sorte koje imaju sadržaj glukozinolata manji od 20 µmol/g sjemeni, odnosno 0,13% sumpora na suho sjeme.

Sorte uljane repice s niskim sadržajem eruka kiseline i glukozinolata imaju oznaku „00“ (tzv. dvostruki nulaši). Prema svim standardima jestivo repičino ulje mora imati manje od 2% eruka kiseline.

Nove sorte uljane repice koje se razlikuju prema sadržaju eruka kiseline:

- ulje repice sa niskim sadržajem eruka kiseline (LEAR – Low Erucic Acid Repeseed)
- ulje repice sa visokim sadržajem eruka kiseline (HEAR – High Erucic Acid Repeseed).

Tablica 5. Sastav masnih kiselina ulja uljane repice (Dimić, 2005).

Sastav masnih kiselina (% m/m)	CANOLA*	HEAR**
Miristinska	0,1	-
Palmitinska	3,5	4,0
Stearinska	1,5	1,0
Arahinska	0,6	1,0
Behenska	0,3	0,8
Ukupno zasićene	6,0	6,9
Palmitoleinska	0,2	0,3
Oleinska	60,1	15,0
Eikosenska	0,4	10,0
Eruka	0,2	45,1
Ukupno mononezasićene	61,9	70,1
Linolna	20,1	14,1
Linolenska	9,6	9,1
Ukupno polinezasićene	29,7	23,2

*CANOLA ulje – ulje s niskim udjelom eruka kiseline

*HEAR – ulje s visokim udjelom eruka kiseline

Laneno ulje

Lan (lat. *Linum usitatissimum*) je kod starih naroda uzgajan još prije 3000 godina, naročito zbog vlakana. Laneno ulje je ekstrakt iz sjemena lana, a pripada grupi tzv. sušivih ulja zbog visokog sadržaja polinezasićenih masnih kiselina. Upravo taj visoki sadržaj polinezasićenih masnih kiselina uzrokuje pojavu reverzije mirisa i okusa ovog ulja. Ulje je bogato α -linolenskom kiselinom (omega-3 masnom kiselinom), esencijalnom masnom kiselinom koja dobro djeluje na rad srca, upalne bolesti crijeva, artritis i niz drugih stanja. Ulje sjemenki lana sadrži 50-60% omega-3 masnih kiselina, što je dvostruko više od ribljeg. Sama sjemenka lana sadrži oko 38-45% ulja i zato se od sjemenki i dobiva najkvalitetnije ulje.



Slika 5. Sjemenke lana (<http://www.sunfood.ba/hranaizdravlje?page=1>)

Laneno ulje predstavlja najveći izvor omega-3 masnih kiselina u prirodi. Nestabilno je na svjetlu i toplini pa se mora proizvoditi i koristiti u kontroliranim uvjetima, ne smije se grijati i mora se držati na tamnom mjestu. Zbog specifičnog sastava masnih kiselina, laneno ulje je veoma osjetljivo na oksidaciju i ima prilično slabu održivost. Zbog toga se ne koristi za prženje.

Kvalitetno laneno ulje se dobiva postupkom hladnog prešanja i bez rafiniranja.

Tablica 6. Sastav sjemena lana *Linum usitatissimum* (Dimić, 2005).

Sastav sjemena	Udio (%)
Ulje (% na suhu tvar)	38-45
Proteini (% na suhu tvar sačme)	32-40
Sirova celuloza (% na suhu tvar sačme)	9-11
Pepeo (%)	-

Tablica 7. Sastav masnih kiselina lanenog ulja (%) (Dimić, 2005).

Masna kiselina	Oznaka (C:nezas. veze)	Udio (%) *
Palmitinska	16:0	9,14
Stearinska	18:0	2,43
Oleinska	18:1	20,87
Linolna	18:2	15,63
Linolenska	18:3	51,92

*Hladno prešano ulje lana sorte *Olin*

2.3. VRSTE KVARENJA ULJA

Biljna ulja su zbog imanentnih svojstava podložna kemijskim reakcijama, enzimskim i mikrobiološkim procesima koji uzrokuju njihovo kvarenje. Vrsta i kvaliteta ulja te uvjeti čuvanja ulja određuju način na koji će se proces kvarenja odvijati. Kvarenjem nastaju hlapljivi spojevi koji narušavaju organoleptička svojstva i nutritivnu vrijednost ulja te daju neugodan miris i okus. Iz navedenih razloga takva ulja postaju neupotrebljiva za prehranu. Gubitkom biološki aktivnih tvari poput esencijalnih masnih kiselina, provitamina, vitamina i drugih sastojaka smanjuje se kvaliteta ulja, a kvarenjem ulja se stvaraju i štetne tvari poput peroksida i raznih polimera.

Vrste kvarenja ulja i masti:

- 1) Enzimski i mikrobiološki procesi
- 2) Kemijski procesi (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

1) Enzimski i mikrobiološki procesi

Za enzimsko i mikrobiološko kvarenje potrebna je prisutnost enzima, mikroorganizama i odgovarajuća sredina (količine vode, pH i optimalna temperatura). Mikrobiološko kvarenje je karakteristično za proizvode koji sadrže ulja i masti.

Podjela enzimskih i mikrobioloških procesa:

- hidrolitička razgradnja
- β -ketooksidacija

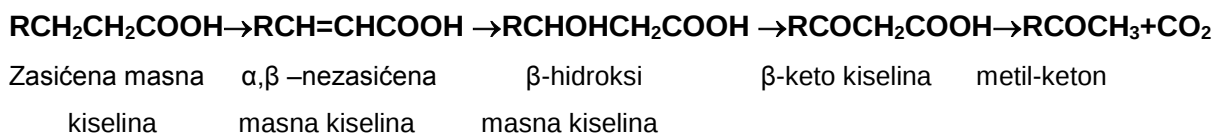
Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja je proces oslobađanja masnih kiselina iz molekula triglicerida u prisutnosti vode i enzima lipaze. Ova vrsta kvarenja pojavljuje se u mastima i uljima, u sirovini te u proizvodima poput margarina, maslaca, mesnim i mliječnim proizvodima. Tijekom hidrolize dolazi do cijepanja esterske veze masnih kiselina i alkohola glicerola što uzrokuje nastajanje slobodnih masnih kiselina. Proces hidrolitičke razgradnje se može zaustaviti inaktivacijom lipolitičkih enzima koja se odvija na temperaturama višim od 80 °C i nižim od -20 °C (Rade i sur., 2001).

Nastale promjene se prate određivanjem udjela SMK. Osim porasta udjela slobodnih masnih kiselina u ulju dolazi i do nastajanja novih proizvoda razgradnje kao što su: monogliceridi, digliceridi i glicerol.

β –ketooksidacija

Za ovaj proces kvarenja ulja je karakteristično da prevladava najviše u mastima u čijem su sastavu zastupljene zasićene masne kiseline, a nastaje djelovanjem mikroorganizama (plijesni: *Aspergillus* i *Penicillium*; bakterije: *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*) u prisustvu kisika iz zraka. Mikroorganizmi napadaju zasićene masne kiseline i to metilensku skupinu u β -položaju prema karboksilnoj skupini. Posljedica ovog procesa je stvaranje β -keto kiselina kao primarnih produkata i metil ketona kao sekundarnih produkata reakcije koji već u malim koncentracijama dovode do narušavanja organoleptičkih svojstava ulja i masti.



Biljna ulja kod kojih je došlo do β -ketooksidacije imaju izrazito naglašen neugodan miris i okus poznat kao „užeglost“, a može doći i do obojenja jer je djelovanjem nekih vrsta mikroorganizama moguće stvaranje pigmenata.

2) Kemijski procesi

Dijelimo ih na:

- Autoooksidacija
- Termooksidacija
- Reverzija

Autooksidacija

Autooksidacija je lančana reakcija koja se odvija u tri faze:

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

Autooksidacija ulja nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Ulja sa velikim udjelom polinezasićenih masnih kiselina podložnija su autooksidacijskim promjenama. Ako je autooksidacija započela ne može se zaustaviti, ali se može ubrzati ili usporiti. Proces ubrzavaju povišene temperature, svjetlost, pigmenti i tragovi metala, a usporava ga djelovanje antioksidanasa. Zadaća antioksidanasa je da suzbiju početak reakcije i blokiraju stvaranje slobodnih radikala.

Sam proces ovog kvarenja ulja ogleda se u lančanoj reakciji stvaranja slobodnih radikala koja se odvija u više faza.

Karakteristično za prvu fazu autooksidacije je da kisik iz zraka napada nezasićene masne kiseline masti pri čemu se stvaraju slobodni radikali. U drugoj fazi se iz slobodnih radikala stvaraju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO·) vezivanjem O_2 na slobodne radikale masnih kiselina (R·). Hidroperoksidi, primarni produkti oksidacije, su labilni pa se dalje razgrađuju (posebno pod utjecajem temperature) na slobodne radikale (RO·, ROO· i dr.) i razgradne produkte oksidacije.

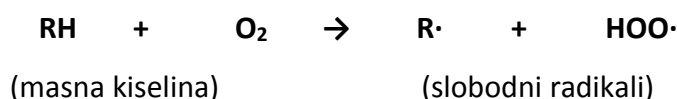
Slobodni radikali su nekompletni u molekuli, nestabilni jer imaju nesparen "slobodan elektron". Prisutnost slobodnog elektrona čini slobodni radikal jakim oksidansom i visoko reaktivnim spojem.

Karbonilni spojevi (aldehidi i ketoni), masne kiseline i alkoholi su sekundarni produkti procesa autooksidacije koji daju neugodan miris užeglosti, karakterističan za oksidiranu mast.

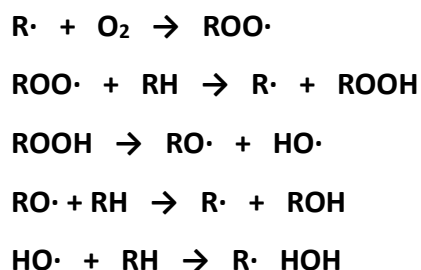
a) Indukcija

Indukcija ili početna reakcija autooksidacije, nastaje na –CH₂ skupinama koje se nalaze u α položaju u odnosu na dvostruku vezu u lancu nezasićene masne kiseline. Na metilnim skupinama dolazi do homolitičkog cijepanja odnosno izdvajanja vodika i nastanka alkil radikala masne kiseline.

Početak procesa autooksidacije ulja odnosi se na pojavu početnog slobodnog lipidnog radikala (R·) pod pretpostavkom da kisik iz zraka pri direktnom djelovanju na masnu kiselinu daje radikale po reakciji:

**b) Propagacija**

Kemijski gledano propagacija podrazumjeva nastanak alkil-radikala i napredovanje reakcije. U procesu autooksidacije ulja tijekom propagacije slobodni radikali masnih kiselina nastali u fazi inicijacije u reakciji s kisikom daju peroksi-radikale (ROO·) koji oduzimaju vodik iz molekula masnih kiselina i oslobađaju nove radikale masnih kiselina (R·) te nastaju hidroperoksidi (ROOH) koji su nestabilni i raspadaju se na dva nova radikala RO· i HO·. Svaki od njih također oduzima vodik iz molekule masnih kiselina i tako ponovno nastaju novi radikali (R·), koji dalje pokreću novi niz reakcija.



Primarni produkti autooksidacije su hidroperoksidi, a razgradnjom hidroperoksida nastaju sekundarni produkti oksidacije (aldehidi, ketoni, alkoholi, kiseline i drugi spojevi) koji ulju daju neugodan, užegnut miris i okus čak i u vrlo malim količinama.

c) Terminacija

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



Termooksidacija

Zagrijavanjem ulja iznad 150 °C odnosno prženjem uz prisutnost vodene pare i zraka dolazi do termooksidacijskih promjena.

Produkti termooksidacije su cikličke masne kiseline, dimeri i polimeri masnih kiselina i triglicerida, oksipolimeri i drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi.

Ako je u sastavu masti i ulja prisutan veći udio nezasićenih masnih kiselina nastaje više produkata termooksidacije prilikom zagrijavanja. Odvijanje termooksidacijskih promjena ovisi o vrsti ulja, temperaturi i vremenu trajanja zagrijavanja. Nepovoljna su ulja sa velikim udjelom linolne masne kiseline, kao što je suncokretovo ulje.

Tijekom prženja ulja mijenja se nutritivna vrijednost ulja jer dolazi do gubitka polinezasićenih masnih kiselina (PUFA), ulje se termički i oksidacijski degradira, formiraju se hlapljive i nehlapljive tvari koje mijenjanju senzorska i funkcionalna svojstva ulja.

Kemijske reakcije koje se odvijaju tijekom prženja:

- hidroliza,
- oksidacija,
- polimerizacija.

Hidroliza

Pod utjecajem vode i zraka dolazi do hidrolize triglicerida te nastaju monogliceridi i digliceridi, a na kraju slobodne masne kiseline i glicerol. Nastaje i djelovanjem same vode na višim temperaturama kroz duži vremenski period. Prisustvo bakterija ubrzava proces razgradnje. Intenzitet procesa ovisi o temperaturi ulja, kontaktnoj površini između ulja i vodene faze, te količini vode i pare. Produkti koji nastaju procesom hidrolize smanjuju stabilnost biljnih ulja.

Oksidacija

Oksidacija se definira kao interakcija između molekula kisika i svih različitih tvari. Prisutnost kisika u ulju uzrokuje niz kemijskih reakcija koje uključuju nastajanje slobodnih radikala, vodikovog peroksida i konjugiranih kiselina što doprinosi stvaranju hlapljivih i nehlapljivih tvari. Oksidacija se odvija na kompletnom esteru i to na dijelu masnokiselinskog ostatka u prisutnosti zraka, vezanjem kisika na dvostruke veze u lancu masnih kiselina triglicerida.

Primarni produkti oksidacije su peroksidi, a sekundarni aldehidi i ketoni. Aldehidi i ketoni utječu na miris ulja i aromu pržene hrane. Proces oksidacije u hrani dovodi do njenog bržeg kvarenja. Reakcije oksidacije se ubrzavaju porastom temperature, djelovanjem svjetlosti, prisustva tragova metala i pigmenata, dok se spriječavanje i usporavanje oksidacijskih procesa u mnogim prehrambenim proizvodima postiže dodavanjem antioksidanasa koji inhibiraju reakcije oksidacije.

Polimerizacija

Polimerizacija je proces reagiranja velikog broja malih molekula zvanih monomeri pri čemu nastaje jedna velika molekula, polimer. Kemijske reakcije koje dovode do polimerizacije pridonose nastajanju tvari s visokom molekulskom masom i polarnošću.

Kemijska svojstva koja se mijenjaju tijekom prženja su porast udjela slobodnih masnih kiselina, porast broja osapunjenja, porast peroksidnog broja u ulju koje nema antioksidansa, te dolazi do smanjenja jednog broja. Viskoznost ulja raste povećanjem polimernih produkata u ulju nakon prženja (Warner, 2002).

Fizikalna svojstva ulja koja se mijenjaju tijekom prženja su:

- indeks refrakcije,
- specifična težina,
- viskoznost,
- boja.

Mehanizam termičke degradacije ulja ovisi o:

- nezasićenosti masnih kiselina,
- temperaturi ulja,
- prisutnosti kisika,
- prisutnosti metala,
- prirodi hrane.

Reverzija

Reverzija je kvarenje ulja koje je karakteristično za određene vrste ulja, prvenstveno za sojino i repičino ulje. Karakteristično za ovaj tip kvarenja ulja je neugodan okus i miris na sirovinu, travu, ribu i dr. Uzrok neugodnog mirisa i okusa su razgranati produkti linolenske kiseline i nekih negliceridnih sastojaka koji se stvaraju tijekom procesa autooksidacije ulja. Miris i okus je još izraženiji ako se ulje zagrijava. Reverzija se usporava djelomičnom hidrogenacijom ulja ili dodatkom aditiva.

2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost ulja može se definirati kao vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. U najvećoj mjeri ovisi o sastavu masnih kiselina, dok o raspodjeli masnih kiselina u molekuli triacilglicerola ovisi u manjoj mjeri.

Čimbenici koji utječu na stabilnost ulja su sastav i kvaliteta ulja, uvjeti prerade i čuvanja ulja, vrsta ambalaže i dr. Vrlo važnu ulogu u fazi terminacije ima bilo koja tvar koja sprječava, ometa ili usporava propagaciju tako što na neki način deaktivira slobodne radikale u sustavu.

2.4.1 Antioksidansi

Antioksidansi su kemijske tvari koje u malim koncentracijama usporavaju oksidacijsko kvarenje ulja i masti, produžuje održivost od tri do šest puta. Antioksidansi su prirodni spojevi koji štite organizam čovjeka od djelovanja slobodnih radikala. Slobodni radikali nastaju prirodnim životnim procesima, ali i od raznih onečišćenja koje unosimo u organizam hranom. Imaju vrlo važnu ulogu u zaštiti hrane i drugih tvari koje se kvare putem oksidacijskih promjena.

Epidemiološke studije su pokazale jasnu pozitivnu povezanost između unosa voća i povrća i smanjenog broja srčanih bolesti, tumora i drugih degenerativnih bolesti kao i usporavanja starenja (Skupien i Oszmainski, 2004.). Sa povećanjem eksperimentalnih, kliničkih i epidemioloških podataka koji pokazuju pozitivne efekte antioksidanasa, njihova važnost i uloga poprimaju novu pozornost (Shi i sur., 2001.).

Djelovanje antioksidanasa na slobodne radikale može se opisati kao da imaju svojstvo da doniraju elektron slobodnim radikalima, zatim oksidiraju i na taj način neutraliziraju reaktivne tvari.

Načini djelovanja antioksidanasa:

- onemogućuju stvaranje novih slobodnih radikala,
- neutraliziraju već stvorene radikale,
- popravljaju oštećenja nastala djelovanjem radikala.

U tehnologiji ulja se koriste u cilju zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja i zbog produženja stabilnosti ulja.

Djelovanje pojedinog antioksidansa ovisi o njegovoj koncentraciji i afinitetu prema određenoj reaktivnoj tvari.

Antioksidansi mogu inhibirati ili usporiti oksidaciju na dva načina: ili uklanjanjem slobodnih radikala te se u tome slučaju definira kao primarni antioksidans ili mehanizmom koji ne uključuje direktno uklanjanje slobodnih radikala te se u tome slučaju definira kao sekundarni antioksidans. Primarni antioksidansi su fenolne tvari, dok sekundarni antioksidansi djeluju putem različitih mehanizama. Uobičajeno je da sekundarni antioksidansi pokazuju antioksidativnu aktivnost samo u prisustvu neke druge manje komponente npr. limunska kiselina postaje aktivna samo u prisustvu metalnih iona, a askorbinska kiselina je aktivna u prisustvu tokoferola ili nekih drugih primarnih antioksidanasa (Gordon, 2001.).

U usporedbi djelovanja antioksidansa treba uzeti u obzir nekoliko čimbenika:

1. Učinci oksidacije variraju ovisno o različitim vrstama ulja i mastima zbog razlika u sastavu masnih kiselina i udjela antioksidanasa koji su već prisutni,
2. Rezultati dobiveni na različitim temperaturama ne moraju biti izravno usporedivi jer se mehanizmi formiranja i razgradnje hidroperoksida mijenjaju s temperaturom što utječe na postojanost antioksidansa,
3. Rezultati se razlikuju obzirom na primjenjenu metodu – neke određuju primarne, a neke sekundarne produkte oksidacije,
4. Kombinacije antioksidansa djeluju sinergistički te ih je zbog toga teško razdvojiti,
5. Čimbenici topljivosti se moraju uzeti u obzir iz razloga postojanja podjela između vodene i lipidne faze (Gunstone, 2004).

Djelovanje nekog antioksidansa može se izraziti pomoću stabilizacijskog (zaštitnog) faktora (PF) koji pokazuje koliko se puta poveća održivost ulja dodatkom antioksidansa.

$$\text{Zaštitni faktor (PF)} = IP_x / IP_k$$

IP_x - indukcijski period uzorka ulja sa dodatkom antioksidansa (h)

IP_k - indukcijski period uzorka ulja bez dodanog antioksidansa (h)

Vrijeme indukcije, odnosno indukcijski period je broj sati koji je potreban da ulje dostigne peroksidni broj od 5 mmol O_2 /kg (Bandoniene i sur., 2000).

Mehanizam djelovanja antioksidanasa

Inhibicija lančane reakcije procesa autooksidacije ulja postiže se uklanjanjem ili deaktivacijom slobodnih peroksi-radikala ili radikala masnih kiselina, prije nego oni kataliziraju nove reakcije tijekom lančanog procesa oksidacije.

Ovaj proces može se odvijati kroz dvije reakcije. U prvoj reakciji dolazi do inaktivacije slobodnih radikala gdje antioksidans daje atom vodika koji se veže na slobodni radikal peroksida ($ROO\cdot$) ili radikal masne kiseline ($R\cdot$), a u drugoj reakciji se odvija hvatanje slobodnih radikala, gdje se slobodni radikal antioksidansa ($A\cdot$) veže na slobodni radikal ($R\cdot$).

Indukcijski period je vrijeme u kojem se stvaraju slobodni radikali, a antioksidansi djeluju. Indukcijski period (IP) ukazuje na otpornost ulja prema oksidaciji. Što je indukcijski period dulji, ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost.

Ukoliko se doda antioksidans u ulje u kojem je oksidacija već počela, neće doći do znatnog sprječavanja procesa oksidacije, jer su već stvoreni hidroperoksidi koji djeluju kao katalizatori autooksidacije.

1) Inaktivacija slobodnih radikala



2) Hvatanje slobodnih radikala

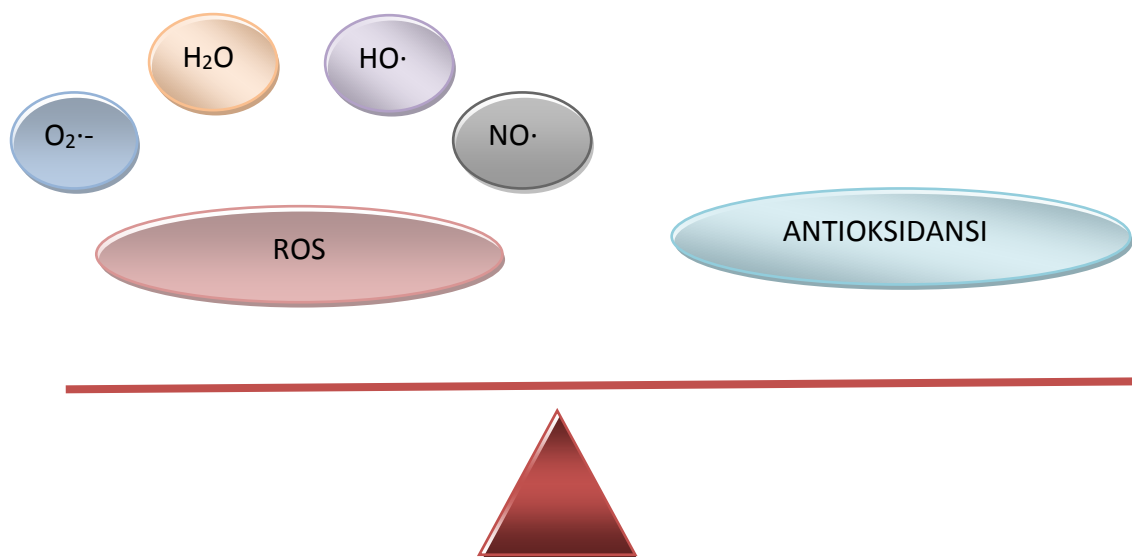


AH = amini ili fenoli (antioksidansi)

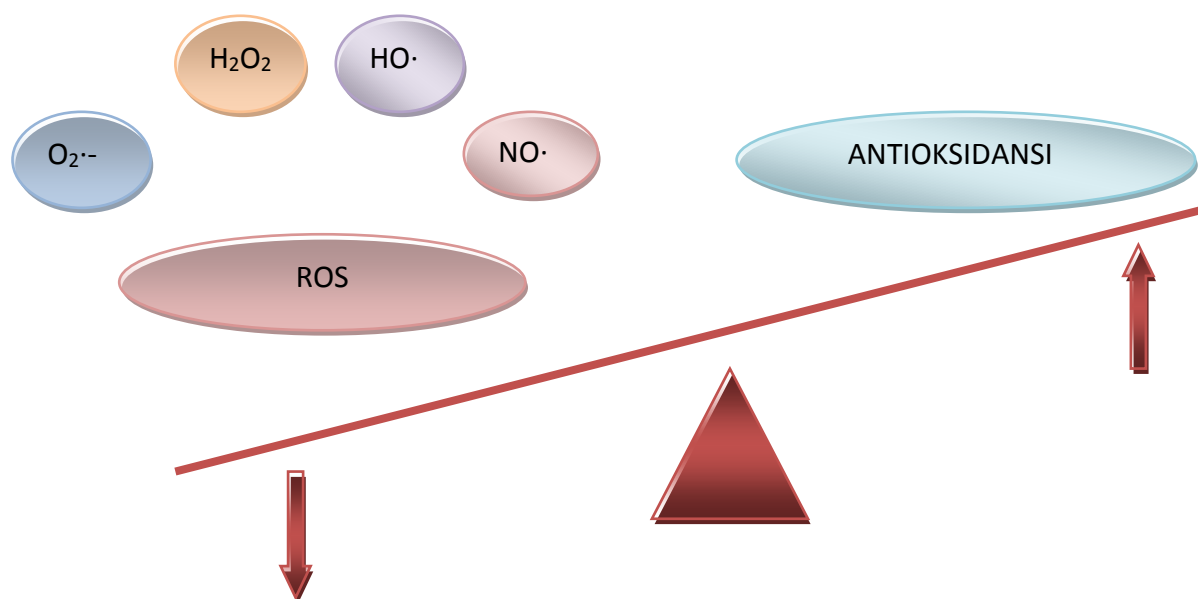
A = polinezasićeni spojevi kao što je β -karoten

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

Reaktivne kisikove čestice (eng. *Reactive Oxygen Species* ili *ROS*) kao što su *superoksid-radikal*($\text{O}_2^{\cdot-}$), *hidroksil-radikal*($\text{OH}\cdot$), *peroksil-radikal*($\text{ROO}\cdot$) te čestice radikala kao što je *vodikov peroksid* (H_2O_2), različiti su oblici aktiviranog kisika.



Slika 6. Prikaz ravnoteže u organizmu



Slika 7. Narušavanje ravnoteže uoči oksidacijskog stresa

Gubitak antioksidanasa tijekom procesiranja i skladištenja hrane

Poznato je da se mnogi antioksidansi hrane značajno gube tijekom procesiranja hrane (sterilizacije, pasterizacije, dehidratacije), ali i tijekom skladištenja te rukovanjem hrane kod kuće i kuhanjem. Tijekom termičkog tretiranja hrane, osim što dolazi do gubitka nutritivne vrijednosti hrane, dolazi i do različitih kemijskih reakcija između sastojaka hrane, odnosno do kemijskih promjena koji su rezultat i Maillardove reakcije. Ove reakcije, koje se događaju kondenzacijom šećera sa slobodnim amino kiselinama, proteinima ili peptidima, dovode do formiranja vrlo različitih smeđih melanoidina. Iako su produkti Maillardove reakcije (PMR) već dugo godina poznati, nije poznato da li je njihov efekat mutagen ili anti mutagen (Gazzani i sur., 1987.; Yan i Tsai, 1993.). Gubitak prirodnih antioksidanasa u hrani može biti nadoknađen stvaranjem nenutritivnih antioksidanasa kao što su PMR.

Procesiranje, kao i kemijske reakcije koje mogu, ali i ne moraju biti izazvane termičkim tretiranjem hrane mogu izazvati gubitak prirodnih antioksidansa u prehrambenim proizvodima. Iako se prirodni antioksidansi gube tijekom zagrijavanja, sveukupna

antioksidacijska aktivnost nekog proizvoda se može zadržati ili čak i povećati stvaranjem novih antioksidanasa kao što su npr. PMR (Nicolli i sur., 1997.).

Sirovine koje se koriste za pripremu hrane već sadrže tvari koje inhibiraju oksidaciju lipida, ali se i drugi prirodni antioksidansi mogu dodati prije samog procesiranja. Jedno od nepoželjnih svojstava prirodnih antioksidanasa jest njihova osjetljivost na kisik, a posebno prilikom izlaganja svjetlu, visokoj temperaturi i sušenju. Promjene antioksidansa se nastavljaju i tijekom skladištenja prehrambenih proizvoda. Usprkos velikoj važnosti antioksidansa, malo je objavljenih podataka o njihovim promjenama, interakcijama s drugim sastojcima hrane i utjecaju tih promjena na otpornost hrane na oksidaciju. Općenito, aktivnost prirodnih antioksidansa uvelike ovisi o kompleksnosti hrane.

Vrste antioksidansa

Ovisno o porijeklu antioksidansi mogu biti prirodni i sintetski. Prednost prirodnih antioksidansa je u tome što su topljivi u uljima i vodi što olakšava njihovu primjenu u prehrambenim proizvodima (Mandić, 2007).

U primarne antioksidanse se ubrajaju: fenoli, galati, hidrokvinoni, BHA (butil hidroksianisol), BHT (butil hidroksitoluen), tokoferoli, flavonoidi, askorbati, ekstrakti biljaka i začina, oni antioksidansi koji su nastali procesiranjem. U sekundarne antioksidanse se ubrajaju limunska kiselina, etilendiamin tetra-octena kiselina (EDTA), fosforna kiselina i određene amino kiseline.

Prirodni antioksidansi

Tokoli (tokoferoli i tokotrienoli) su najpoznatiji prirodni antioksidansi. Spriječavaju autooksidaciju ulja – vezanje kisika iz zraka na nezasićene veze u lancu masne kiseline. Naime, tokoferoli lako oksidiraju i prelaze u tokokinone, pa je stoga vrlo značajno da se odgovarajućim tehnološkim postupcima onemoguće oksidacijski procesi. Vitamin E je kemijski spoj kojeg nazivamo α -tokoferol.

U prirodi postoji osam tokoferola, od svih najbolje vitaminsko djelovanje ima alfa tokoferol. Tokoferoli se nalaze u većim količinama u pšeničnim klicama, sojinom zrnu, biljnim uljima, šparogama, lisnatom povrću, špinatu, cjelovitim žitaricama i žumanjku jajeta. Većina biljnih ulja već sadrži tokole u količini od 200 do 800 ppm, te njihovo dodavanje zato pokazuje manji učinak (Gunstone, 2004). Tokoferoli i tokotrienoli se dijele na α , β , γ i δ ovisno o njihovoj strukturi. Veće antioksidacijsko djelovanje imaju tokotrienoli od tokoferola.

Vitamin C, askorbinska kiselina ili E300 djeluje kao sinergist, uklanjajući tragove preostalog kisika u pakiranim proizvodima, a u ulozi antioksidansa je važna za očuvanje oksidoredukcijske ravnoteže u organizmu. Vitamin C je topljiv u vodi, ali se može koristiti kao askorbil palmitat u lipid topljivom obliku (Gunstone, 2004). Vitamin C kao snažan antioksidans može djelovati na smanjenje oksidacije LDL kolesterola.

Lecitin predstavlja smjesu različitih fosfolipida. Ima veliku površinsku aktivnost, a komercijalno se proizvodi iz soje. Fosfolipidi se tijekom procesa rafinacije ulja moraju ukloniti jer povećavaju gubitke i otežavaju proces rafinacije i baš iz tog razloga su sirova ulja stabilnija od rafiniranih, jer imaju veći udio fosfolipida. U kombinaciji s drugim antioksidansima djeluje kao sinergist.

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

Ekstrakt ružmarina ima veliku koncentraciju aktivnih tvari kao što su karnosolna kiselina, karnosol, metil karnosol i ružmarinska kiselina. Osim ovih tvari sadrži i ursolnu kiselinu koja je dobar emulgator. Pokazuje najbolju antioksidacijsku aktivnost u odnosu na α -tokoferol, askorbil palmitat i limunsku kiselinu, a u kombinaciji sa limunskom kiselinom i naročito sa askorbil palmitatom pokazuje povećanje antioksidacijskog efekta. U kombinaciji sa α -tokoferolom otkriven je negativan sinergistički učinak (Hraš i sur., 2000). Mehanizam djelovanja kao antioksidansa svodi se na odgađanje procesa oksidacije tako dugo dok aktivne komponente otpuštaju vodikove katione te ih vežu na dvostruke veze masnih kiselina.

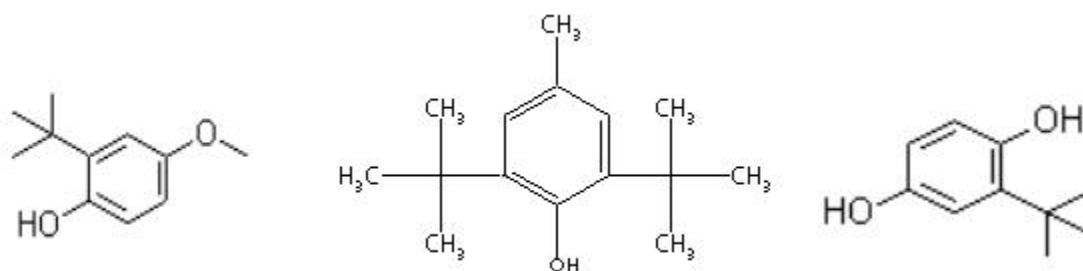
Sintetski antioksidansi

Uz prirodne antioksidanse razvijeni su i sintetski antioksidansi koji se u praksi koriste kao aditivi, nadomjesci i lijekovi, ali je opće prihvaćena činjenica da su prirodni antioksidansi vrijedniji, učinkovitiji i zdravstveno sigurniji od sintetskih (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001). Sintetski antioksidansi su za razliku od prirodnih antioksidanasa lakše dostupni, jeftiniji i primjenjiviji.

Butil hidroksianisol (BHA-E320) – pokazuje dobru topljivost i stabilnost u prženim i pečenim proizvodima. Inhibira oksidacijske promjene na uljima i mastima, uzrokovane djelovanjem kisika na masne kiseline. Pokazuje bolju učinkovitost u životinjskim mastima nego u biljnim uljima. Često se upotrebljava u kombinaciji s galatima jer se na taj način njihovi učinci međusobno pojačavaju. Proizvodi se kemijskom sintezom iz *p*-metoksifenola i izobutilena.

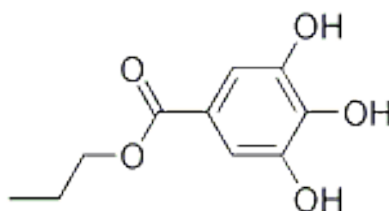
Butil hidroksitoluen (BHT-E321) – manje je topljiv od BHA i nije topljiv u propilen glikolu koji se najčešće koristi kao otapalo za antioksidanse. Djeluje sinergistički sa BHA, ali ne i sa propil galatom, a može se koristiti do maksimalne granice do 200 ppm. Inhibira oksidacijske promjene na uljima i mastima, uzrokovane djelovanjem kisika na lance masnih kiselina. Proizvodi se kemijskom sintezom iz *p*-krezola i izobutilena uz sumpornu kiselinu kao katalizator. Usporava oksidaciju životinjskih masti.

Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ-E319) - Često se kombinira s BHA (E320). Učinkovito stabilizira nezasićena biljna ulja i mnoge masti životinjskog podrijetla, dobre je topljivosti i stabilan je na visokim temperaturama. Najčešće se koristi za transport i skladištenje ulja, a tijekom dezodorizacije se kompletno uklanja. Proizvodi se kemijskom sintezom.



Slika 8. Struktura sintetskih antioksidansa (butilirani hidroksianisol (BHA), butilirani hidroksitoluen (BHT) i di-t-butilhidrokinonu (TBHQ)) (Gunstone, 2004)

Propil galat (PG-E310) – manje je topljiv od BHA i BHT. Ne podnosi kuhanje jer se razgrađuje na 148 °C. Učinkovit je kada se koristi sa BHA i može se koristiti do maksimalno 100 ppm. Propilni je ester galne kiseline koja je prirodni biljni fenolni spoj. Esteri galne kiseline najčešće se primjenjuju za stabilizaciju biljnih i životinjskih masti, jer sprječavaju njihovu oksidaciju. Često se kombiniraju s TBHQ (E319), BHA (E320) i BHT (E321) zbog međusobnog pojačavajućeg učinka.



Slika 9. PG-E310 (<http://e-brojevi.udd.hr/310.htm>)

Oktil galat (E311) – Sintetski antioksidans koji se proizvodi kemijskom sintezom kao oktilni ester galne kiseline.

Antioksidacijska aktivnost ovisi ne samo o strukturnim svojstvima antioksidanasa već i o mnogim drugim čimbenicima kao što su temperatura, svjetlost, tip supstrata, fizikalno stanje sistema, kao i o brojnim mikrokomponentama koje djeluju kao prooksidansi ili sinergisti (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001.).

2.4.2. Prooksidansi

Čimbenici ili tvari koje ubrzavaju proces autooksidacije biljnih ulja i masti nazivaju se prooksidansi. Najvažniji prooksidansi su: temperatura, svjetlost, tragovi metala i neki pigmenti (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980).

Temperatura

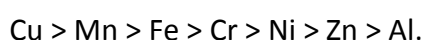
Kod povišene temperature se ubrzava proces autooksidacije, jer se ubrzava i djelovanje kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline i dolazi do dekompozicije hidroperoksida, dok se sniženjem temperature smanjuje, s tim što se ne može u potpunosti spriječiti. Autooksidacija se može usporiti skladištenjem na niskim temperaturama.

Svjetlost

Svjetlost ubrzava oksidaciju ulja bez obzira na valnu duljinu. Valne duljine manje od 380 nm potiču i autooksidaciju i razgradnju hidroperoksida te više ubrzavaju oksidaciju ulja. Dodatna zaštita biljnih ulja se ostvaruje primjenom tamne ambalaže koja je nepropusna za svjetlost (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980). Svjetlost nižih valnih duljina ima štetniji učinak od svjetlosti viših valnih duljina. Zbog utjecaja svjetlosti važna je vrsta ambalaže u koju se ulje pakira.

Tragovi metala

Tragovi metala su prooksidansi samo u onom slučaju kada su već nastali hidroperoksidi. Djelovanjem metala na hidroperokside dolazi do oksidacije iona metala i stvaranja hidroksilnih iona i slobodnog radikala. Metali se u ulju nalaze u vrlo malim količinama, ali su izraziti prooksidansi. Intenzitet djelovanja u nizu metala je slijedeći:



Pigmenti

Obojeni sastojci predstavnici su dviju skupina spojeva: karotenoida i klorofila. Karotenoidi su vrlo rašireni u prirodi i redoviti su sastojci biljnih ulja, dok klorofili dolaze samo u nekim uljima (maslinovo, sojino, ulje od sjemenki grožđa i dr). Karoteni imaju provitaminsko djelovanje, pošto se u organizmu, utjecajem odgovarajućih enzima, pretvaraju u vitamin A. Prooksidacijsko djelovanje imaju klorofil i hem-spojevi. Klorofil djeluje kao prooksidans samo uz djelovanje svjetlosti, a hem-spojevi su sastavni dio nekih proizvoda, pa se prilikom proizvodnje mora koristiti svježije ulje.

2.4.3. Sinergisti

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

Djelovanje i mehanizam sinergista:

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

2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

Metode koje se primjenjuju za određivanje stupnja oksidacijskih promjena biljnih ulja dijele se na tri grupe:

- a) Organoleptičke (senzorske) metode
- b) Kemijske metode
- c) Fizikalne metode

Senzorske metode

Organoleptičko ocjenjivanje biljnih ulja predstavlja važan pokazatelj oksidacijskog stanja ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Senzorske metode određivanja stupnja oksidacije ulja masti i ulja zasnivaju se na određivanju pojave neprijatnog, užeglog mirisa i okusa ulja koji su uzrokovani nastankom sekundarnih produkata oksidacije pri čemu ulju daju neugodan i užegnut miris te okus čak i u vrlo malim koncentracijama.

Kemijske metode

Peroksidni broj (Pbr)

Peroksidni broj je najbolji pokazatelj stupnja oksidacije ulja. Određuje se standardnom metodom (ISO 3960:1998). Peroksidnim brojem se dobiva uvid u sadržaj hidroperoksida, primarnih produkata autooksidacije ulja i masti.

Najčešće se koristi jodometrijska metoda koja se zasniva na titrimetrijskom određivanju količine joda kojeg iz kalij-jodida oslobađaju peroksidi. Oslobođeni jod se može odrediti volumetrijski s natrijevim tiosulfatom (Gunstone, 2004). Osim jodometrijske metode za određivanje peroksidnog broja može se koristiti i kolorimetrijska metoda koja se temelji na oksidaciji željeza (II) u željezo (III) i mjerenjem intenziteta nastalog obojenja.

Peroksidi se mogu kvantitativno odrediti na osnovi sposobnosti da iz KJ u ledenoj octenoj kiselini oslobađaju jod. Za biljna rafinirana ulja smatra se da su dobre kvalitete ako peroksidni broj ne prelazi 5 mmol O₂/kg dok je za hladno prešana i nerafinirana jestiva ulja dozvoljen peroksidni broj do 7 mmol O₂/kg. Peroksidni broj rafiniranih ulja na kraju procesa dezodorizacije treba biti 0 mmol O₂/kg kako bi se ulje moglo što duže čuvati i skladištiti (Gunstone, 2004).

Anisidinski broj (Abr)

Anisidinski broj biljnih ulja određuje se standardnom metodom (ISO 6885). Određivanje Abr temelji se na reakciji p- anisidina sa višim nezasićenim aldehydima (2,4-dienal i 2-enal) u kiselom mediju (octenoj kiselini), pri čemu nastaju Schiff-ove baze. Hidroperoksidi su vrlo nestabilni spojevi i brzo se razgrađuju. Njihovom razgradnjom se stvaraju slobodni hlapljivi aldehidi koji uzrokuju neugodan miris i okus, pa se tijekom dezodoracije uklanjaju iz ulja. Ulje dobre kvalitete trebalo bi imati anisidinski broj manji od 10 (Dimić i Turkulov, 2000). Anisidinski broj pokazuje količinu sekundarnih produkata oksidacije, a bazira se na reakciji viših nezasićenih aldehida sa p-anisidinom u kiselom mediju (Rade i sur., 2001 ; Dimić i Turkulov, 2000).

Tiobarbiturni broj (TB)

Tiobarbiturni broj temelji se na reakciji tiobarbiturne kiseline i malondialdehida koji se formirao tijekom oksidacijskog cijepanja višestruko nezasićenih masnih kiselina (Gunstone, 2004). Tijekom ovog procesa stvara se crvena boja, čiji se intenzitet očitava na 532 nm ili žuta boja čiji se intenzitet očitava na 450 nm. Na taj način se određuje tiobarbiturni broj.

Totox broj

Totox broj predstavlja oksidacijsku vrijednost ulja koja se izračunava iz vrijednosti peroksidnog broja i anisidinskog broja.

Totox broja (TB) izračunava se prema izrazu:

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

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

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

Fizikalne metode

U **tablici 9** prikazane su fizikalne metode za procjenjivanje stupnja oksidacije biljnih ulja.

Tablica 9. Fizikalne metode i ispitivani parametar za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000).

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

2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST BILJNIH ULJA

Održivost ili oksidacijska stabilnost biljnih ulja je vrijeme za koje se ulja mogu sačuvati od autooksidacije, važne za skladištenje ulja. Metode za određivanje održivosti ulja temelje se na namjerno izazvanoj ubrzanoj oksidaciji ulja utjecajem temperature i zraka. Kao održivost ulja uzima se vrijeme koje je potrebno da uzorak dostigne određenu vrijednost peroksidnog broja.

Metode za određivanje održivosti ulja i masti prikazane su u **tablici 10**.

Tablica 10. Analitičke metode za određivanje održivosti ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

Analitička metoda	Ispitivani parameter
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava (okus i miris)
AOM test (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 pri temperaturi od 60 °C ili 63 °C i pritom se prati porast peroksidnog broja ili senzorske promjene u određenim vremenskim razmacima.

Rezultati Oven testa prikazuju se kao:

- vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena držanja uzorka (u danima) pri temperaturi od 63 °C,
- broj dana za koji 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).

AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test

Swift test ili AOM test jedna je od najčešće korištenih metoda za procjenu oksidacijske stabilnosti ulja. Swift test se provodi tako što se uzorci ulja zagrijavaju na 98 °C i kroz njih prolazi struja zraka u Swift aparatu. Uzorci ulja se uzimaju u određenim vremenskim razmacima i određuje im se peroksidni broj. Održivost ulja se određuje do peroksidnog broja od 5 mmol O₂/kg jer je to granica pri kojoj je ulje još uvijek dobre kvalitete.

Rancimat test

Rancimat testom provodi se ubrzana oksidacija ulja kod točno definiranih uvijeta. Oksidacijska stabilnost ulja određuje se primjenom Rancimat uređaja u kojem dolazi do ubrzane oksidacije ulja pri povišenoj konstantnoj temperaturi uz konstantan dovod zraka. Hlapljivi spojevi koji nastaju oksidacijom ulja pri povišenoj temperaturi uvode se u deioniziranu vodu i onda se određuju konduktometrijski sa automatskim registriranjem vodljivosti u funkciji vremena. Mjeri se porast vodljivosti te se tako prati tijek oksidacije ulja. Indukcijski period koji se određuje na ovaj način, označava se kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka. Indukcijski period je početna faza autooksidacije ulja u kojoj je količina produkata tako mala da ne djeluje na organoleptička svojstva, niti na prehrambenu vrijednost ulja (Rade i sur., 2001).

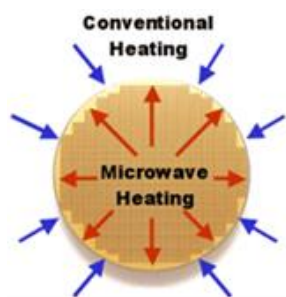
2.7. MIKROVALNO ZAGRIJAVANJE

Primjenjuje se kao alternativa klasičnom zagrijavanju, a temelji se na svojstvu tvari da apsorbira magnetsku energiju i pretvara je u toplinu. Količina generirane topline ovisi o brzini trenja. Mikrovalovi su vrsta elektromagnetskih valova frekvencije između 300 MHz i 30 GHz, valne duljine od 1mm do 1m, smješteni između radiofrekventnih valova i infracrvenog zračenja u elektromagnetskom spektru. Elektromagnetno zračenje sastoji se od spektra valova koji se mogu raščlaniti na pojedinačne spektre u zavisnosti od valne dužine i frekvencije. Prijenos topline ovisi o stupnju pobuđenosti molekula u mediju i frekvenciji polja kojem je taj medij izložen. Dielektrično zagrijavanje jest pojam koji se rabi kada se primjenjuju relativno male frekvencije na materijal smješten između dviju elektroda kroz koje prolazi električna struja (Lovrić, 2003).

Pri obradi mikrovalovima važnu ulogu igraju dielektrična svojstva materijala, a to su *relativna dielektrična konstanta* i *relativni gubitak dielektričnosti* (Lovrić, 2003). Relativna dielektrična konstanta je sposobnost materijala da zadržava (pohranjuje) energiju, a relativni gubitak dielektričnosti je sposobnost materijala da troši, tj. gubi energiju. Mikrovalovi se apsorbiraju od strane dielektričnog materijala, pri čemu dio svoje kinetičke energije predaju materijalu. Energija se pretvara u toplinu i materijal se zagrijava.

Ta svojstva imaju materijali koji sadrže elementarne električne dipole (molekule) koje izložene djelovanju elektromagnetskog polja polariziraju (Lovrić, 2003). Voda, ulje i masnoća apsorbiraju mikrovalove. Oni daju energiju molekulama u ovim tvarima, uzrokujući trenje, koje proizvodi toplinu. Biljna ulja imaju mnogo manji *faktor gubitka dielektričnosti* nego voda, upola manju specifičnu toplinu nego voda i proizvod bogat uljem zahtijevati će mnogo slabije dovođenje topline za zagrijavanje.

Velika je razlika između konvencionalnih metoda zagrijavanja kao što su konvekcija, kondukcija, radijacija i mikrovalnog zagrijavanja. Zagrijavanje mikrovalovima je volumetrijsko, gdje elektromagnetsko polje zagrijava cijeli materijal istodobno.



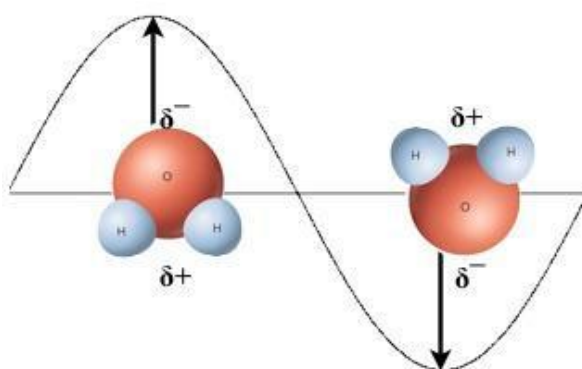
Slika 10. Slikoviti prikaz razlike konvencionalnih metoda zagrijavanja u odnosu na mikrovalno zagrijavanje.

Prednosti mikrovalnog zagrijavanja:

1. Veća brzina sušenja,
2. Razmjena topline je mnogo brža i ujednačenija
3. Jednoliko zagrijavanje materijala,
4. Djelotvorna ušteda energije
5. Bolja i brža kontrola zagrijavanja,
6. Selektivno zagrijavanje (elektromagnetsko polje reagira s vlagom, a ne s materijalom, pa se direktno zagrijava i uklanja samo vlaga, dok se nosač i materijal zagrijavaju primarno kondukcijom),
7. Može se poboljšati kvaliteta produkta,
8. Rezultira željenim kemijskim i fizikalnim učincima.

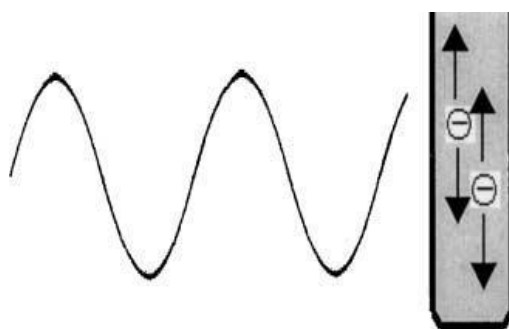
Mehanizmi djelovanja mikrovalova:

- 1) **ROTACIJA DIPOLA** predstavlja reorijentaciju dipolnih molekula s brzo promjenjivim električnim poljem što dovodi do njihove vibracije i oslobađanja topline uslijed trenja.



Slika 11. Rotacija dipola

- 2) **IONSKA VODLJIVOST** može se opisati kao kretanje iona pod utjecajem izmjeničnog električnog polja pri čemu okolna otopina pruža otpor kretanju što rezultira trenjem, odnosno dolazi do zagrijavanja otopine.



Slika 12. Ionska vodljivost

2.7.1. Oksidacijska promjena u biljnim uljima tijekom mikrovalnog zagrijavanja

Jestiva biljna ulja s visokim udjelom nezasićenih masnih kiselina, a naročito s polinezasićenim masnim kiselinama izrazito su osjetljiva na oksidaciju. Upravo ta oksidacija lipida je prepoznata kao jedan od glavnih problema vezanih za jestiva ulja jer uzrokuje važnu promjenu kemijskih, senzorskih i nutritivnih svojstava. Tijekom mikrovalnog zagrijavanja u biljnim uljima nastaju različite kemijske promjene. Osim toga, tijekom izlaganja ulja mikrovalovima u većoj količini nastaju slobodni radikali, a pri visokim temperaturama moguća je i izomerizacija te formiranje trans izomera (Albi i sur. 1997).

Mikrovalovi mogu prodrijeti u dubinu materijala i dolazi do njegovog zagrijavanja, kako unutar tako i na površini (Sumnu 2011).

Djelovanjem mikrovalova na biljno ulje smanjena je oksidacijska stabilnost ulja.

Razni istraživači ispitivali su učinak zagrijavanja mikrovalovima na porast udjela slobodnih masnih kiselina u biljnom ulju i većina rezultata pokazuju da dolazi do blagog porasta udjela slobodnih masnih kiselina u odnosu na konvencionalne metode zagrijavanja. Također i niz provedenih istraživanja različitih autora ukazuju da se tijekom mikrovalnog zagrijavanja vrijednost peroksidnog broja znatno povećava (Oomah i sur., 1998).

3. Eksperimentalni dio

3.1. ZADATAK

Zadatak istraživanja ovog rada je ispitati utjecaj mikrovalnog zagrijavanja na oksidacijsku stabilnost kikirikijevog ulja, suncokretovog ulja, ulja kukuruznih klica, repičinog ulja i lanenog ulja.

Osim ispitivanja oksidacijske stabilnosti ili održivosti korištenih biljnih ulja praćen je i utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa ekstrakta zelenog čaja, ekstrakta ružmarina (Oxy'Less® Clear, Oxy'Less® CS) i sintetskog antioksidansa oktil galata na produženje oksidacijske stabilnosti ispitivanih ulja.

Mikrovalnim zagrijavanjem, kod snage 450 W, provedeno je praćenje promjene oksidacijske stabilnosti navedenih biljnih ulja sa i bez dodanog antioksidansa.

Prije ispitivanja su određeni parametri kvalitete ulja (slobodne masne kiseline, peroksidni broj) primjenom standardnih metoda.

U ispitivanju je korištena mikrovalna pećnica firme Samsung, model MW 73E.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

3.2.1.1. Jestiva biljna ulja

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti koristila su se rafinirana biljna ulja: kikirikijevo ulje, suncokretovo ulje- linolni tip, repičino, ulje kukuruzne klice i hladno prešano laneno ulje. Ispitivana ulja nabavljena su u trgovini s zadovoljavajućim datumom roka valjanosti.

Kikirikijevo ulje

Jestivo rafinirano ulje kikirikija proizvedeno je u Italiji za Salov spa, Via Montramito 1600, Massarosa (Lu), Italija, sa sljedećom deklaracijom prikazanoj u **tablici 11.**

Tablica 11. Deklaracija Despar jestivog ulja jezgre arašida (kikirikija)

<i>Sastav/100 g proizvoda</i>	
<i>Energetska vrijednost</i>	3382 kJ
<i>Masti</i>	91,4 g
<i>Zasićene masne kiseline</i>	13,8 g
<i>Jednostruko zasićene masne kiseline</i>	48,9 g
<i>Višestruko zasićene masne kiseline</i>	28,7 g
<i>Kolesterol</i>	0,0 g

Suncokretovo ulje

Jestivo rafinirano suncokretovo ulje (linolni tip) proizvedeno u IPK Tvornici ulja Čepin d.o.o. sa deklaracijom prikazanom u **tablici 12.**

Tablica 12. Deklaracija jestivog suncokretovog ulja

<i>Sastav/100 g proizvoda</i>	
<i>Energetska vrijednost</i>	3700 kJ
<i>Masti</i>	100 g
<i>Vitamin E</i>	40 – 50 mg

Ulje kukuruznih klica

Ulje kukuruznih klica dobiveno je rafinacijom sirovog ulja. Zemlja porijekla je Italija. Ulje kukuruznih klica proizvodi Salov Spa, Via Montramito 1600, Massarosa (Lu), Italija.

Tablica 13. Deklaracija ulja kukuruznih klica

<i>Hranjive vrijednost</i>	<i>100 g proizvoda</i>
<i>Energetska vrijednost</i>	3393 kJ
<i>Masti</i>	91,7 g
<i>Nezasićene masne kiseline</i>	13,9 g
<i>Jednostruko nezasićene masne kiseline</i>	29,6 g
<i>Višestruko nezasićene masne kiseline</i>	48,2 g
<i>Kolesterol</i>	0,0 mg

Repičino ulje

Jestivo rafinirano repičino ulje proizvedeno je u Njemačkoj. Ulje proizvodi firma Vita D'or za trgovačku kuću Lidl.

Tablica 14. Deklaracije repičinog ulja

Hranjive vrijednosti	100 ml
Energetska vrijednost	3404 kJ
Masti	92 g
Zasićene masne kiseline	7,0 g
Mononezasićene masne kiseline	57 g
Polinezasićene masne kiseline	28 g
Linolenska kiselina (omega 3)	9,0 g
Linolna kiselina (omega 6)	19 g
Vitamin E	35 mg (350%)*

Laneno ulje

Hladno prešano laneno ulje, eko proizvod, proizvedeno je i punjeno u Italiji za firmu Sonital d.o.o.. Uvoznik za RH je firma Biomodus d.o.o.. Prilikom izlaganja mikrovalovima laneno ulje je imalo najintenzivniji miris.

Tablica 15. Deklaracija lanenog ulja

<i>Sastav/100 g proizvoda</i>	
<i>Energetska vrijednost</i>	3700 kJ
<i>Masti</i>	100 g
<i>Zasićene masne kiseline</i>	12,0 g
<i>Jednostruko nezasićene masne kiseline</i>	28,0 g
<i>Višestruko nezasićene masne kiseline</i>	60 g
<i>Linolenska masna kiselina</i>	60 g

3.2.1.2. Antioksidansi

Ispitivanje utjecaja dodatka antioksidanasa na održivost ili oksidacijsku stabilnost korištenih biljnih ulja provedeno je primjenom prirodnih antioksidanasa ekstrakta ružmarina (Oxy'Less® Clear, Oxy'Less® CS) i ekstrakta zelenog čaja u udjelu 0,1 % i primjenom sintetskog antioksidansa oktil galata u udjelu 0,01 %.

U **tablici 16.** prikazani su udjeli dodanih antioksidanasa u ispitivana biljna ulja.

Oxy'Less® CS je ekstrakt listova ružmarina, botaničkog imena *Romanirus officinalis L.* Proizveden je u firmi Naturex, Francuska. Sastoji se od prirodnog ekstrakta. Specifikacija ovog ekstrakta ružmarina: udio karnosolne kiseline 18-22%, zaštitini faktor (PF) je >12.

Oxy'Less® Clear je ekstrakt listova ružmarina, botaničkog imena *Romanirus officinalis L.* Specifikacija ovog ekstrakta ružmarina: udio karnosolne kiseline 4-5%, zaštitini faktor (PF) je > 4,5, proizvodi ga firma Naturex, Francuska.

Ekstrakt zelenog čaja je suhi ekstrakt u praškastoj formulaciji. Posjeduje jaka antioksidacijska svojstva. Proizvođač Naturex, Francuska.

Oktil galat je sintetski antioksidans u praškastoj formulaciji. Proizvođač firma Fluka.

Tablica 16. Udjeli dodanih antioksidanasa u ispitivana biljna ulja

<i>Ulje</i>	<i>Antioksidansi</i>	<i>Udio dodanog antioksidansa (%)</i>
<i>Kikirikijevo ulje</i>	Oktil galat	0,01
	Oxy'Less® CS	0,1
	Oxy'Less® Clear	0,1
	Ekstrakt zelenog čaja	0,1
<i>Suncokretovo ulje</i>	Oktil galat	0,01
	Oxy'Less® CS	0,1
	Oxy'Less® Clear	0,1
	Ekstrakt zelenog čaja	0,1
<i>Repičino ulje</i>	Oktil galat	0,01
	Oxy'Less® CS	0,1
	Oxy'Less® Clear	0,1
	Ekstrakt zelenog čaja	0,1
<i>Ulje kukuruzne klice</i>	Oktil galat	0,01
	Oxy'Less® CS	0,1
	Oxy'Less® Clear	0,1
	Ekstrakt zelenog čaja	0,1
<i>Laneno ulje</i>	Oktil galat	0,01
	Oxy'Less® CS	0,1
	Oxy'Less® Clear	0,1
	Ekstrakt zelenog čaja	0,1

3.2.2. Metode

3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina

Kiselost biljnih ulja nastaje kao rezultat hidrolize triacilglicerola u prisustvu vode i lipolitičkih enzima, a izražena je kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK). Količina slobodnih masnih kiselina u ispitivanim uljima određena je standardnom metodom (ISO 660: 1996) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$.

Rezultat se izražava kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) izračunat kao oleinska kiselina prema jednadžbi:

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

V = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL)

c = koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$

M = molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$

m = masa uzorka ulja za ispitivanje (g)

Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj (Pbr) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Određivanje peroksidnog broja je jedna od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije ulja (hidroperoksidi, peroksidi). Peroksidni broj ispitivanih biljnih ulja određen je standardnom metodom (ISO 3960:1998).

Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O₂/kg). Vrijednost peroksidnog broja (Pbr) izračunava se prema jednadžbi:

$$\text{Pbr} = (V_1 - V_0) \cdot 5 / m \text{ (mmol O}_2\text{ /kg)}$$

V₁ = volumen otopine natrij-tiosulfata, c (Na₂S₂O₃) = 0,01 mol/L utrošen za titraciju uzorka ulja (mL)

V₀ = volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m = masa uzorka ulja (g)

3.2.2.2. Priprema uzoraka za određivanje oksidacijske stabilnosti

U čašicu se izvaže po 30 g ispitivanog ulja koje se tada zagrijava na magnetskoj miješalici dok se ne postigne temperatura 70 °C. Nakon postignute temperature u ulje se dodaje određena količina pojedinog antioksidansa (računato na masu ulja). Ulje sa zadanom koncentracijom antioksidansa se nastavlja zagrijavati na magnetskoj miješalici 30 minuta na 70 do 80 °C uz neprestano miješanje. Nakon toga pripremljeni uzorci se presipaju u Petrijeve zdjelice, te stavljaju u mikrovalnu pećnicu kod određene snage (450 W) u određenom vremenu trajanja tretiranja. Kada se izvade uzorci iz mikrovalne pećnice izmjeri se temperatura biljnog ulja, uzorkuje se po 1 g uzorka ulja u Erlenmayerove tikvice od 100 ml za određivanje vrijednosti Pbr. Nakon toga se uzorci vraćaju u mikrovalnu pećnicu ponovo na tretiranje mikrovalovima te se uzorkuje dalje u određenom vremenu.

3.2.2.3. Mikrovalno zagrijavanje biljnih ulja

Poznavanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja važno je kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izraženog oksidacijskog kvarenja, bez bitnih promjena njegove kvalitete.

Prethodno pripremljeni uzorci ispitivanih biljnih ulja sa i bez dodanog pojedinog antioksidansa stavljaju se u petrijeve zdjelice na ispitivanje utjecaja mikrovalnog zagrijavanja na održivost ulja.

Uzorci biljnih ulja sa i bez dodanog pojedinog antioksidansa zagrijavaju se u mikrovalnoj pećnici kod konstantne snage 450W rada uređaja. Oksidacijska stabilnost ispitivanih biljnih ulja prikazuje se kao vrijednost peroksidnog broja tijekom 25 minuta tretiranja mikrovalnim zagrijavanjem, praćena svakih 5 minuta.

4. Rezultati

Tablica 17. Početne kemijske karakteristike biljnih ulja

Vrsta ulja	SMK (% oleinske kiseline)	Pbr (mmol O ₂ /kg)
Kikirikijevo ulje(rafinirano)	0,14	1,22
Suncokretovo ulje (rafinirano)	0,11	0,71
Repičino ulje (rafinirano)	0,09	0,74
Ulje kukuruzne klice (rafinirano)	0,42	0,77
Laneno ulje (hladno prešano)	2,37	0,25

SMK- slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline

Pbr- peroksidni broj, mmol O₂/kg ulja

Tablica 18. Utjecaj dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450 W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost kikirikijevog ulja.

KIKIRIKIJEVO ULJE							
UZORCI		Vrijeme tretiranja (min)					
		0	5	10	15	20	25
	T (°C)		118°C	143°C	150°C	152°C	173°C
Bez antioksidansa	Pbr (mmol O ₂ /kg)	1,22	1,68	2,43	3,84	5,89	14,97
Oktil galat (0,01%)		1,22	1,43	1,95	2,88	3,25	11,85
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® CS) (0,1%)		1,22	1,44	1,63	2,23	2,28	3,54
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® Clear) (0,1%)		1,22	1,44	1,72	2,70	3,81	10,48
Ekstrakt zelenog čaja (0,1%)		1,22	1,43	1,75	1,90	2,28	9,15

Tablica 19. Utjecaj dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450 W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost suncokretovog ulja.

SUNCOKRETOVO ULJE							
UZORCI		Vrijeme tretiranja (min)					
		0	5	10	15	20	25
	T (°C)		112°C	138°	156°	157°	151°
Bez antioksidansa	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0,71	0,99	2,67	10,46	15,4	24,19
Oktil galat (0,01%)		0,71	0,66	1,19	4,62	11,14	18,02
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® CS) (0,1%)		0,71	0,43	0,75	2,52	6,55	11,85
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® Clear) (0,1%)		0,71	0,49	1,23	5,89	12,17	18,84
Ekstrakt zelenog čaja (0,1%)		0,71	0,48	1,33	4,53	9,85	16,86

Tablica 20. Utjecaj dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450 W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost repičinog ulja.

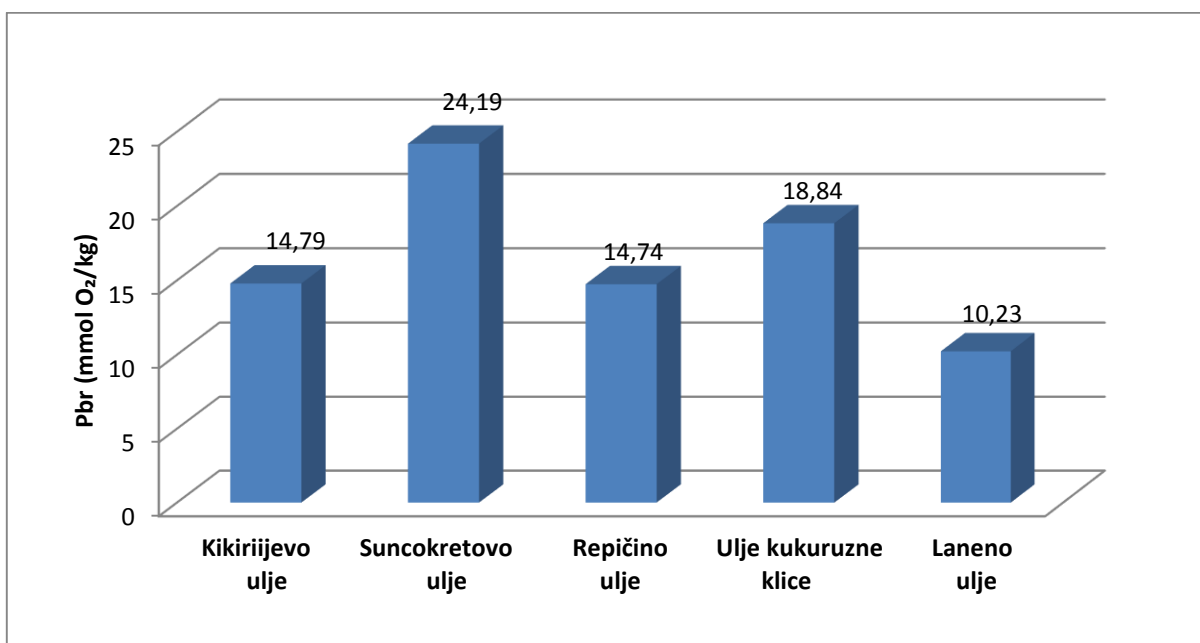
REPIČINO ULJE							
UZORCI		Vrijeme tretiranja (min)					
		0	5	10	15	20	25
	T (°C)		110°C	142°C	152°C	155°C	160°C
Bez antioksidansa	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0,74	1,25	1,37	3,85	8,86	14,74
Oktil galat (0,01%)		0,74	1,20	1,32	1,82	3,74	6,87
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® CS) (0,1%)		0,74	0,71	1,30	2,60	4,28	6,43
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® Clear) (0,1%)		0,74	1,13	1,18	3,28	7,12	12,5
Ekstrakt zelenog čaja (0,1%)		0,74	0,88	1,22	1,60	4,05	7,68

Tablica 21. Utjecaj dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450 W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost ulja kukuruzne klice.

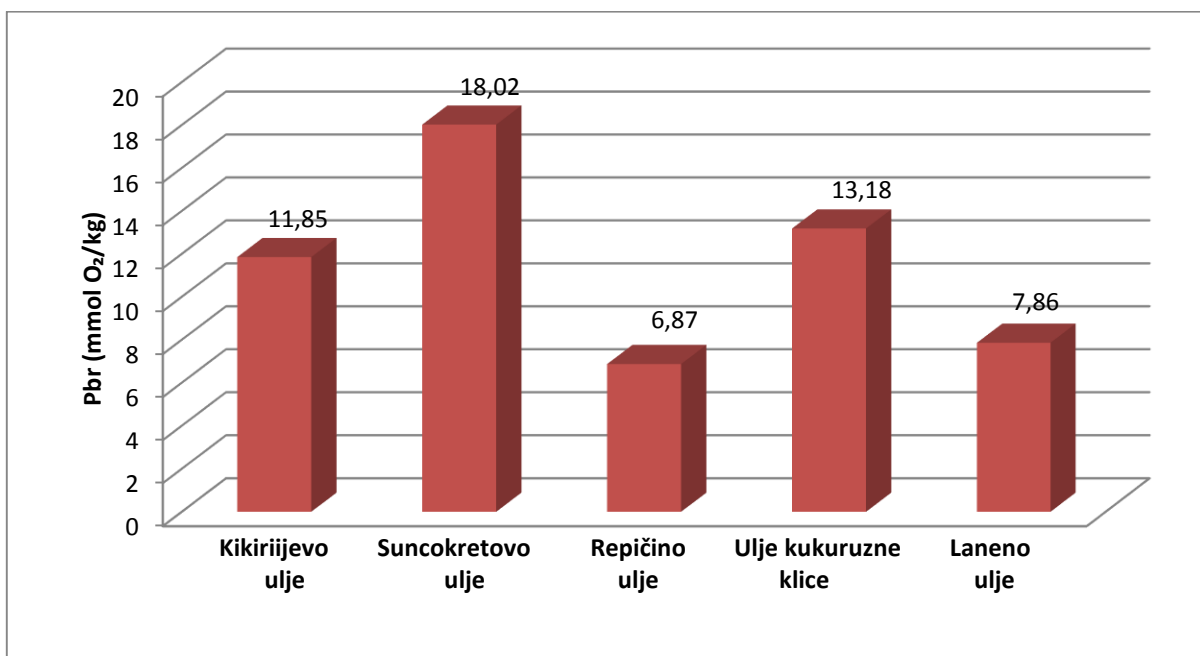
ULJE KUKURUZNE KLICE							
UZORCI		Vrijeme tretiranja (min)					
		0	5	10	15	20	25
	T (°C)		119°C	144°C	144°C	156°C	155°C
Bez antioksidansa	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0,77	1,00	1,34	4,89	10,64	18,84
Oktil galat (0,01%)		0,77	0,74	0,93	2,07	6,25	13,18
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® CS) (0,1%)		0,77	0,63	1,03	2,10	4,76	6,66
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® Clear) (0,1%)		0,77	0,80	1,17	2,26	6,29	13,94
Ekstrakt zelenog čaja (0,1%)		0,77	0,65	1,13	2,15	5,11	11,31

Tablica 22. Utjecaj dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450 W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost lanenog ulja.

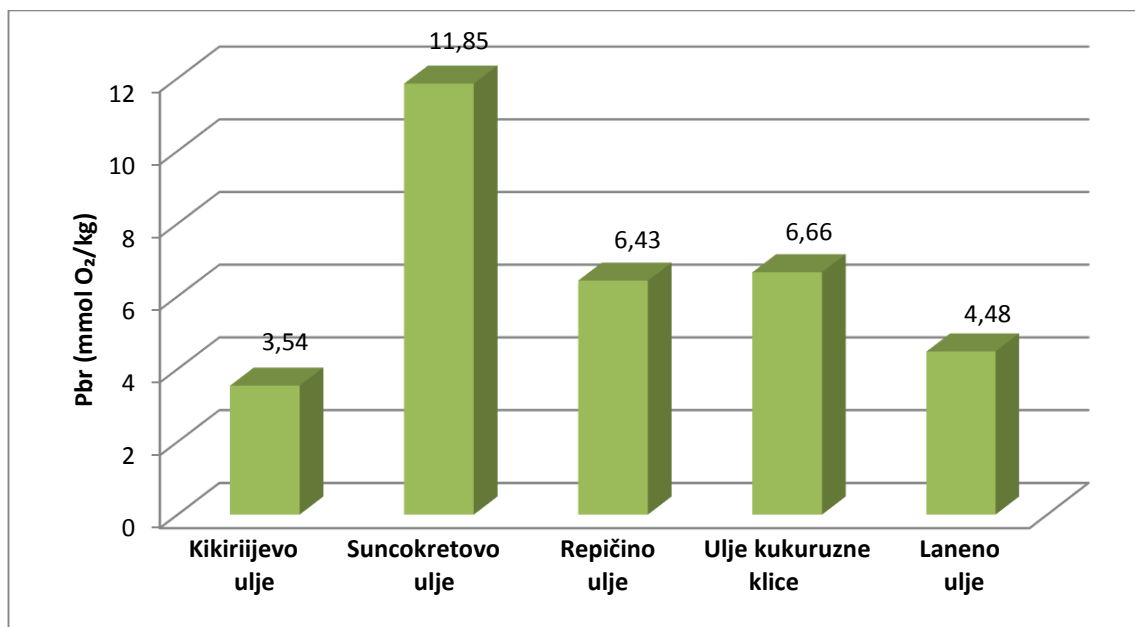
LANENO ULJE							
UZORCI		Vrijeme tretiranja (min)					
		0	5	10	15	20	25
	T (°C)		113°C	141°C	142°C	145°C	161°C
Bez antioksidansa	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0,25	1	2,93	5,3	7,82	10,23
Oktil galat (0,01%)		0,25	0,42	1,42	2,99	4,76	7,86
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® CS) (0,1%)		0,25	0,48	1,16	1,81	2,65	4,48
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® Clear) (0,1%)		0,25	0,70	1,67	3,63	6,25	8,24
Ekstrakt zelenog čaja (0,1%)		0,25	0,65	2,01	4,73	7,56	9,57



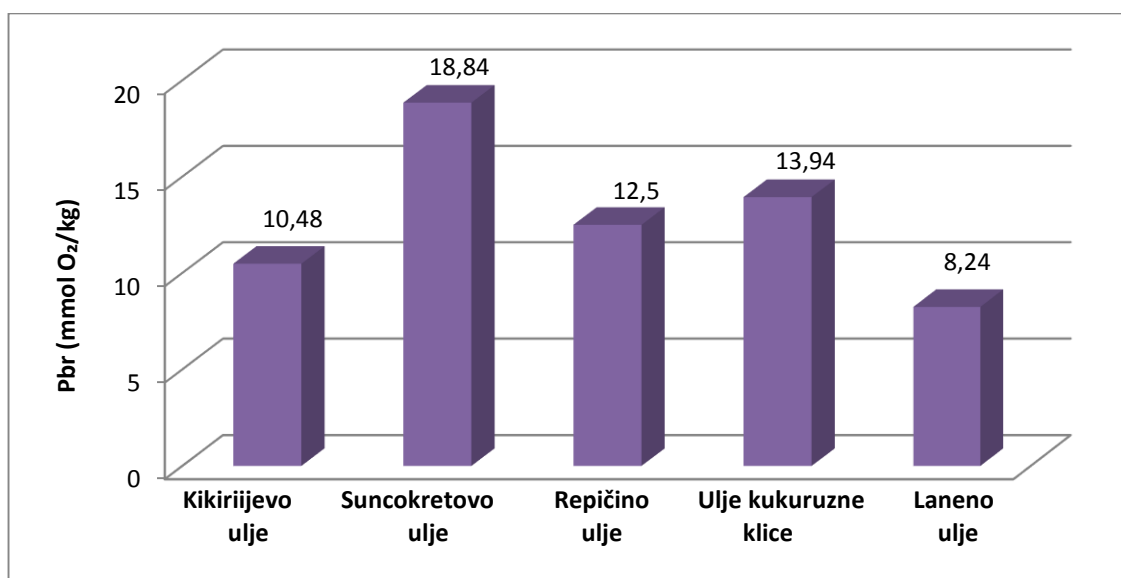
Slika 13. Oksidacijska stabilnost ulja bez dodanog antioksidansa ispitivana mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta tretiranja.



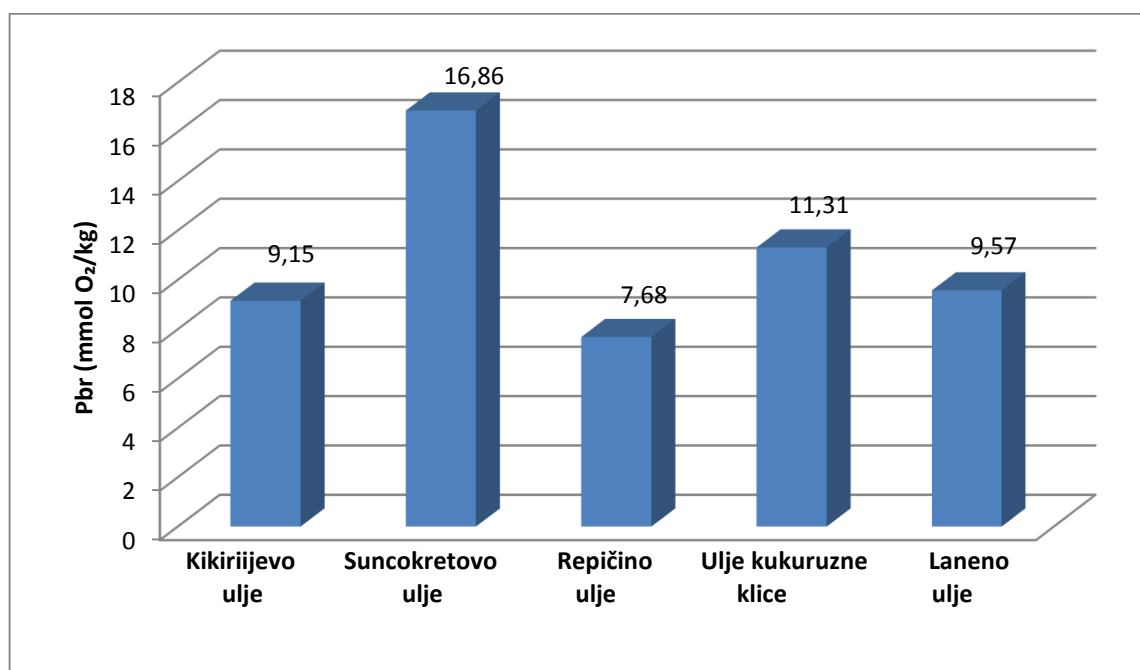
Slika 14. Oksidacijska stabilnost ulja uz dodatak sintetskog antioksidansa oktil galata (0,01%) ispitivana mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta tretiranja.



Slika 15. Oksidacijska stabilnost ulja uz dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%) ispitivana mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta tretiranja.



Slika 16. Oksidacijska stabilnost ulja uz dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) ispitivana mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta tretiranja.



Slika 17. Oksidacijska stabilnost ulja uz dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta zelenog čaja (0,1%) ispitivana mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta tretiranja.

5. Rasprava

Početne kemijske karakteristike (parametri kvalitete SMK i Pbr) ispitivanih biljnih ulja prikazane su u **Tablici 17**. Izračunate vrijednosti SMK i Pbr pokazuju da su korištena biljna ulja dobre kvalitete te su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/2012).

Rezultati ispitivanja utjecaja mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidanasa (prirodnih i sintetskih) na oksidacijsku stabilnost ili održivost korištenih biljnih ulja prikazani su u **Tablicama 18-22** te na **Slikama 13-17**.

U **Tablici 18** prikazani su rezultati utjecaja dodatka antioksidansa oktil galata (0,01%), ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%), ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%) te mikrovalnog zagrijavanja, kod snage 450W, tijekom 25 minuta na oksidacijsku stabilnost ili održivost kikirikijevog ulja. Rezultati održivosti kikirikijevog ulja, s i bez dodanog antioksidansa, prikazani peroksidnim brojem (Pbr) pokazuju da se porastom vremena mikrovalnog zagrijavanja (od 5 do 25 minuta) povećava peroksidni broj kod svih uzoraka. Ovo ulje bez dodanog antioksidansa kod mikrovalnog zagrijavanja nakon 25 minuta ima vrijednost Pbr 14,97 (mmol O₂/kg). Zapaža se da kikirikijevo ulje nakon 20 minuta tretiranja mikrovalovima, kod snage 450 W, ima Pbr 5,89 (mmol O₂/kg), što znači da je još u granicama dozvoljene vrijednosti prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/2012). Znatno oksidacijsko kvarenje ovog ulja događa se daljnjim zagrijavanjem te je nakon 25 minuta tretiranja velika vrijednost Pbr. Dodatkom sintetskog antioksidansa oktil galata (0,01%) u ulje kikirikija malo je usporeno oksidacijsko kvarenje te je nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja dobiven Pbr 11,85 (mmol O₂/kg). Veći porast stabilnosti tj. održivosti ovog ulja postignut je dodatkom prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%) gdje je nakon 25 minuta tretiranja Pbr iznosio 10,48 (mmol O₂/kg) i 9,15 (mmol O₂/kg). Značajna stabilizacija ulja tj. otpornost ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju ostvarena je dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS pri čemu je Pbr 3,54 (mmol O₂/kg).

Utjecaj dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost suncokretovog ulja prikazana je u **Tablici 19**. Suncokretovo ulje bez dodatka antioksidansa nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja postiže veliku vrijednost Pbr 24,19 (mmol O₂/kg). Dodatkom oktil galata (0,01%) kao i ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) u suncokretovo ulje malo se poboljšala stabilnost ovog ulja. Dobivene vrijednosti Pbr su 18,02 (mmol O₂/kg) i 18,84 (mmol O₂/kg) nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima. Značajan porast otpornosti ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju ostvaren je dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%) pri čemu je Pbr 11,85 (mmol O₂/kg).

U **Tablici 20** prikazani su rezultati utjecaja dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost repičinog ulja. Nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja čisto repičino ulje (bez dodanog antioksidansa) ima vrijednost Pbr 14,74 (mmol O₂/kg). Primjena ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) kod ovog ulja se pokazala manje učinkovita u zaštiti od oksidacijskog kvarenja (Pbr je 12,50 mmol O₂/kg) u odnosu na dodatak drugih ispitivanih antioksidanasa. Značajna stabilnost ovog ulja dobivena je dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%) gdje je Pbr 6,43 (mmol O₂/kg) kao i dodatkom sintetskog antioksidansa oktil galata (0,01%) gdje je Pbr 6,87 (mmol O₂/kg) nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja. Kod ovog ispitivanja zapaža se da ekstrakt ružmarina Oxy'Less® CS i oktil galat toliko štite repičino ulje od oksidacijskog kvarenja da je i nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima, kod snage 450W, vrijednost Pbr ispod maksimalno dopuštene prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima. Veća učinkovitost zaštite ovog ulja od oksidacije postiže se dodatkom ekstrakta zelenog čaja (0,1%) u odnosu na ekstrakt ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%).

Utjecaj dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja tijekom 25 minuta, kod snage 450W, na oksidacijsku stabilnost ili održivost ulja kukuruzne klice prikazan je u **Tablici 21**. Mikrovalnim zagrijavanjem ovog ulja nakon 25 minuta dobivena je vrijednost Pbr 18,84 (mmol O₂/kg). Dodatkom oktil galata kao i ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear malo se popravila stabilnost ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju. Još veća učinkovitost zaštite ulja ostvarena je dodatkom ekstrakta zelenog čaja pri čemu je niži Pbr 11,31 (mmol O₂/kg). I kod ulja kukuruznih klica zapažen je značajan utjecaj dodatka ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS na učinkovitost zaštite ulja tj. porast održivosti ovog ulja (Pbr je 6,66 mmol O₂/kg).

U **Tablici 22** vidljiv je rezultat ispitivanja utjecaja dodatka antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja, kod snage 450W, na stabilnost ili održivost hladno prešanog lanenog ulja. Čisti uzorak lanenog ulja ima nisku vrijednost Pbr 0,25 (mmol O₂/kg) te se mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta postiže Pbr 10,23 (mmol O₂/kg). Ispitivanje promjene održivosti ili stabilnosti lanenog ulja dodatkom korištenih antioksidanasa pokazuje da primjena ekstrakta zelenog čaja (0,1%) neznatno stabilizira ovo ulje, Pbr je 9,57 (mmol O₂/kg) nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima. Dobra stabilizacija ovog ulja ostvarena je dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) i oktil galata (0,01%) pri čemu je Pbr 8,24 i 7,86 (mmol O₂/kg) nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima. Značajna zaštita lanenog ulja od oksidacijskog kvarenja postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%) pri čemu je dobivena vrijednost Pbr nakon 25 minuta tretiranja 4,48 (mmol O₂/kg). Ova vrijednost je i nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja lanenog ulja znatno ispod maksimalne dopuštene prema Pravilniku o jestivim uljima i matima (maksimalno 7 mmol O₂/kg).

Na **Slikama 13-17** prikazana je oksidacijska stabilnost (održivost) ispitivanih biljnih ulja sa i bez dodatka pojedinog prirodnog i sintetskog antioksidansa tijekom mikrovalnog zagrijavanja nakon 25 minuta tretiranja.

Na **Slici 13** je vidljivo da kod čistih ispitivanih biljnih ulja (bez dodanog antioksidansa) veću stabilnost ili održivost pokazuje hladno prešano laneno ulje (niži Pbr).

Dodatak sintetskog antioksidansa oktil galata (0,01%) u ispitivana ulja pokazuje da je veća učinkovitost zaštite od oksidacije postignuta kod repičinog ulja, niži Pbr nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima (**Slika 14**).

Na **Slici 15** vidljivo je da prirodni antioksidans Oxy'Less® CS (0,1%) učinkovitije štiti kikirikijevo ulje od oksidacijskog kvarenja u odnosu na druga ispitivana ulja.

Ekstrakt ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) učinkovitije štiti laneno ulje u odnosu na zaštitu od oksidacije druga ispitivana ulja (**Slika 16**).

Na **Slici 17** vidljivo je da ekstrakt zelenog čaja uspješnije štiti repičino ulje od oksidacijskog kvarenja izazvanog mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta (niži je Pbr).

6. Zaključci

Na osnovi rezultata istraživanja utjecaja mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidansa na promjenu održivosti ili oksidacijske stabilnosti ispitivanih biljnih ulja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- 1) Ispitivana biljna ulja su dobre kvalitete, osnovni parametri kvalitete (SMK i Pbr) su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.
- 2) Porastom vremena mikrovalnog zagrijavanja, kod snage 450W, kod ispitivanih biljnih ulja dolazi do porasta vrijednosti peroksidnog broja, što rezultira smanjenjem održivosti ulja.
- 3) Primjenjivani prirodni i sintetski antioksidansi pridonose većoj stabilnosti (održivosti) ispitivanih biljnih ulja.
- 4) Dodatak ekstrakta ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%) značajno povećava stabilnost ili održivost ispitivanih biljnih ulja u odnosu na dodatak ekstrakta zelenog čaja, Oxy'Less® Clear i oktil galata.
- 5) Od ispitivanih biljnih ulja (bez dodatka antioksidansa) laneno ulje pokazuje veću stabilnost, niži Pbr nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja.
- 6) Oktil galat (0,01%) dodan u ispitivana ulja pokazuje veću zaštitu kod repičinog ulja, niži Pbr nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima.
- 7) Ekstrakt ružmarina Oxy'Less® CS (0,1%) dodan u ispitivana ulja pokazuje veću zaštitu od oksidacije kod kikirikijevog ulja, niži Pbr nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima.
- 8) Ekstrakt ružmarina Oxy'Less® Clear (0,1%) dodan u ispitivana ulja pruža veću zaštitu lanenom ulju, niži Pbr nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima.
- 9) Ekstrkt zelenog čaja (0,1%) dodan u ispitivana biljna ulja ima učinkovitiju zaštitu od oksidacije kod repičinog ulja, niži Pbr nakon 25 minuta tretiranja mikrovalovima.

7. Literatura

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

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

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

Bandoniene, D., Pukalskas, A., Venskutonis, P., P.R. and 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.

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

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

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

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

Dimić, E. Kontrola kvaliteta hladno presovanih ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.

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

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

Gazzani G, Vagnarell P, Cuzzoni MT, Mazza P: Mutagenic activity of the Maillard reaction products of ribose with different amino acids. *Journal of Food Science* 52 (3): 756-760, 1987
Gunstone, FD.,: The Chemistry of Oils and Fats. Blackwell Publishing, UK, 2004.

Gordon MH: The development of oxidative rancidity in foods. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.). Woodhead Publishing Ltd, 6-21, 2001.

Hraš, 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.

<http://e-brojevi.udd.hr/310.htm> [25.03.2013]

http://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid [25.03.2013]

http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Fat_triglyceride_shorthand_formula.PNG [25.03.2013]

<http://sh.wikipedia.org/wiki/Kikiriki> [25.03.2013]

http://sr.wikipedia.org/wiki/Elaidinska_kiselina [25.03.2013]

<http://www.sunfood.ba/hranaizdravlje?page=1> [25.03.2013]

Novak, J.S., Sapers, G.M., and Juneja, V.K., *Microbial Safety of Minimally Processed Foods*, CRC Press, 2002.

Karlović, Đ., Andrić, N. *Kontrola kvalitete semena uljarica*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd, 1996.

Kiatsrichart, S., Brewer, M.S., Cadwallader, K.R., Artz, W.E. Pan-frying stability of NuSun oil, a mid-oleic sunflower oil. *J.Am. Oil Chem. Soc.*, 80, 2003.

Koprivnjak, O. *Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola*, Poreč 2006.

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

Madhavi, D.L. *Food Antioxidants: Technological, Toxicological, and Health Perspectives Food Science and Technology*, CRC Press, 1996.

Mandić, M.L. *Znanost o prehrani*. Osijek, 47-48, 2003.

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

Marjanović-Jeromela, A., Marinković, R., Vasić, D.M., Škorić, D. Sadržaj ulja u semenu uljane repice, *Brassica napus* L. u: 43. *Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica*, Budva, Zbornik radova, str. 117-122, 2002.

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

Matthaus, B.W. Determination of the Oxidative Stability of Vegetable Oils by Rancimat and Conductivity and Chemiluminescence Measurements. *Journal of the American Oil Chemists Society* 73 (8): 1039-1043, 1996.

Merrill, L.I., Pike, O.A., Ogden, L.V. Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society* 85: 771-776, 2008.

McMurry, J. *Organic Chemistry*, Seventh Edition. Cornell University, 2008.

Nenadis, N., Moutafidou, A., Gerasopoulos, D., Tsimidou, M.Z. Quality characteristic of olive leaf-olive oil preparations. *European Journal of Lipid Science and Technology* 112 (12): 1337-1344, 2010.

Neđeral Nakić S., Rade D., Škevin D., Štrucelj D., Mokrovčak Ž., Bartolić M. Chemical characteristic of oils from naked and husk seeds of *Cucurbita pepo* L. *European Journal Lipid Science and Technology* 108, 936-943, 2006.

Nicoli MC, Anese M, Parpinel MT, Franceschi S, Lerici CR: Loss and/or formation of antioxidants during food processing and storage. *Cancer Letters* 114: 71-74, 1997.

NN 041/12. Ministarstvo poljoprivrede. Pravilnik o jestivim uljima i mastima.

Nyam K. L., Tan C. P., Lai O. M., Long K., Che Man Y. B. Physicochemical properties and biactive compounds of selected seed oils. *Food Science and Technology*, 42, 1396-1403, 2009.

O'Brien R.D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 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, 4017-4021, 1998.

Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J. Tehnologija ulja i masti. Novi Sad, 1980.

Pan, Y., Zhang, X., Wang, H., Liang, Y., Zhu, J., Li, H., Zhang, Z., Wu, Q. Antioxidant potential of ethanolic extract of *Polygonum cuspidatum* and application in peanut oil. *Food Chemistry* 105,: 1518-1524, 2007.

Pokorny, J.: Natural antioxidant functionality during food processing. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 331-354, 2001.

Rac, M. Ulja i masti. Beograd, 1964.

Rade, D., Morkovčak, Z., Štrucelj, D. Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida. Zagreb, 2001.

Shahidi, F., Zhong, Y. Antioxidants: Regulatory status. In F.Shahidi: *Bailey's Industrial Oil and Fats Products*. Newfoundland, Canada, 2005.

Shi H, Noguchi N, Niki E: Introducing naturale antioxidants. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 147-158, 2001.

Skupien K, Oszmainski J: Comparison of six cultivars of strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.) grown in northwest Poland. *European Food Research and Technology* 219: 66-70, 2004.

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

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

Topallar, H., Bayrak, Y., Iscan, M. A Kinetic Study on the Autooxidation of Sunflowerseed Oil. *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 74, 1997.

Yan GC, Tsai LC: Antimutagenicity of partially fratinated Maillard reaction products. *Food Chemistry* 47: 11-15, 1993.

Yanishlieva-Maslarova NV, Heinonen IM: Sources of natural antioxidants: vegetables, fruits, herbs, spices and teas. *U Antioxidants in food.*, 210-263, 2001.

Warner, K. Chemistry of Frying Oils: In Akoh, C.C., Min, D.B.: *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc, 2002.