

Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog makovog ulja ozime sorte Oz

Štimac, Alen

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:109:652414>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-24**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Alen Štimac

**Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog makovog ulja
ozime sorte *Oz***

Diplomski rad

Osijek, ožujak 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2022./2023. održanoj 22. 5. 2023.

Mentor: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog makovog ulja ozime sorte Oz

Alen Štimac, 0113145521

Sažetak:

Mak (*Papaver somniferum* L.) je jednogodišnja biljka koja može narasti do jednog metra visine. Makovo ulje je bogato nezasićenim masnim kiselinama, a dominiraju linolna i oleinska masna kiselina. U ovom istraživanju proučavan je utjecaj različitih procesnih parametara prešanja sjemenke maka ozime sorte Oz na iskorištenje hladno prešanog makovog ulja i njegovu kvalitetu. Primjenjivani parametri prešanja su: nastavak za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše i frekvencija elektromotora (brzina pužnice). Na proizvedenom hladno prešanom makovom ulju određeni su pokazatelji kvalitete (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, vlaga, netopljive nečistoće). Također je istraživana utjecaj dodatka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost makovog ulja primjenom Schaal Oven testa. Od antioksidanasa korišteni su: ekstrakt ružmarina (OxyLess Cs, StabilEnhance OSR 5), ekstrakt lavande, ekstrakt gorušice, mješavina tokoferola, eterično ulje kadulje, ekstrakt zelenog čaja, liofilizirani trop jabuke, propil galat, a od sinergista limunska kiselina, ružmarinska kiselina, kafeinska kiselina. Rezultati istraživanja pokazuju da procesni parametri prešanja utječu na iskorištenje makovog ulja. Ispitivani antioksidansi uspješno stabiliziraju makovo ulje osim primjene mješavine tokoferola. Najbolja zaštita makovog ulja od oksidacije ostvarena je dodatkom ekstrakta ružmarina (OxyLess CS) i ekstrakta zelenog čaja 95 % polifenola.

Ključne riječi: mak, hladno prešano ulje, Oven test, antioksidansi, sinergisti

Rad sadrži: 75 stranica
30 slika
16 tablica
28 literaturna referenca

Jezik izvornika: Hrvatski

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

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Antun Jozinović | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac | član-mentor |
| 3. doc. dr. sc. Krunoslav Aladić | član |
| 4. izv. prof. dr. sc. Ante Lončarić | zamjena člana |

Datum obrane: 26.3.2024.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Course title: Technology of Fats and Oils

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII held on May 22nd, 2023

Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, full professor

Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

The Production and Stabilization of Cold-Pressed Poppy Seed Oil of the Oz Winter Variety

Alen Štimac, 0113145521

Summary:

Poppy (*Papaver somniferum* L.) is an annual plant that can grow up to one meter in height. Poppy oil is rich in unsaturated fatty acids, with linoleic and oleic fatty acids dominating. This research explored the influence of various processing parameters on the yield and quality of cold-pressed poppy oil from the winter variety Oz poppy seeds. The applied pressing parameters included: the attachment for cake output, the temperature of the press head heater, and the frequency of the electric motor (screw speed). Quality indicators were determined for the produced cold-pressed poppy oil (peroxide number, free fatty acids, moisture, insoluble impurities). Additionally, the impact of adding antioxidants and synergists on the oxidative stability of poppy oil was investigated using the Schaal Oven test. The antioxidants utilized were: rosemary extract (OxyLess Cs, StabilEnhance OSR 5), lavender extract, mustard extract, a mixture of tocopherols, sage essential oil, green tea extract, lyophilized apple trop, propyl gallate, while synergists included citric acid, rosemary acid, and caffeine acid. The research results indicate that pressing process parameters influence the yield of poppy oil. The tested antioxidants successfully stabilized poppy oil except for the mixture of tocopherols. The best protection against oxidation of poppy oil was achieved by adding rosemary extract (OxyLess CS) and green tea extract with 95% polyphenols.

Key words: poppy, cold pressed oil, Oven test, antioxidants, synergists

Thesis contains: 75 pages
30 figures
16 tables
28 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Antun Jozinović, PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Tihomir Moslavac, PhD, full prof. | supervisor |
| 3. Krunoslav Aladić, PhD, assistant prof. | member |
| 4. Ante Lončarić, PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: March 26th, 2023

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

Zahvala

Prvenstveno se zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu, koji mi je omogućio izradu završnog i diplomskog rada pod svojim vodstvom.

Hvala Vam na svom prenesenom znanju i trudu koji ste uložili da, kako meni, tako i drugim studentima na zanimljiv i koristan način prenesete važne informacije. Čast mi je bila surađivati s Vama i biti Vaš diplomant.

Veliko hvala i vječno nasmijanoj tehničkoj suradnici Danieli Paulik koja je uljepšala svaki radni dan u laboratoriju i učinila ga zanimljivijim i opuštenijim.

Želim se zahvaliti dekanu prof. dr. sc. Jurislavu Babiću i ostalim profesorima na lijepoj suradnji i pomoći u organizaciji događaja koje sam predvodio kao predsjednik Studentskog zbora PTFa.

Hvala mojim dragim prijateljima i kolegama Lauri Spajić, Ani Barišić, Eni Tešanov, Lauri Sundać, Vici Tomičiću i Ani Popijač koji su uvijek vjerovali u mene i neizmjereno mi uljepšali ovaj period života.

Na kraju, posebno hvala mojoj obitelji. Majci Renati, sestri Matej, ocu Mariu, baki Margiti, djedu Miletu, baki Milki i djevojci Nikolini koji su mi uvijek bili oslonac, kako u životu tako i u ovom studentskom periodu. Bez vas ništa od ovog ne bi bilo moguće.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA.....	4
2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU JESTIVIH BILJNIH ULJA	11
2.2.1. <i>Mak</i>	13
2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA	18
2.4. VRSTE KVARENJA JESTIVIH BILJNIH ULJA.....	27
2.4.1. <i>Enzimski i mikrobiološki procesi</i>	28
2.4.2. <i>Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja</i>	30
2.5. STABILIZACIJA ULJA.....	33
2.5.1. <i>Antioksidansi</i>	33
2.5.2. <i>Sinergisti</i>	36
2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE JESTIVIH BILJNIH ULJA	37
2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA.....	41
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	43
3.1. ZADATAK.....	44
3.2. MATERIJALI I METODE.....	45
3.2.1. <i>Materijali</i>	45
3.2.1.1. Sjemenke maka	45
3.2.1.2. Antioksidansi i sinergisti.....	46
3.2.2. <i>Metode</i>	49
3.2.2.1. Hladno prešanje sjemenke maka i filtracija sirovog ulja.....	49
3.2.2.2. Određivanje vlage u sjemenkama i pogači.....	50
3.2.2.3. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači SoxROC metodom	51
3.2.2.4. Određivanje peroksidnog broja	52
3.2.2.5. Određivanje SMK.....	53
3.2.2.6. Određivanje netopljivih nečistoća.....	54
3.2.2.7. Određivanje jodnog broja po Hanušu	54
3.2.2.8. Određivanje saponifikacijskog broja	55
3.2.2.9. Priprema uzorka s antioksidansima i Schaal Oven test.....	55
4. REZULTATI	57
4.1. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA DOBIVANJE HLADNO PREŠANOG ULJA MAKAA.....	58
4.2. ISPITIVANJE OSNOVNIH PARAMETARA KVALITETE DOBIVENOG HLADNO PREŠANOG ULJA MAKAA	59
4.3. ISPITIVANJE UČINKOVITOSTI ANTIOKSIDANASA I SINERGISTA SCHAAL OVEN TESTOM.....	60
5. RASPRAVA.....	64
6. ZAKLJUČAK	69
7. LITERATURA	72

1. UVOD

Uvođenje novih prehrambenih proizvoda s funkcionalnim svojstvima predstavlja kontinuirani izazov za prehrambenu industriju. U tom kontekstu, hladno prešano ulje maka, proizvedeno iz sjemenki maka (lat. *Papaver somniferum*), postaje predmet sve većeg interesa zbog svojih korisnih utjecaja za zdravlje. Makovo ulje je bogato esencijalnim masnim kiselinama, pokazuje obećavajuće rezultate u istraživanjima vezanim za prevenciju različitih bolesti i poboljšanje općeg zdravstvenog stanja. Sa proizvodnjom novih prehrambenih proizvoda javlja se i pitanje optimizacije proizvodnog procesa. Važno je maksimalno smanjiti proizvodne troškove, kako bi proizvod bio dostupan svima, a da se u isto vrijeme zadrži kvaliteta proizvoda. Ulja biljnog podrijetla često su izložena oksidaciji i gubitku kvalitete tijekom dugotrajnog skladištenja. Stoga, primjena antioksidansa postaje ključna strategija za očuvanje stabilnosti i produženje roka trajanja hladno prešanog ulja maka. Ovaj rad istražuje proizvodni proces hladnog prešanja sjemenke maka, kroz praćenje temperature grijača glave preše, frekvencije elektromotora i promjera nastavka za izlaz pogače, proces filtracije te ispitivanje kvalitete i trajnosti ulja uz dodatak antioksidansa i sinergista. Cilj ovog rada je utvrditi optimalne procesne parametre proizvodnje ulja i odrediti antioksidans koji će najduže zadržati kvalitetu hladno prešanog ulja maka i potaknuti daljnji razvoj ovog važnog prehrambenog proizvoda.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Jestiva biljna ulja

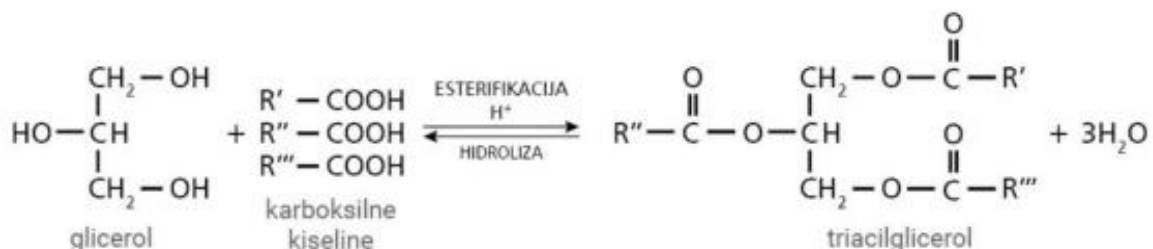
Biljna ulja su prehrambeni proizvod koji se sastoje od triglicerida (estri trovalentnog alkohola glicerola i 3 masne kiseline). Biljna ulja topljiva su u organskim otapalima kao što su (dietileter, heksan i dr.), a obzirom da su nepolarni spojevi nisu topljivi u vodi. Trigliceridi imaju manju specifičnu gustoću od vode te se miješanjem vode i triglicerida dobiju dvije faze.

Kod biljnih ulja na glicerol se pretežno vežu nezasićene masne kiseline te su one uzrok tekućem agregatnom stanju ulja pri sobnoj temperaturi. Zbog velikog broja zasićenih masnih kiselina u svom sastavu, životinjske masti se nalaze u krutom agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi.

Sastav masti čine:

- a) Trigliceridi,
- b) Masne kiseline,
- c) Negliceridne komponente.

Trigliceridi (triacilgliceroli) su esteri masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola. Kao alkoholna komponenta, triglicerid može stvarati monoestere, diestere i triestere koji se onda dijele prema broju vezanih masnih kiselina na monoacilglicerol, diacilglicerol i triacilglicerol (Čorbo, 2008). Fizikalna i kemijska svojstva triglicerida zavise o svojstvima masnih kiselina koje su najzastupljenije u molekuli triglicerida (94-96 %), dok monoacilglicerola ima oko 1 %, a diacilglicerola do 3 %. Masne kiseline predstavljaju reaktivni dio molekule triglicerida (Oštrić-Matijašević, 1980; Swern, 1972).



Slika 1 Reakcija nastajanja triglicerida esterifikacijom trovalentnog alkohola glicerola i masnih kiselina (Lukić i sur., 2020)

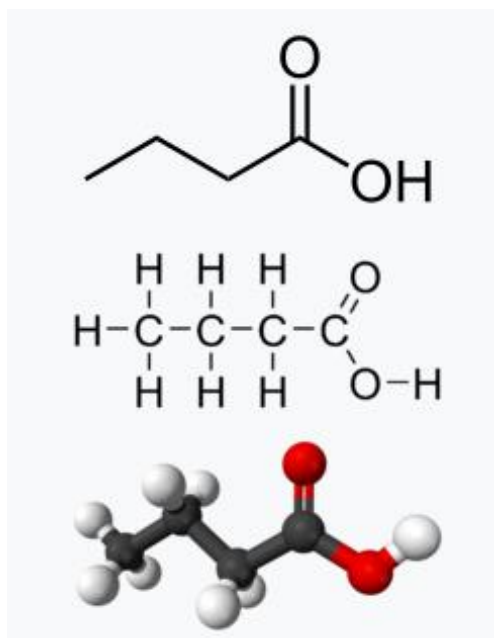
Jednostavni trigliceridi su oni kod kojih su sve tri masne kiseline u molekuli jednake. Ukoliko se u molekuli triglicerida nalaze različite molekule masnih kiselina, to su mješoviti trigliceridi.

Masne kiseline su glavni gradivni element triglicerida, ali i drugih klasa lipida kao što su: fosfolipidi, glikolipidi, voskovi i dr. Svaka masna kiselina ima svoja karakteristična svojstva prema kojima se one međusobno razlikuju i konačno uvjetuju svojstva triglicerida na koje se vežu. Masne kiseline su građene od ugljikovodika s karakterističnom kiselu-karboksilnom skupinom COOH. Masne kiseline imaju paran broj C-atoma (4-26).

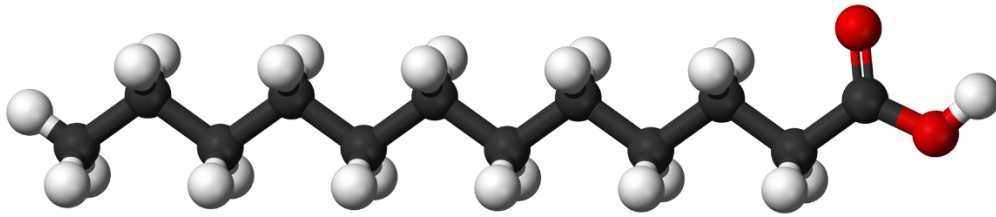
Masne kiseline se dijele prema slijedećim osnovama:

a) Prema broju ugljikovih atoma:

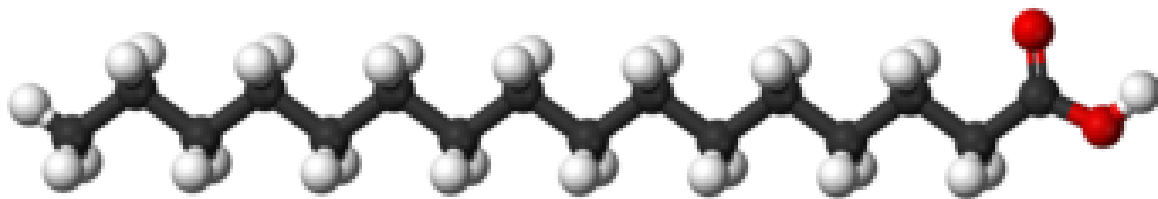
- masne kiseline kratkog lanca (do 8 C atoma),
- masne kiseline srednjeg lanca (od 8 do 12 C atoma),
- masne kiseline dugačkog lanca (iznad 12 C atoma) (Čorbo, 2008).



Slika 2 Strukturna formula i model molekule maslačne masne kiseline kao primjer kiseline kratkog lanca



Slika 3 Model molekule laurinske masne kiseline kao primjer kiseline srednje dugog lanca



Slika 4 Model molekule palmitinske masne kiseline kao primjer kiseline dugog lanca

b) Prema zasićenosti, odnosno ne zasićenosti dvostrukih veza:

Zasićene masne kiseline

Zasićene masne kiseline (ZMK) su masne kiseline kod kojih su ugljikovi atomi međusobno povezani jednostrukim vezama (C – C). Nalaze se u većem udjelu u mastima animalnog podrijetla te uzrokuju zadržavanje masti u krutom agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. U biljnim uljima i animalnim mastima najviše su rasprostranjene stearinska, palmitinska, laurinska i miristinska masna kiselina (Čorbo, 2008).

Tablica 1 Primjeri zasićenih masnih kiselina (Pašić, 2010)

Broj C atoma	Naziv masne kiseline	Formula
4	Maslačna kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{COOH}$
6	Kaprnska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$
8	Kaprilna kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$
10	Kaprinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$
12	Laurinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$
14	Miristinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$
16	Palmitinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$
18	Stearinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$
20	Arahidska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{18} \text{COOH}$
22	Behenijska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{20} \text{COOH}$
24	Lignocerinska kiselina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{22} \text{COOH}$

Nezasićene masne kiseline

Nezasićene masne kiseline su masne kiseline koje sadrže jednu ili više dvostrukih veza između atoma ugljika u lancu ($\text{C} = \text{C}$). Ukoliko molekula sadrži samo jednu dvostruku vezu između C atoma, nazivamo ju mononezasićenom. Dok su polinezasićene masne kiseline one koje sadrže više od jedne dvostruke veze između ugljikovih atoma u svojoj strukturi.

U jednoj nezasićenoj masnoj kiselini dvostruka veza se može nalaziti na različitim mjestima i time utjecati na konačna svojstva molekule. Kod triglicerida koji u svom sastavu imaju nezasićene masne kiseline reaktivnost masnih kiselina zavisi od broja i položaja dvostrukih veza. Lanac nezasićenih masnih kiselina ima početak i kraj. Početkom se smatra mjesto gdje je karboksilna skupina (COOH), a krajem mjesto gdje su tri vodikova atoma vezana na ugljik (CH_3). Prema prostornom rasporedu molekule nezasićenih masnih kiselina mogu imati cis ili trans konfiguraciju. U prirodi se nezasićene masne kiseline nalaze samo u cis konfiguraciji, dok trans

konfiguracija nastaje tijekom termičke obrade ulja u procesu rafinacije, odnosno u fazi dezodorizacije. Trans- oblici nezasićenih masnih kiselina su stabilniji u odnosu na cis konfiguraciju. Kod nerafiniranih ulja ne smije biti trans- masnih kiselina ni u tragovima jer se ne provodi postupak dezodorizacije ni u jednoj fazi proizvodnje (Čorbo, 2008).

Tablica 2 Primjeri nezasićenih masnih kiselina (Pašić, 2010)

Broj C atoma i dvostrukih veza	Naziv masne kiseline	Formula
C14:1	Miristoleinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C16:1	Palmitoleinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C18:1	Oleinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C18:2	Linolna	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C18:3	Linolenska	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_2)_7\text{COOH}$
C18:4	Stearidonska	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
C20:4	Arahidonska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
C20:5	Eikosapentaenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_5(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

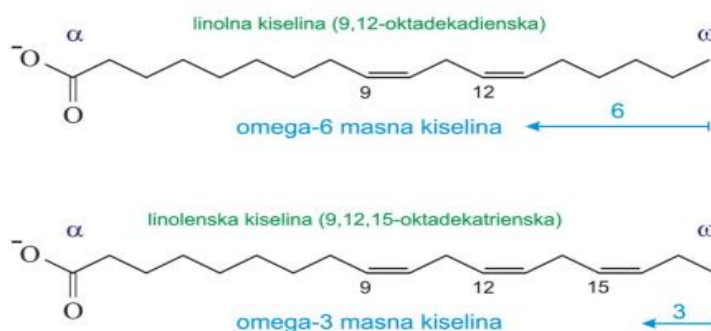
Polinezasićene masne kiseline mogu biti: omega – 3 i omega – 6 ($n - 3$ i $n - 6$). Omega (ω) ili n-broj u nomenklaturi polinezasićenih masnih kiselina označava položaj prve dvostruke veze u ugljikovom lancu brojeno od CH_3 skupine. Omega – 3 skupini pripada α – linolenska kiselina i njeni derivati. Prva dvostruka veza kod linolenske masne kiseline nalazi se između 3. i 4. ugljikovog atoma. Omega – 6 skupini pripadaju linolna kiselina i arahidonska kiselina koju organizam može sintetizirati iz linolne kiseline (Mandić, 2003).

Tablica 3 Najznačajnije polinezasićene masne kiseline (Čorbo, 2008).

Nezasićena masna kiselina	Odnos C atoma i dvostrukih veza	Formula	Izvor
Linolna kiselina	18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Biljne i životinjske masti
Linolenska kiselina	18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ulje lana, soje, konoplje i oraha
Arahidonska kiselina	20:4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$	Mozak, riblja jetra i drugi životinjski organi
Klupandonska kiselina	22:5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Riblja ulja

Linolna, linolenska i arahidonska masna kiselina spadaju u skupinu esencijalnih masnih kiselina. Esencijalne masne kiseline imaju važnu ulogu u ljudskom organizmu. Služe kao važan izvor energije, građevni su elementi fosfolipida (strukturnih elemenata staničnih membrana), sastojci su lipoproteina krvne plazme, sudjeluju u funkcioniranju živčanog sustava, mrežnice i mozga te su ključne za kognitivnu funkciju mozga, pamćenje, vid i dr. Unose se putem hrane jer ih organizam ne može sam sintetizirati. Najbolji izvor linolne masne kiseline je ulje suncokreta (linolni tip). Soja je dobar izvor linolenske masne kiseline, a arahidonska masna kiselina se pretežno nalazi u mastima animalnog podrijetla. Zbog

nedostatka esencijalnih masnih kiselina može doći do dermatoze, periferne neuropatije. Preporučeni dnevni unos iznosi 15 do 20 % od ukupno unesene energije, tj. za odrasle 50 g/dan, a djecu 15 g/dan (Jašić, 2009).



Slika 5 Strukturna formula linolne i linolenske masne kiseline (Generalić, 2018)

Negliceridni sastojci predstavljaju važne komponente u sastavu biljnih ulja. Neki sastojci dolaze u svim uljima i mastima (tokoferoli, steroli, fosfolipidi), dok su drugi karakteristični za pojedina ulja (sezamol u sezamovom ulju, vitamin A, D u ulju jetre riba i maslacu). Udio negliceridnih sastojaka u prirodnim biljnim uljima i mastima je 1 – 2 %. Izuzetak su ulje soje i ulje pamuka gdje je udio negliceridnih sastojaka od 2 do 4 % (Gunstone, 2004). Negliceridni sastojci su: karotenoidi, vitamini topljivi u mastima, tokoferoli, steroli, fosfatidi, pigmenti, voskovi, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi i ketoni, tragovi metala. Negliceridne sastojke dijelimo na:

- Poželjne – liposolubilni vitamini, karoteni, tokoferoli,
- Neutralni – steroli,
- Nepoželjne – tragovi metala, voskovi i dr. (Moslavac, 2013).

Negliceridni sastojci imaju veliku važnost u uljima i nužno ih je sačuvati prilikom prerade (Čorbo, 2008). Jedni od najpoželjnijih negliceridnih sastojaka u biljnim uljima su vitamini topljivi u uljima i karoteni koji poboljšavaju kvalitetu ulja tijekom rafinacije, dok se voskovi, tragovi metala i fosfatidi moraju ukloniti tijekom procesa rafinacije jer smanjuju kvalitetu ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

2.2. Sirovine za proizvodnju jestivih biljnih ulja

Uljarice spadaju među najraširenije kulture biljaka u svijetu. Među najrasprostranjenijim u svijetu su suncokret, soja i repica. Za proizvodnju ulja koriste se one uljarice koje sadrže veću količinu ulja u zrnu ili plodu (od 15 do 70 %). Uljarica mora biti pogodna za masovnu proizvodnju i mora omogućiti dobivanje minimalnog sadržaja ulja koji će osigurati ekonomsku isplativost. Poznavanje karakteristika uljarica važno je zbog boljeg provođenja procesa transporta, čišćenja, skladištenja i prerade. Važno je znati od kojeg dijela biljke se dobiva ulje. Uljarice mogu potjecati od:

- plodova (maslina, plod palme),
- dijelova ploda (kopra),
- sjemenke sa ljuskom ploda (kikiriki),
- sjemenke na samoj jezgri (suncokret),
- klice (kukuruzna, pšenična i dr.).

Poznavanje ovih karakteristika daje bolji uvid u kvalitetu sirovina i omogućuje bolje i preciznije vođenje pojedinih faza tehnološkog procesa proizvodnje (Oštrić Matijašević, Turkulov, 1980.). Kriteriji za proizvodnju hladno prešanih i djevičanskih ulja zahtijevaju stroge kriterije za kvalitetu polazne sirovine zato što tijekom ovakvog načina proizvodnje ulja ne postoji faza rafinacije u kojoj bi se omogućilo uklanjanje nepoželjnih kontaminanata i nečistoća iz ulja (Dimić, 2005.). Osim osnovne sirovine za proizvodnju ulja smjesa mase sirovine sadrži različite primjese, insekte i mikroorganizme koji mogu uzrokovati kvarenje sirovine. Pored primjesa smjesa mase sadrži i određenu količinu vlage i zraka koji utječu na biokemijske procese u sirovini. Kontrola kvalitete sirovine obuhvaća:

- kontrolu senzorskih svojstava,
- kontrolu tehnološke kvalitete,
- mikrobiološku kontrolu,
- kontrolu zdravstveno-higijenske ispravnosti,
- kontrolu kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005).

Tablica 4 Sirovine za proizvodnju ulja (Bockisch, 1998)

Vrsta uljarica	Dio koji se koristi za proizvodnju ulja	Sadržaj ulja
Najznačajnije uljarice koje se koriste za dobivanje ulja		
Soja	Sjemenka	14-25 %
Suncokret	Sjemenka	35-55 %
Repica	Sjemenka	38-45 %
Maslina	Perikarp	20-30 %
Sirovine koje se slabije koriste za dobivanje ulja		
Badem	Jezgra	40-60 %
Konoplja	Sjemenka	30-38 %
Mak	Sjemenka	40-55 %
Grožđe	Koštica	12-20 %

2.2.1. Mak

Mak (lat. *Papaver somniferum*) je jedna od najstarijih biljaka porijeklom iz Azije. Najveći svjetski proizvođači maka su Kina, Indija, Koreja, Afganistan i Australija, a od europskih zemalja su to Turska, Češka, Mađarska, Francuska, Poljska, Slovačka, Ukrajina i dr. Mak se kao sirovina osim u uljarskoj industriji koristi i u farmaceutskoj industriji zbog dobivanja određenih alkaloida iz opijumskih sorti maka. Mak se sije u proljeće ili u jesen, pri čemu je prinos sjemena proljetnog maka 500 – 700 kg/ha, a prinos jesenskog je za 30 – 40 % veći. Mak je jednogodišnja biljka visine do 1 m, čije se sjeme nalazi u čahuri na vrhu stabljike. Njihovi pravilni cvjetovi imaju dva lapa, četiri latice i mnogo prašnika koji okružuju veliku plodnicu tučka. Plod je tobolac. Boja sjemena ovisi od sorte, a može biti bijele boje (Bijeli mak) ili crne boje (Plavi mak).



Slika 6 Cvijet bijelog i plavog maka

Iz suhих čahura maka izdvajaju se alkaloidi kao što su: morfin (0,4-1,5 %), narkotin (0,3 do 1,0 %), papaverin (0,3-1,0 %), kodein, tebain (0,3-0,5 %) i nircelin. Ukoliko se u sjemenu uoči prisutnost alkaloida, to ukazuje na nedovoljno dobro proveden proces čišćenja te je pokazatelj zaostale prisutnosti prašine s unutrašnje strane čahure maka. Zarezivanjem njegovih nezrelih tobolaca dobiva se mliječni sok koji se na zraku zgušnjava, a djeluje omamljujuće kao opijum. Sadrži mnoge otrovne alkaloidne (morfin, narkotin, papaverin), a koristi se u prvom redu za dobivanje morfija i heroina. Uspavljujuće djelovanje maka odavno je poznato te se koristilo u različitim kulturama. Ovojnica makove sjemenke sadrži vlakna koja su metabolički inertna i tijekom probave apsorbiraju višak vode. Na taj način utječu na rješavanje problema zatvora.

Vlakna također smanjuju LDL kolesterol, vezujući štetne spojeve i sprečavajući njihovu ponovnu apsorpciju u debelom crijevu. Makove sjemenke obiluju raznim mineralima (mangan, bakar, kalcij, fosfor, željezo, magnezij, cink ...). Minerali i vitamini maka ublažuju razdražljivost, stres, potiču koncentraciju i raspoloženje.



Slika 7 Čahura maka

Udio ulja u sjemenu maka ovisi od mjesta uzgoja i sorte. Zrno sadrži 40-55 % ulja i 20-25 % proteina. Ulje je ugodnog mirisa i okusa. Nutritivnoj vrijednosti značajno doprinosi i povoljan sastav mikroelemenata, ponajviše, visok sadržaj željeza i magnezija. Ulje dobiveno postupkom hladnog prešanja je svjetlo žute boje te se smatra dijetetskim proizvodom. Skladištenjem sirovine ne smije doći do oštećenja na sjemenu, jer bi to utjecalo na smanjenu stabilnost ulja te kvalitetu i organoleptička svojstva dobivenog ulja. Znanstvenici su ustanovili da se oksidacijska stabilnost ulja u slučaju 10 % oštećenog sjemena smanjila za oko 50 %, a u slučaju 50% oštećenog sjemena čak za 82 % u periodu od 175 dana pri 40 °C (Wagner 2003.).

Tablica 5 Osnovne fizikalno – kemijske karakteristike ulja sjemenki maka (Dimić, 2005)

Pokazatelj	(Karleskind, 1996.)	(Bockisch, 1998.)
Rel. zaprem. masa (t °C/voda t °C)	t= 20 °C 0,925 – 0,928	t= 40 °C 0,908 – 0,911
Ind. refrakcije (n _{20 D}) (n _{40 D})	1,475 – 1,476 -	- 1,467 – 1,470
Viskozitet (cP); 20 °C	51 – 62	-
Jodni broj (g/100g)	130 – 143	189 – 194
Saponifikacijski br. (mgKOH/g)	188 – 195	-
Točka očvršćivanje (°C)	-15 do -20	-15 do -20

Mak je bogat vitaminima, izvrstan je izvor tiamina (0,85 mg što čini 56 % RDA – Preporučeni dnevni unos), piridoksina (0,4 mg što čini 22 % RDA), a dobar je izvor i folne kiseline (35 µg što čini 17 % RDA), riboflavina (0,2 mg što čini 12 % RDA) i vitamina E (1,1 mg što čini 11 % RDA). Od minerala mak je izvrstan izvor mangana (6,8 mg što čini 270 % RDA), bakra (1,6 mg što čini 180 % RDA), kalcija (1448 mg što čini 145 % RDA), fosfora (849 mg što čini 106 % RDA), magnezija (331 mg što čini 95 % RDA), željeza (9,4 mg što čini 94 % RDA) i cinka (10,2 mg što čini 68 % RDA). Sjemenke maka u 100 g sadrže 10 g dijetalnih vlakana, 30,8 g nezasićenih masnih kiselina, od toga 30,5 g linolne kiseline, a također sadrže 89 mg fitosterola.

Tablica 6 Sadržaj i sastav neosapunjivih tvari ulja sjemenki maka (Karleskind, 1996)

Pokazatelj	Vrijednost
Sadržaj neosapunjivih tvari (g/kg)	5 -15
Sadržaj ukupnih sterola (mg/kg)	2750
Sastav sterola: (% od ukupnih sterola)	
Campesterol	22
β-Sitosterol	68
Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)	140 – 150
Sastav tokoferola: (izražen u %)	
α-tokoferol	17
γ-tokoferol	83
Ugljikovodici (mg/100g)	160
Triterpen alkoholi (mg/100g)	35

Tablica 7 Sastav masnih kisleina ulja iz sjemenke maka uzgojenog u Rusiji i Indiji (Čorbo, 2008).

Masne kiseline	Oznaka	Sadržaj % (Rusija)	Sadržaj % (Indija)
Zasićene masne kiseline			
Palmitinska	C _{16:0}	7,8-9,6	8,9 - 21,5
Stearinska	C _{18:0}	1,7-2,4	1,4 - 10,8
Nezasićene masne kiseline			
Oleinska	C _{18:1}	14,7-16,2	13,2 - 36,8
Linolna	C _{18:2}	72,2-75,0	41,0 - 68,0

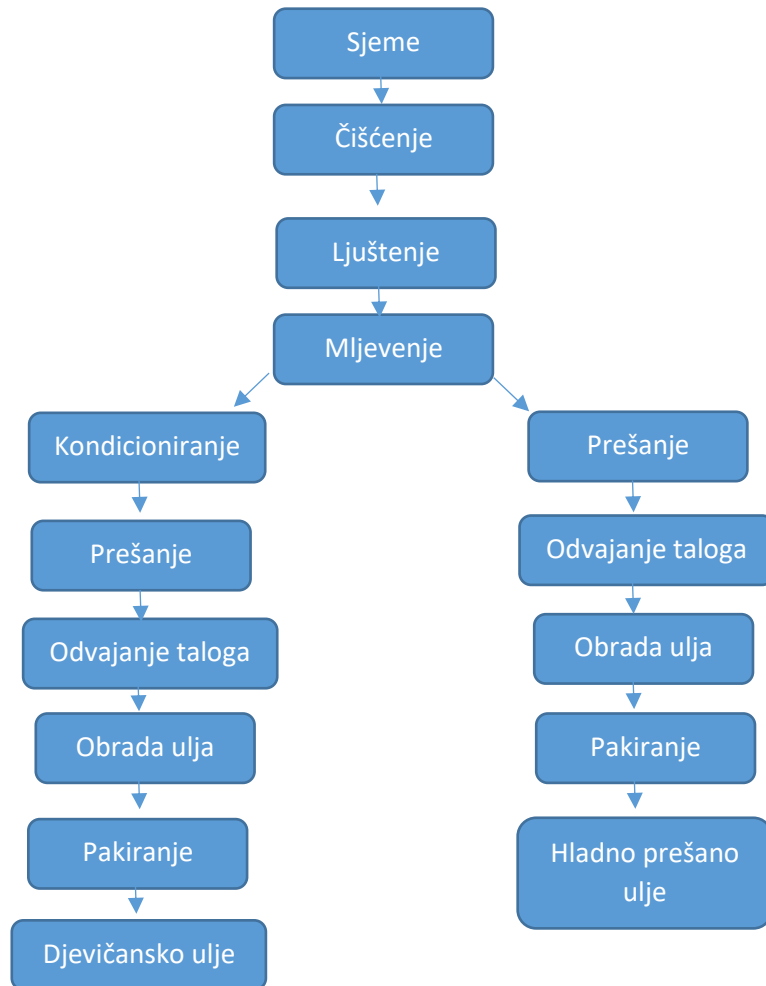
Linolna kiselina je esencijalna omega 6 masna kiselina koju naš organizam ne može sintetizirati. Nalazi se u staničnim membranama biljaka gdje sudjeluje u njihovoj izgradnji, potiče apsorpciju i transport u masti topljivih vitamina A, D, E i K. Znanstvena istraživanja upućuju na to da može sudjelovati u procesu usporavanja razvoja multiple skleroze. Također može pomoći u zaštiti krvožilnog sustava, reguliranju krvnog tlaka i grušanja krvi. S ciljem smanjenja opasnosti od bolesti, mak treba uzgajati u plodoredu. Stoga, kao dobre pretkulture navode se strne žitarice, krumpir i zrnate mahunarke. Mak se na istoj površini može ponovno sijati nakon 4 do 5 godina. U drugoj polovici srpnja se odvija žetva maka i njegova posebnost je da mora u potpunosti dozrijeti. U suprotnom, sjeme će biti loše kvalitete. Prinos sjemena se kreće između 1 do 2 t/ha. Uzgoj maka je lakši, zbog minimalne pripreme tla i niske potrebe za gnojivima. Nema potrebe za puno vode, u usporedbi s pšenicom koja se suši u vrijeme suše. Uz mak se vežu problemi u vrijeme žetve koja je većinom radno intenzivna. Zahtijeva velike količine ljudskog rada te posljedično stvara visoki trošak rada. Istraživanje isplativosti uzgoja maka pokazuje kako se na jednom acre-u (1 acre = 0,405 ha) ostvaruje oko 850 dolara profita. To je više od pšenice, ali dosta niže nego u usporedbi s uzgojem grožđa, šipka ili badema (cca 1.000 dolara). Prema podacima iz 2019. g. mak se uzgajao na oko 56.094 hektara, a proizvodnja sjemena maka u svijetu je bila oko 29.713 tona, od toga u Europi se mak uzgajao na oko 1.001 hektar, a proizvodnja je bila oko 1.092 tone. Prema podacima FAO-a (2021) za 2019. godinu vidljivo je kako se najveći udio uzgoja maka sjemena bilježi u Turskoj (27.288

tona), Palestini (1.333 tona), Srbiji (1.059 tona) i Makedoniji (33 tone).

Tablica 8 Svjetski izvoz i uvoz sjemenki maka (Simoes i Hidalgo, 2011)

NAZIV ZEMLJE	IZVOZ	UVOZ
Turska	31,8 %	0,2 %
Češka	21,8 %	2,75 %
Nizozemska	8,08 %	7,21 %
Španjolska	6,35 %	0,54 %
Poljska	5,49 %	6,77 %
Slovačka	4,81 %	4,86%
Mađarska	3,89 %	4,01 %
Austrija	3,61 %	5,73 %
Njemačka	1,88 %	9,02 %
Rusija	0,59 %	8,77 %
Indija	0,32 %	23,1 %
Hrvatska	0,087 %	0,38 %
Srbija	0,024 %	0,55 %
Slovenija	0,018 %	0,36 %

2.3. Proizvodnja hladno prešanog ulja



Slika 8 Blok shema tehnološkog procesa proizvodnje nerafiniranih biljnih ulja (Dimić, 2005)

Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja bilnog podrijetla se razvrstavaju u sljedeće kategorije:

- a) Rafinirana ulja,
- b) Hladno prešana ulja i
- c) Djevičanska ulja.

Rafinirana ulja su proizvodi dobiveni postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih ulja bilnog podrijetla. Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina,

samo mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, bez primjene topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Djevičanska ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz primjenu topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 11/2019).

Fizikalno-kemijska svojstva rafiniranih ulja

Rafinirana ulja moraju udovoljavati sljedećim zahtjevima:

1. da su na 20 °C tekuća, bistra, karakteristične boje,
2. da su neutralnog do karakterističnog mirisa i okusa, bez stranog i/ili užeglog mirisa i okusa,
3. da ne sadrže više od 0,3 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina),
4. da im peroksidni broj nije veći od 5 mmola O₂/kg ulja,
5. da sadrže najviše 0,2 % vode i tvari hlapljivih na temperaturi od 105 °C i
6. da sadrže najviše 0,05 % netopljivih nečistoća.

Fizikalno-kemijska svojstva hladno prešanih i djevičanskih ulja

Hladno prešana i djevičanska ulja moraju udovoljavati sljedećim zahtjevima:

1. da su karakteristične boje,
2. da su miris i okus karakteristični za vrstu sjemena ili ploda, bez stranog i/ili užeglog mirisa i okusa,
3. da ne sadrže više od 2 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina)
4. da peroksidni broj nije veći od 7 mmola O₂/kg ulja,
5. da sadrže najviše 0,4 % vode i tvari hlapljivih na temperaturi od 105 °C,
6. da sadrže najviše 0,05 % netopljivih nečistoća i

7. da hladno prešana ulja ne sadrže više od 0,15 mg/kg stigmastadiena (NN 11/2019).

Glavni preduvjet za osiguravanje zadovoljavajuće kvalitete ulja dobivenog procesom hladnog prešanja je dobra priprema uljarice. Prije nego sirovina uđe u pužnu prešu mora se provesti priprema sirovine čišćenjem, sušenjem, ljuštenjem i mljevenjem. Ovisno od vrste, sirovina može ići u preradu bez provođenja procesa mljevenja i ljuštenja. Pripremljena sirovina se preša pri čemu dobivamo sirovo ulje (temperature < 50 °C) i nakon filtriranja krutih čestica hladno prešano jestivo ulje (Dimić, 2005).

Procesi koji se obavljaju prije postupka prešanja su:

- a) Čišćenje sjemenki,
- b) Ljuštenje sjemenki,
- c) Mljevenje sjemenki.

Čišćenje sirovine obavlja se na tri ključna mjesta u procesu: kod ulaza u skladište prije sušenja, nakon sušenja i prije prerade. Osnovni cilj ovog čišćenja je uklanjanje nečistoća koje bi mogle negativno utjecati na kvalitetu sjemenki, te potencijalno kontaminirati dobiveno ulje i pogaču. Čime bi se smanjila njihova nutritivna vrijednost. Prisustvo nečistoća može uzrokovati oštećenja na strojevima koji se koriste za preradu sjemenki.

Postoje dvije vrste nečistoća: strane i vlastite. Strane nečistoće su sve tvari koje ne potječu iz same biljke i mogu biti mineralnog ili organskog porijekla. Mineralne nečistoće obuhvaćaju zemlju, kamenčiće, prašinu, dijelove željeza i drugih metala itd. S druge strane, organske nečistoće uključuju strane sjemenke, dijelove drugih biljaka i slično.

Čišćenje sjemena kao tehnološka operacija može se provoditi putem sljedećih principa:

1. Odvajanje na temelju različitosti veličine sjemenki i čestica nečistoća,
2. Odvajanje na temelju različitih aerodinamičkih svojstava sjemenki i nečistoća,
3. Odvajanje temeljeno na magnetizmu,
4. Odvajanje prema obliku,
5. Odvajanje na temelju razlika u specifičnoj težini (flotacija).

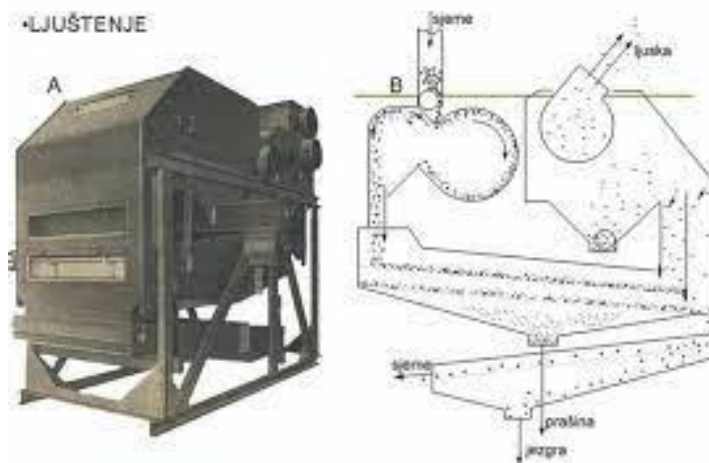
Za svaku od tih operacija postoje specijalni strojevi prilagođeni određenim uljaricama (Rac, 1964).

Većina uljarica sadrži ljusku koja ima minimalne količine ulja. Iz ljuske ne može se izvući ulje, a kad bi ostale prilikom prerade, ometalo bi postupak vađenja ulja iz jezgre jer bi smanjile kapacitet strojeva i oni ne bi bili potpuno iskorišteni. Stoga, prije mljevenja sjemenki s ljuskom, ljuske se odvajaju od jezgre, odnosno sjemenke se ljušte kako bi se osigurao učinkovit postupak. Ljuske su uglavnom izgrađene od celuloznih i hemiceluloznih tvari.

Metode tehničkog ljuštenja mogu biti: biološke (djelovanje enzima), mehaničke i kemijske. Mehaničko ljuštenje sirovine provodi se kroz dvije tehnike: razbijanje ljuske kako bi se oslobodila jezgra te odvajanje ljuske od jezgre. Te dvije tehnike mogu se izvoditi pojedinačno ili zajedno u istom stroju. Operacija odjeljivanja ljuske od jezgre u osnovi je slična tehnici čišćenja kroz prosijavanje i provjetravanje. Glavna razlika je što se kod mehaničkog ljuštenja odvaja vlastita ljuska od jezgre, dok se pri čišćenju odvajaju strane primjese.

Oslobađanje jezgre od ljuske može se postići udaranjem zrna o čvrstu podlogu, pri čemu ljuska puca i odvaja se od jezgre. S druge strane, kod tehnike mlaćenja također se izvode udarci, ali ovdje se čvrsti predmet giba i udara sjeme koje miruje (Rac, 1964). Ovisno o vrsti uljarice primjenjuju se različite ljuštilice, a to su: mlin čekićar za orahe, rotirajuće ploče, valjci, ljuštenje sjemenki primjenom "pneumatskog udara" (Deublein, 1988).

Odvajanje ljuske od jezgre se provodi upotrebom sita, struje zraka ili upotrebom električnog polja (Dimić, 2005).



Slika 9 Slika i shematski prikaz rada ljuštice

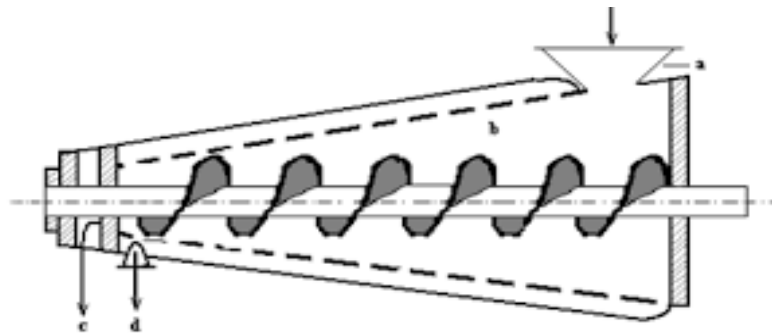
Mljevenje uljarica ima dva glavna cilja. Prvo, provodi se kako bi se razbile stanice sjemenki, čime se olakšava izdvajanje ulja. Drugo, postizanje optimalne i ravnomjerne veličine čestica kroz proces mljevenja ima važnu ulogu u povećanju efikasnosti prešanja i proizvodnji ulja (Dimić, 2005).

Mljevenjem povećavamo površinu sirovine iz koje ulje izlazi. Istovremeno, smanjujemo udaljenost sredine sjemenke do površine kroz koju kapljice ulja trebaju izaći. Optimalna veličina čestica ovisi o veličini stanica, čvrstoći stanične strukture te debljini i čvrstoći stanične stjenke. Ako su stanice velike, stjenke tanke i struktura manje čvrsta, tada se koristi grubo mljevenje. Ako su stanice sitne, stanična struktura čvrsta i stjenke jake, tada je potrebno koristiti fino mljevenje (Rac, 1964).

Hidrauličke preše su najstariji strojni uređaji koji se koriste u proizvodnji jestivih biljnih ulja. Funkcioniranje hidrauličkih preša temelji se na Pascalovom zakonu, koji kaže da se primjenom malih sila mogu generirati visoki tlakovi koji se u tekućem mediju podjednako raspoređuju na sve strane. Proces prešanja se obavlja putem pužnih i hidrauličnih preša. Danas se za proizvodnju hladno prešanih ulja najviše koriste kontinuirane pužne preše.

Kontinuirane pužne preše rade na principu snažne pužnice koja gura sjemenke iz većeg zatvorenog prostora u manji. Ovim postupkom sjemenke se sabijaju u manji volumen, što rezultira povećanjem tlaka i cijedenjem sirovog ulja. Glavni elementi ovih preša uključuju

vodoravnu pužnicu, koš koji okružuje pužnica, posudu za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše.



Ulaz materijala (a), perforirano konusno kućište s pužnom osnovom (b), izlaz pogače (c), izlaz ulja (d)

Slika 10 Shema kontinuirane pužne preše (Rac, 1964)

Ulje koje se dobiva iz pužne ili hidrauličke preše poznato je kao sirovo ulje. Glavna razlika između sirovog i finalnog ulja je prisustvo sitnih krutih čestica u sirovom ulju. Ove čestice potiču iz samih sjemenki uljarica koje se prešaju. Da bi se dobio finalni proizvod, sirovo ulje mora proći kroz proces uklanjanja ovih čestica. Taj postupak može se realizirati na tri različita načina: sedimentacijom, filtracijom i primjenom centrifugalnog separatora. Sedimentacija je proces koji koristi gravitacijsku silu. Za ovu svrhu, koriste se inoks spremnici različitog volumena (50 L, 100 L, 1000 L). Sirovo ulje se premješta u ove spremnike kako bi se omogućilo taloženje ili sedimentacija pod utjecajem gravitacijske sile. Nakon odgovarajućeg vremena, krute čestice se slegnu na dno spremnika, a čisto i bistro ulje ostaje na vrhu. Na ovaj način postiže se prvo uklanjanje krutih čestica iz sirovog ulja. Međutim, kako bi se dobilo potpuno bistro finalno ulje, može biti potrebno primijeniti i dodatne postupke filtracije ili centrifugalne separacije. Uspješno provedeni postupak sedimentacije zahtijeva vremenski period od 3 do 4 tjedna. Nakon tog vremena, dolazi do postupnog razdvajanja slojeva u kojima se nalazi čvrsti talog i bistro, jestivo ulje. Da bi se dobiveno ulje odvojilo od taloga, koristi se postupak dekantiranja. Nakon toga, ulje se puni u boce i distribuira na tržište (Moslavac, 2013). Talozenje obično traje od nekoliko dana do nekoliko mjeseci, ali taj proces može se ubrzati upotrebom rezervoara s postavljenim slavinama na različitim visinama. Ovo omogućava ispuštanje gornjih slojeva ulja koji su već prošli kroz proces bistrenja, što ubrzava cjelokupan postupak (Dimić, 2005).

Temperatura ima važnu ulogu u postupku taloženja i ne smije biti preniska. Najčešće se taloženje odvija u trajanju od 5 do 10 dana pri optimalnoj temperaturi od 22 do 24 °C. Nakon tog perioda, bistro ulje se pažljivo ispušta iz tanka i putem pumpe prebacuje u skladišne spremnike.

Filtracija je iznimno brz i učinkovit postupak odvajanja ulja od krutih čestica. Prije filtracije, sirovo ulje se pohranjuje u spremnicima nekoliko dana (obično 3 do 4 dana) kako bi se prirodno izvršio proces sedimentacije ili taloženja. Nakon tog perioda, ulje se transportira u filter prešu, koja uklanja sve preostale krute čestice. Dobiveno finalno ulje je spremno za konzumaciju (Moslavac, 2013).

Kapacitet filtracije zavisi od brzine filtracije i veličine površine filtera. Brzina filtracije zavisi od nekoliko faktora, uključujući viskoznost ulja, karakteristike taloga koji ostaje na filteru i veličinu pora na samom filteru. Ako želimo povećati brzinu filtracije, možemo dodati pomoćno filtracijsko sredstvo, što će pozitivno utjecati na proces filtracije (Dimić, 2005).



Slika 11 Filter preša

Nusproizvod koji se dobiva kontinuiranim prešanjem uljarica u pužnoj preši naziva se pogača. Količina ulja koja ostaje u pogači nakon prešanja uljarica obično se kreće u rasponu od 5 do 20 %. U prošlosti se pogača često koristila kao sirovina za pripremu stočne hrane, zbog svoje

visoke nutritivne vrijednosti. Pogača je bogata bjelančevinama koje sadrže veliki broj različitih aminokiselina, kao i drugim vrijednim sastojcima, uključujući vitamine. Zbog svoje bogate hranjive vrijednosti, pogača se danas sve više koristi i u ljudskoj prehrani, te je također cijenjena kao vrijedna industrijska sirovina. Osim što služi kao stočna hrana, pogača ima širok spektar primjene u raznim industrijama i prehrambenim proizvodima. Nakon prešanja, pogača može sadržavati značajnu količinu vlage, što stvara povoljne uvjete za rast i razvoj štetnih mikroorganizama. Međutim, tijekom skladištenja, pogača ne bi trebala sadržavati više od 8 do 12 % vlage. Ako je sadržaj ulja u pogači veći, oksidacijski procesi razgradnje će biti brži. Pogaču je moguće osušiti i samljeti u brašno koje je bez glutena. Ovo brašno ima široku primjenu u pekarskoj i konditorskoj industriji, jer osim što je bez glutena, bogato je i hranjivim tvarima (Čorbo, 2008.).



Slika 12 Pogača dobivena prešanjem sjemenki maka

Jestiva biljna ulja predstavljaju izrazito osjetljiv prehrambeni proizvod podložan nepoželjnim enzimskim, kemijskim i mikrobiološkim promjenama koje uzrokuju kvarenje ulja. Prilikom skladištenja finalnog ulja, važno je obratiti pažnju na nekoliko ključnih parametara koji mogu utjecati na njegovu kvalitetu. Najopasniji čimbenici koji mogu uzrokovati kvarenje ulja uključuju povišenu temperaturu koja ubrzava oksidaciju, prisutnost vlage, nečistoće u skladišnim rezervoarima te izloženost svjetlu, koje također ubrzava oksidacijske procese. Ambalažni materijal koji se koristi za pakiranje ulja mora zadovoljiti određene zahtjeve kako bi se osigurala očuvanost proizvoda. On bi trebao spriječiti interakciju s proizvodom, potpuno zaštititi ulje, biti otporan na plinove, vodenu paru i svjetlost te izdržljiv tijekom prerade i punjenja. Također, ambalaža treba imati dobra fizička i mehanička svojstva te omogućiti lako otvaranje. Glavni cilj ambalaže je zaštita proizvoda od štetnih vanjskih utjecaja. Međutim, važno je napomenuti da ambalaža također ima značajan utjecaj na prihvatljivost proizvoda kod potrošača, zbog svog oblika, dizajna, grafičkih rješenja, teksta deklaracije i logotipova. Prije punjenja u manje ambalažne jedinice, jestiva ulja se čuvaju u skladištu u rezervoarima. Ovi rezervoari su izrađeni od nehrđajućeg čelika (inox), što osigurava da nema mogućnosti pojave korozije i održava visoku kvalitetu ulja tijekom skladištenja. Primarno pakiranje jestivih ulja obično se odvija korištenjem nekoliko vrsta ambalažnih materijala, uključujući staklo, polimerne materijale i kombinacije istih. Staklo kao ambalažni materijal ima puno pozitivnih svojstava, posebno zbog svoje kemijske inertnosti, prozirnosti i ekološke prihvatljivosti. Ono je nepropusno za vlagu i plinove, ali propušta određene spektre svjetlosti. Bezbojno staklo omogućava jasnu vidljivost proizvoda, dok zelena i smeđa stakla koriste se zbog svoje sposobnosti blokiranja ultraljubičastih zraka. Ova zelena i smeđa staklena pakiranja često su odabrana za visokokvalitetna hladno prešana ulja kako bi se očuvala njihova izvanredna kvaliteta. Na primjer, hladno prešano ulje često se pakira u staklene smeđe boce kako bi se sačuvala njegove posebne karakteristike i visoka kvaliteta (Čorbo, 2008).

Upakirano ulje se čuva u suhim, prozračnim prostorijama koje su zaštićene od izravnog sunčevog svjetla. Ove prostorije bi trebale biti toplinski izolirane kako bi se održavala stabilna temperatura skladištenja. Važno je izbjegavati skladištenje drugih namirnica s intenzivnim mirisima u blizini ulja, jer ulje lako upija strane mirise, što može negativno utjecati na njegovu kvalitetu (Curaković, 1996).



Slika 13 Staklena i plastična ambalaža za ulje

2.4. VRSTE KVARENJA JESTIVIH BILJNIH ULJA

Biljna ulja podložna su različitim nepoželjnim procesima koji dovode do promjena i kvarenja proizvoda. Ti nepovoljni procesi, koji najčešće mogu biti mikrobiološke, kemijske ili enzimske prirode, mogu dovesti do kvarenja ulja. Kada ulje kvare, dolazi do promjena u boji i mirisu, gubi se prehrambena vrijednost namirnice, te dolazi do gubitka vitamina, provitamina i esencijalnih masnih kiselina. Također, biološki aktivne tvari također gube svoju funkcionalnost. Zbog toga takva ulja i masti se ne koriste u ljudskoj prehrani, jer predstavljaju štetnost po zdravlje ljudi, već se primjenjuju u tehničke svrhe.

Obzirom na uzrok kvarenja biljnih ulja, procesi kvarenja se dijele na:

- a) Enzimske i mikrobiološke procese kvarenja,
- b) Kemijske procese kvarenja (Čorbo, 2008).

2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Enzimski procesi kvarenja su uobičajeni za ulja i masti u samim sirovinama, dok su mikrobiološki procesi značajni za proizvode koji sadrže visoki udio ulja i masti. Za ove vrste procesa u biljnim uljima potrebna je prisutnost enzima ili mikroorganizama, te odgovarajući uvjeti za njihovo djelovanje, kao što su temperatura, voda i pH vrijednost (Čorbo, 2008).

Enzimski i mikrobiološki procesi mogu se podijeliti na:

- a) Hidrolitičku razgradnju,
- b) β -ketooksidaciju.

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja biljnih ulja podrazumijeva proces oslobađanja masnih kiselina iz molekula triglicerida uz uključenost vode i lipolitičkih enzima (lipaza). Ovaj postupak hidrolize odvija se unutar ulja sadržanog u plodu ili sjemenkama, naročito ako su navedeni dijelovi podložni stiskanju, oštećenju ili prezrelosti. Indikator hidrolitičkog kvarenja očituje se kroz količinu slobodnih masnih kiselina (SMK) koje se stvaraju uslijed razdvajanja esterskih veza između alkohola glicerola i masne kiseline.

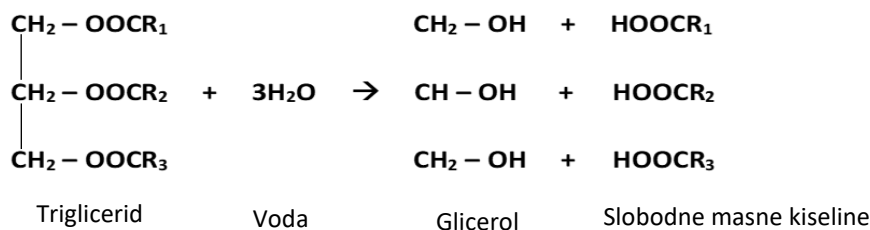
Slobodne masne kiseline (SMK) nemaju izražen okus ni miris i same po sebi ne predstavljaju štetnost za ljudsko zdravlje. Međutim, one mogu negativno utjecati na kvalitetu ulja iz više razloga:

- a) SMK smanjuju stabilnost ulja od oksidacije,
- b) Karboksilna skupina SMK ima prooksidacijsko djelovanje, što ubrzava razgradnju hidroperoksida i stvaranje sekundarnih oksidacijskih produkata ulja,
- c) SMK potiču migraciju iona metala s metalnih dijelova opreme i spremnika u ulje.

Sve ove promjene mogu značajno umanjiti trajnost i kvalitet biljnog ulja.

Hladno prešana i djevičanska ulja ne smiju imati udio slobodnih masnih kiselina veći od 2 %, izraženih kao oleinska kiselina (NN 11/19). Hidrolitički proces razgradnje ulja može se zaustaviti inaktivacijom lipolitičkih enzima. Ovo se postiže primjenom ekstremnih temperatura, visokih (iznad 80 °C) i niskih (ispod -20 °C). Budući da oslobađanje većih količina

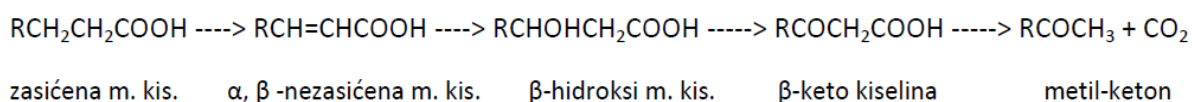
masnih kiselina izaziva stvaranje pjene, ova pjena se uklanja tijekom rafiniranja ulja (Velagić – Habul, 2010).



Slika 14 Hidroliza triacilglicerida (Čorbo, 2008).

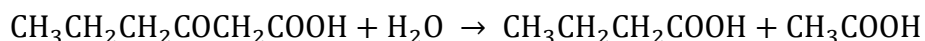
β – ketooksidacija

Uzročnici ovog procesa su plijesni iz skupine *Aspergillus* i *Penicillium*, zajedno s bakterijama *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Ovi navedeni mikroorganizmi napadaju zasićene masne kiseline u prisustvu kisika iz zraka, usmjeravajući se prema metilenskoj grupi u β-položaju. Ova interakcija rezultira stvaranjem primarnih produkata reakcije, odnosno β-keto kiselina, uz pojavu sekundarnih produkata reakcije kao što su metil ketoni.



Slika 15 Reakcija β – ketooksidacije

U prisustvu vode, umjesto stvaranja metil ketona iz β-keto kiseline, mogu se formirati dvije masne kiseline: maslačna kiselina i octena kiselina. Ovo je prikazano sljedećom reakcijom:



Proces β-ketooksidacije može se zaustaviti uspostavljanjem specifičnih uvjeta koji sprečavaju rast mikroorganizama. Ovo se može postići kroz primjenu postupaka poput sterilizacije, pasterizacije, dodavanja aditiva i drugih sličnih mjera (Moslavac, 2013.).

2.4.2. Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja

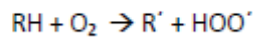
Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja su:

- a) Autooksidacija,
- b) Termooksidacija,
- c) Reverzija.

Autooksidacija ulja predstavlja proces oksidacijskog raspada nezasićenih masnih kiselina putem autokatalitičkog mehanizma, temeljenog na radikalima u lancu reakcije. Ovaj složeni proces obuhvaća mnoštvo povezanih reakcija. Parametri kao što su brzina, tok, vrsta i količina proizvoda u autooksidacijskom procesu ovise o faktorima kao što su sastav masnih kiselina, položaj masnih kiselina na glicerolu (pri čemu je α -položaj osjetljiviji od β -položaja), stupanj nezasićenosti, prisutnost i djelovanje antioksidansa, parcijalni tlak kisika, priroda površine koja dolazi u kontakt s kisikom, kvaliteta svjetla, temperatura, itd. (Velagić – Habul, 2010). Porastom temperature, autooksidacija ulja i masti se ubrzava, a sniženjem smanjuje, s tim što se ne može u potpunosti spriječiti, tako da se proces autooksidacije odvija i pri temperaturi < -20 °C. Kako povišena temperatura ubrzava i djelovanje kisika na nezasićene masne kiseline i razgradnju hidroperoksida, utjecaj temperature na brzinu oksidacije naročito je naglašen kod biljnih ulja s visokim udjelom polinezasićenih masnih kiselina. Utjecaj svjetla na autooksidaciju ulja i masti je vrlo dobro proučen. Ispitivanja su pokazala da kraće valne dužine < 380 nm u većoj mjeri ubrzavaju oksidaciju, jer pospješuju i reakciju autooksidacije i razgradnju hidroperoksida. Za održivost jestivih ulja i masti važan je utjecaj vidljivog dijela spektra koji, također, ubrzava autooksidaciju, ali u manjoj mjeri u usporedbi s nižim valnim dužinama. Pakiranje ulja u ambalažu nepropusnu za svjetlo, jedan je od načina sprečavanja utjecaja svjetla na autooksidaciju i povećavanja održivosti.

Ioni metala (Cu, Fe, Ni i dr.) prisutni u uljima i mastima, u vrlo malim koncentracijama, su izraziti prooksidansi (Moslavac, 2013). Reakcija autooksidacije može biti podijeljena na tri dijela: inicijacija, propagacija i terminacija (Moslavac, 2013). Faza inicijacije označava početak autooksidacijskog procesa ulja, a temelji se na formiranju početnog slobodnog lipidnog

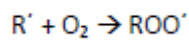
radikala (R'), pri čemu se pretpostavlja da kisik iz zraka, kada direktno reagira s masnom kiselinom, stvara radikale prema sljedećoj reakciji:



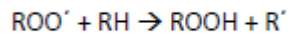
(masna kiselina) (slobodni radikali)

U početnoj fazi još uvijek nema nastalih hidroperoksida ili ima u izuzetno malim količinama, pa je ova faza autooksidacije usporena.

Faza propagacije je druga faza procesa autooksidacije ulja:



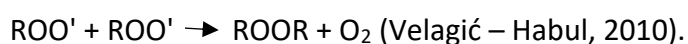
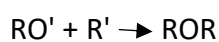
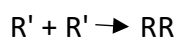
slobodni radikal peroksid



hidroperoksid (Lawson, 1995)

Razgradnja hidroperoksida dovodi do stvaranja raznovrsnog skupa aldehida, ketona i ugljikovodika. Ovi spojevi su odgovorni za prisutnost karakterističnog zagušujućeg mirisa i okusa (Lawson, 1995).

Faza terminacije označava završetak autooksidacijskog procesa. Lančana reakcija oksidacije doseže svoj kraj kada su slobodni radikali neutralizirani, odnosno kada su međusobno povezani (Lawson, 1995). Terminacijska faza obuhvaća sljedeće reakcije koje završavaju stvaranje stabilnih produkata (ne radikala) i prekidom lančanih promjena:



RH – masne kiseline,

ROOH – hidroperoksid,

R' , RO' - slobodni radikali,

HOO' - radikal vodikovog peroksida

ROO' - radikal peroksida,

RR , ROR , $ROOR$ – polimeri.

Tijekom autooksidacije nezasićenih masnih kiselina nastaju dvije skupine produkata:

a) Primarni produkti – monohidroperoksidi,

b) Sekundarni produkti – stabilni produkti lančane reakcije, koji mogu biti alkani, alkeni, aldehidi i ketoni, a nastaju razgradnjom hidroperoksida (Moslavac, 2013).

Termooksidacija

Proces uklanjanje vodikova atoma iz metilenske grupe masne kiseline, potičući tako stvaranje hidroperoksida, može se dobiti putem zagrijavanja, kao što se događa tijekom procesa prženja i obrade hrane. No, ovaj proces je zahtjevniji i podložan određenim uvjetima. Na primjer, prilikom prženja, povišene temperature ulja uzrokuju isparavanje vode i ulja, čime značajno smanjuju parcijalni tlak kisika na površini. Ovo je ključno za produljenje indukcijskog perioda autooksidacije lipida. U isto vrijeme, visoke temperature olakšavaju i ubrzavaju većinu koraka u lancu reakcija (Velagić – Habul, 2010).

Tijekom termooksidacije ulja nastaju oksidacijski produkti, uključujući hidroperokside i produkte njihove razgradnje. Također, formiraju se produkti termooksidacije, koji obuhvaćaju cikličke masne kiseline, dimeri i polimeri masnih kiselina i triacilglicerola, oksipolimeri te druge hlapljive i nehlapive spojeve.

Odvijanje termooksidacije ovisi od temperature i vremena zagrijavanja, te vrste ulja. Određivanje stupnja oksidacije provodi se složenim kromatografskim metodama i određivanjem jodnog broja. Ukoliko je jodni broj snižen za 5 %, takvo ulje se ne može koristiti za prženje (Moslavac, 2013).

Reverzija

Reverzija je kemijski proces koji se pojavljuje kod ulja od soje i repice, gdje nakon kratkog perioda skladištenja nastaju neugodan okus i miris. Postoje nekoliko teorija o uzrocima reverzije, uključujući oksidaciju linolenske kiseline, oksidaciju izolinolenske kiseline, reakcije fosfatidnih spojeva, prisutnost neosaponificirajućih tvari i nastanak oksidacijskih polimera. Pojavu reverzije znatno ubrzava svjetlo, pa se preporučuje pakiranje ulja u ambalažu koja ga štiti od utjecaja svjetla (Moslavac, 2013).

2.5. Stabilizacija ulja

Poboljšanje stabilnosti biljnih ulja od oksidacijskog kvarenja postiže se dodavanjem antioksidanasa, kako prirodnih tako i sintetskih. Antioksidansi su tvari koje inhibiraju, odnosno usporavaju oksidacijsko kvarenje ulja. Dodatak sinergista zajedno s antioksidansima također doprinosi ovom procesu.

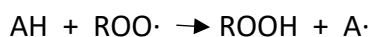
2.5.1. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijski spojevi otkriveni 1920. g. koji u malim koncentracijama, u manjoj ili većoj mjeri usporavaju oksidacijsko kvarenje ulja i masti.

Mehanizam djelovanja antioksidansa:

Antioksidansi usporavaju oksidacijsko kvarenje jestivih biljnih ulja i masti preko 2 reakcije:

1. reakcija - antioksidans (AH) daje vodik (H) koji se veže na slobodni radikal masne kiseline (R•) ili slobodni radikal peroksida (ROO•)



2. reakcija - slobodni radikal antioksidansa (A•) se veže na slobodni radikal masne kiseline (R•) ili slobodni radikal peroksida (ROO•). Obje reakcije prekidaju lančanu reakciju oksidacije i na taj način antioksidans produžuje oksidacijsku stabilnost (ili održivost) ulja i masti za 3-6 puta. Da bi neki kemijski spoj bio antioksidans, mora lako oslobađati vodik (H), zbog toga je najveći broj antioksidanasa fenolnog tipa jer imaju aktivni H atom.

Antioksidacijsko djelovanje nekog antioksidansa izražava se pomoću antioksidacijskog indeksa (AI) koji pokazuje koliko puta je povećana stabilnost ili održivost ulja i masti dodatkom antioksidansa.

$$AI = S2/S1$$

S2 - održivost ulja s dodanim antioksidansom

S1 - održivost ulja bez dodanog antioksidansa

Kod nekih antioksidanasa povećanjem koncentracije povećava se i AI, a kod nekih dodanih u većem udjelu djeluju suprotno, kao prooksidansi te ubrzavaju oksidacijsko kvarenje ulja i masti (Moslavac, 2013).

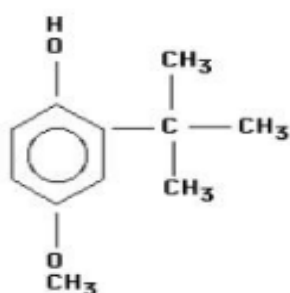
Vrste antioksidanasa:

Postoji veliki broj prirodnih i sintetskih antioksidanasa, ali se za stabilizaciju jestivih ulja i masti u praksi ne koriste svi. Općenito, prirodni antioksidansi imaju snažnije, učinkovitije i zdravstveno sigurnije djelovanje u usporedbi sa sintetskim alternativama. Međutim, važno je napomenuti da prirodni antioksidansi obično imaju višu cijenu u usporedbi sa sintetskim antioksidansima.

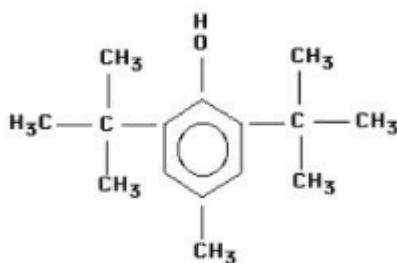
- a) Prirodni antioksidansi – dodaju se u koncentraciji 0,05 - 0,3 %
- Najistaknutiji prirodni antioksidansi su tokoferoli, uključujući α -tokoferol, β -tokoferol, γ -tokoferol i δ -tokoferol. Ovi tokoferoli se međusobno razlikuju po prisutnosti i položaju metilnih skupina u kromanolnom prstenu (Gunstone, 2003). Antioksidacijska aktivnost tokoferola se povećava od α prema δ (Belitz, Grosch, Schieberle, 2004). Likopen, najmoćniji antioksidans u karotenoidnoj skupini, obilno se javlja u rajčici. Ekstrakti začinskih biljaka (ružmarin, kadulja, zeleni čaj i dr.) pokazuju efektivno antioksidacijsko djelovanje kod stabilizacije ulja i masti. Dodatkom antioksidansa ne smije se promijeniti okus, boja i miris ulja. Među tokoferolima i askorbil palmitatom, ekstrakt ružmarina ima najizraženiju

antioksidacijsku aktivnost. Kada se kombinira sa askorbil palmitatom i limunskom kiselinom, postiže se dodatno povećanje antioksidacijskog efekta. Međutim, kada se kombinira sa α -tokoferolom, primijećen je negativan sinergistički efekt (Hraš i sur., 2000).

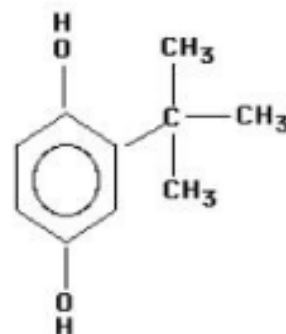
b) Sintetski antioksidansi - dodaju se u koncentraciji od 0,005 do 0,01 %. Najviše se upotrebljavaju: butil hidroksianisol (BHA), butil hidroksitoluen (BHT), tercijarni butilhidrokinon (TBHQ), alkil esteri galne kiseline: propilgalat (PG), butilgalat (BG), oktilgalat (OG) i dodecilgalat (DG).



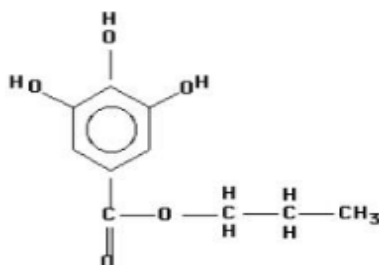
BHA



BHT



TBHQ



propil galat

Slika 16 Sintetski antioksidansi

Ispitivanja su pokazala da je za stabilizaciju ulja i masti bolje dodati smjesu antioksidanasa umjesto jednog, postoji sinergističko djelovanje jednog antioksidansa na drugi, pa dodani zajedno imaju bolje antioksidacijsko djelovanje. Svaka zemlja zakonskim propisima regulira koji antioksidansi i u kojim udjelima su dozvoljeni (kao aditivi) za stabilizaciju jestivih ulja i masti.

Antioksidansi koji se koriste u prehrani moraju zadovoljavati slijedeće uvjete:

- da se dobro otapaju u uljima i mastima,
- da imaju aktivno djelovanje prilikom dodavanja u vrlo malim koncentracijama (0,001 do 0,02 %),
- da ne smiju prouzrokovati stran okus, miris i boju ulja, ni nakon dužeg skladištenja ili zagrijavanja,
- da antioksidacijsko djelovanje ne smije biti ograničeno samo na mast, već mora biti prenijeto i na proizvod u kojem se mast nalazi,
- da ne smiju biti previše skupi, da ne povećaju cijenu proizvoda,
- da identifikacija i određivanje antioksidanasa u proizvodima mora biti jednostavna (Moslavac, 2013).

2.5.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodani uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje 1 - 3 puta. Sinergisti koji se najviše koriste u kombinaciji sa antioksidansima su: kiseline (limunska, askorbinska, vinska i octena), askorbil palmitat i lecitin. Količina sinergista koja se dodaje u biljna ulja i masti regulirana je zakonskim propisima. Uz antioksidanse dodaju se u udjelu 0,005 - 0,02 % (Čorbo, 2008).

Sinergisti u uljima i mastima djeluju na 3 načina:

1. vežu tragove metala, inaktiviraju ih i isključuju njihovo prooksidacijsko djelovanje na proces oksidacijskog kvarenja,
2. daju vodikov atoma (H) slobodnom radikalu antioksidansa (A.), regeneriraju ga pa produžuju vrijeme njegovog djelovanja,
3. spriječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida, sinergist se veže na radikal antioksidansa i spriječava njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Čorbo, 2008).

2.6. Metode određivanja stupnja oksidacije jestivih biljnih ulja

Različite metode se primjenjuju za procjenu oksidacijskog kvarenja (promjene okusa, mirisa ili boje) ulja i masti. Pomoću stupnja oksidacije ulja i masti određuje se njihova kvaliteta, pogodnost za prehranu te dozvoljeni vremenski period skladištenja. S obzirom na veliki broj metoda koje se koriste za praćenje oksidacijskih promjena masti, nijedna ne pokriva sve produkte razgradnje. Stoga se često primjenjuje kombinacija više metoda kako bi se postigao sveobuhvatniji uvid u stupanj oksidacije (Moslavac, 2013).

Za određivanje primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja i masti najčešće se u praksi primjenjuju sljedeće metode:

- a) Senzorske,
- b) Kemijske,
- c) Fizikalne.

a) Senzorska ispitivanja

Unatoč subjektivnoj prirodi i ograničenosti u donošenju konačne procjene proizvoda, stupnjevi oksidacije igraju ključnu ulogu u ispitivanju kvalitete ulja i masti. Kada se određuje stupanj oksidacije, senzorsko ispitivanje temelji se na evaluaciji neugodnog, užeglog mirisa i okusa koji proizlaze iz prisutnosti sekundarnih razgradnih produkata oksidacijskog kvarenja ulja i masti (Moslavac, 2013).

Tablica 9 Prag osjetljivosti pojedinih isparljivih sastojaka (Čorbo, 2008).

Isparljivi sastojci	Prag osjetljivosti (mg/kg)
Ugljikovodici	90-2150
Supstituirani furani	2-27
Vinil alkoholi	0,5-3
1-Alkeni	0,02-9
2-Alkenali	0,04-2,5
Alkanali	0,04-1,0
Trans-2,4- alkadienali	0,04-0,3
Izolirani alkadienali	0,002-0,3
Izolirani ci-alkenali	0,0003-0,1
Trans-cis-2,4-alkadienali	0,002-0,006
Vinil ketoni	0,000002-0,006

b) Kemijska ispitivanja

Peroksidni broj (Pbr)

Određivanje peroksidnog broja je jedna od najčešće primjenjivanih metoda za analizu primarnih produkata (peroksidi, hidroperoksidi) oksidacije ulja. Za ovakvo određivanje najčešće se koriste jodometrijske tehnike. Rezultati se iskazuju u milimolima aktivnog kisika po kilogramu masti (mmol O₂/kg) ili miliekvivalentima. Prema nekim istraživanjima, postoji značajna povezanost između senzorskih karakteristika i peroksidnog broja, no kod nerafiniranih biljnih ulja ta povezanost može biti teško vidljiva zbog naglašenih aroma (Čorbo, 2008). Metoda za određivanje koncentracije peroksida temelji se na redukciji hidroperoksidne grupe s HI ili Fe²⁺ (Belitz, Grosch, Schieberle, 2004).

Anisidinski broj (Abr)

Primarni produkti oksidacije ulja (peroksidi i hidroperoksidi) su nestabilni i podložni brzom razgradnji pri povišenim temperaturama. Razgradnja hidroperoksida rezultira stvaranjem

isparljivih aldehida koji su glavni uzročnici neugodnog okusa i mirisa ulja. Ti aldehidi se uklanjaju tijekom procesa dezodorizacije, kod procesa rafinacije ulja. Dio tih aldehida ostaje vezan uz trigliceride, što ih čini manje isparljivima i predstavlja neisparljive produkte oksidacije. Anisidinski broj omogućava direktno određuje prisutnosti neisparljivih karbonilnih spojeva, koji su sekundarni produkti oksidacije. Ovaj broj se temelji na reakciji povišenih nezasićenih aldehida s p-anisidinom u kiselom okruženju, u prisutnosti octene kiseline. Iz vrijednosti anisidinskog broja može se procijeniti i održivost jestivog ulja (viša vrijednost ovog broja - slabija održivost ulja). Iz vrijednosti peroksidnog broja i anisidinskog broja izračunava se oksidacijska vrijednost (OV), ili Totox broj, koja daje dobar uvid u količinu primarnih i sekundarnih produkata oksidacije.

$$OV = 2Pbr + Abr$$

Tiobarbiturni broj (TBK test - test tiobarbiturne kiseline)

Kod ove kolorimetrijske metode mjeri se intenzitet ružičaste boje na 532 nm, a koja nastaje kao rezultat reakcije tiobarbiturne kiseline s malonaldehidom (sekundarni produkt oksidacije polinezasićenih masnih kiselina). Test tiobarbiturne kiseline je preferirana metoda za detekciju lipidne peroksidacije u biološkim sustavima (Belitz, Grosch, Schieberle, 2004).

Tablica 10 Prikaz kemijskih metoda za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja i masti (Dimić, Turkulov, 2000).

ANALITIČKA METODA: Kemijske metode	ISPITIVANI PARAMETAR
Peroksidni broj (Pbr)	Hidroperoksidi, peroksidi
TBK test (broj)	Malonaldehid
Karbonilni broj	Svi spojevi sa karbonilnom skupinom
Anisidinski broj (Abr)	Svi isparljivi karbonilni spojevi (2 – enail, 2,4 – dieni)
Kreis-ov test	Epoksaldehidi i acetali

Kemijska luminiscencija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Oksidacijska vrijednost (OV)	Ukupni sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije

c) Fizikalna ispitivanja

Od fizikalnih metoda, upotrebljavaju se UV – spektrofotometrija, IR – spektrofotometrija, NMR (nuklearna magnetska rezonancija), Fluorescencija, GC – plinska kromatografija, indeks refrakcije, dielektrična konstanta, polarografija i kulonometrija (Moslavac, 2013).

Tablica 11 Prikaz fizikalnih metoda za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja i masti (Dimić, i Turkulov, 2000).

ANALITIČKA METODA: Fizikalne metode	ISPITIVANI PARAMETAR
UV – spektrofotometrija	Konjugirani dieni i trieni
IR – spektrofotometrija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
NMR (nuklearna magnetska rezonancija)	Hidroperoksidi i alkoholi
Fluorescencija	Karbonilni spojevi (malonaldehid) i ketoni
GC – plinska kromatografija	Isparljivi spojevi
Indeks refrakcije	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Dielektrična konstanta	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Polarografija	Hidroperoksidi
Kulonometrija	Hidroperoksidi

2.7. Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja

Održivost jestivih biljnih ulja se najčešće sagledava preko oksidacijske stabilnosti. Održivost je vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije. Razumijevanje trajnosti proizvoda iznimno je bitno kako bi se unaprijed procijenilo koliko dugo ti proizvodi mogu zadržati svoju kvalitetu bez značajnih promjena. Ovo je od posebnog značaja i za određivanje roka upotrebe ulja. Važno je s velikom pažnjom i odgovornošću pristupiti procjeni trajnosti i definiranju roka upotrebe kod jestivih nerafiniranih ulja. U slučaju ovih jestivih biljnih ulja, gdje nedostaje proces rafinacije, moguće je prisustvo komponenata (produkti oksidacije, metalni ioni i slično) koje mogu negativno utjecati na trajnost. S druge strane, povećan sadržaj prirodnih sastojaka s antioksidacijskim svojstvima (tokoferoli, karotenoidi, fenolni spojevi itd.) može pozitivno doprinijeti dugovječnosti ulja. Trajnost ovisi o vrsti ulja i njegovom masnom kiselinskom sastavu. Metode koje se koriste za procjenu trajnosti temelje se na ubrzanoj oksidaciji ulja pod utjecajem jednog ili više faktora koji ubrzavaju ovaj proces. U praksi, najčešće su korištene metode u kojima se oksidacija ulja ubrzava putem povišene temperature i provjetravanjem zraka kroz uzorak. Metode koje se danas u praksi najčešće primjenjuju za određivanje održivosti ulja su testovi ubrzane oksidacije: Rancimat test (ISO-metoda), OSI indeks (AOCS-metoda), Schaal oven test (Oven test), AOM test (Swift test), Test održivosti na 98 °C (Moslavac, 2013).

1. Rancimat test - OSI index

Rancimat test temelji se na ubrzanom kvarenju biljnih ulja i masti pri povišenim temperaturama uz cirkulaciju zraka kroz uzorak u Rancimat uređaju. Indukcijski period (IP) određuje se mjerom količine nižemolekularnih isparljivih kiselina koje se oslobađaju. Tijekom autooksidacije ulja, znatne količine isparljivih kiselina nastaju nakon završetka indukcijskog perioda, pri čemu većinu čini mravlja kiselina. Osim toga, manje količine octene, propionske, buterne i kapronske kiseline te nekih nižemolekularnih spojeva također se formiraju. Unošenjem ovih isparljivih spojeva iz reakcijske posude u destiliranu vodu i mjerenjem porasta provodljivosti moguće je neizravno pratiti napredak oksidacije ulja. Indukcijski period neposredno ukazuje na otpornost ulja prema oksidaciji. Što je indukcijski period duži ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost, tj. održivost. Današnji suvremeni uređaji imaju mogućnost za

ispitivanje održivosti ulja u temperaturnom području 40 - 220 °C. Najčešće se koriste u testu temperature 100, 110 i 120 °C (Čorbo, 2008).

2. *Schaal oven test (Oven test)*

Schaal oven test, također poznat kao Oven test, spada u kategoriju najstarijih i najosnovnijih metoda za provjeru trajnosti biljnih ulja. Uzorci ulja se čuvaju u sušioniku pri stalnoj temperaturi od $63 \pm 2^\circ\text{C}$, dok se prate promjene u porastu peroksidnog broja ili senzorskim svojstvima. Rezultat za održivost ulja primjenom ovog testa može se izraziti na više načina, i to kao:

- vrijeme u danima za koje peroksidni broj dostigne određenu vrijednost,
- vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena (obično četiri dana testa) ili
- vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užglosti putem senzorskih ispitivanja (Čorbo, 2008).

3. *AOM metoda - Active Oxygen Method (Swift test)*

Uzorci ulja podvrgavaju se zagrijavanju u Swift uređaju na preciznoj temperaturi od $97,8^\circ\text{C}$, uz istovremeno propuštanje pročišćenog zraka kroz njih. Uzorci se redovito uzorkuju tijekom određenog vremenskog intervala i određuje se peroksidni broj. Ovaj postupak traje sve dok se ne postigne granična vrijednost peroksidnog broja od 5 mmol O_2/kg . Ova metoda je standardizirana i reproducibilna, a smatra se da jedan sat održivosti u uvjetima Swift testa ekvivalentno odražava otprilike 20 sati održivosti pri sobnoj temperaturi (Dimić, 2005).

4. *Test održivosti pri 98 °C*

Kod ovog testa ulje (mast) se zagrijava u sušioniku pri 98°C , a koristi se u nedostatku Swift uređaja. Metoda testa održivosti pri 98°C razvila se u nedostatku Swift uređaja, a temelji se na zagrijavanju ulja na 98°C u sušioniku. Rezultati ispitivanja su pokazali da jedan sat ispitivanja ulja ovom metodom, odgovara 10 do 15 dana čuvanja uzorka pri sobnoj temperaturi (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj parametara prešanja sjemenki maka ozime sorte *Oz* na iskorištenje ulja te odrediti parametre kvalitete dobivenog ulja i pogače. Korištena je pužna preša s pužnicom dubine navoja 5 mm. Parametri prešanja koji su bili praćeni su: nastavak koji se stavlja na izlaz glave preše kako bi se formirala pogača (mm), temperatura grijača glave preše (°C), frekvencija elektromotora kod rada pužne preše (Hz), vrijeme prešanja (min). Cilj je bio odrediti parametre prešanja pomoću kojih se dobije najveći volumen sirovog makovog ulja. Osim toga ispitivana je i održivost proizvedenog hladno prešanog makovog ulja bez dodanog antioksidansa kao i održivost s različitim antioksidansima u različitim koncentracijama, te uz dodatak sinergista u različitim kombinacijama, primjenom Oven testa. Umjetni i prirodni antioksidansi koji su korišteni tijekom ispitivanja su: propil galat, ekstrakt kadulje, ekstrakt ružmarina (tip *Stabilenhance*), mješavina tokoferola, ekstrakt ružmarina (tip *Oxy'Less CS*), ekstrakt lavande, liofilizirani trop jabuke, ekstrakt gorušice, ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt zelenog čaja s 95 % polifenola. Korišteni sinergisti su: limunska kiselina, kafeinska kiselina i ružmarinska kiselina. Cilj je bio istražiti koji je od ispitivanih antioksidanasa najpogodniji za porast održivosti hladno prešanog makovog ulja. Uzorci su bili termostatorani u sušioniku na 63° C, te se porast njihovih peroksidnih brojeva pratio kroz 6 danau razmaku nekoliko dana. Prije provođenja testa održivosti makovog ulja, osnovni parametri kvalitete ulja utvrđeni su primjenom standardnih metoda, uključujući peroksidni broj, udio slobodnih masnih kiselina, prisutnost netopljivih nečistoća, količina vlage te određivanje jodnog broja i saponifikacijskog broja.

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Materijali

3.2.1.1. Sjemenke maka

Sirovina za prešanje sjemenki maka ozime sorte *Oz* u laboratorij je dostavljena očišćena i osušena. Vizualnim pregledom ispitivana sirovina bila je prihvatljiva za rad bez velikog broja primjesa i ostalih nečistoća.



Slika 17 Sjemenke maka ozime sorte Oz

3.2.1.2. Antioksidansi i sinergisti

Umjetni i prirodni antioksidansi koji su korišteni tijekom ispitivanja su: propil galat, eterično ulje kadulje, ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance OSR 5), mješavina tokoferola, ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less CS), ekstrakt lavande, liofilizirani trop jabuke, ekstrakt gorušice, ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt zelenog čaja sa 95 % polifenola.

Korišteni sinergisti su: limunska kiselina, kafeinska kiselina i ružmarinska kiselina.



Slika 18 Korišteni antioksidansi i sinergisti

Propil galat je sintetski antioksidans E310, prah, sivo – bijele boje, bez mirisa. Točka tališta je 146 do 150 °C. Preporučena količina doziranja je od 20 do 200 ppm. U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada koristio se u koncentraciji 0,01 %.

Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance OSR 5) je proizvod u tekućoj formaciji i topljiv je u vodi. Proizvod je biljnog podrijetla i sadrži 5-5,5 % karnosolne kiseline i zajedno sa karnosolom (5,5-6,5 %). Proizvođač je firma Naturex, Francuska. U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada koristio se u koncentracijama 0,1 %, 0,2 %, 0,3 % te u kombinacijama sa pojedinim synergistima (0,01 % limunske kiseline, 0,01 % kafeinske kiseline i 0,01 % ružmarinske kiseline).

Mješavina tokoferola ima sastav: alfa tokoferol 0-15 %, beta tokoferol 5 %, gama tokoferol 55-75 % i delta tokoferol 20-30 %, proizvođač je DSM Nutritional Products Ltd, Švicarska. U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada koristio se u koncentracijama 0,1 %, 0,2 %, 0,3 % te u kombinacijama sa pojedinim synergistima (0,01 % limunske kiseline, 0,01 % kafeinske kiseline i 0,01 % ružmarinske kiseline).

Ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) je proizvod u praškastoj formi, a proizveden je u firmi Naturex (Francuska). Ekstrakt je dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis* L. Specifikacija ekstrakta ružmarina Oxy'Less CS: udio karnosolne kiseloine 18-22 %, zaštitni faktor > 12, suha tvar ekstrakta 92-98 %. Ima bež boju i sposobnost otapanja u vodi. U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada koristio se u koncentracijama 0,1 %, 0,2 %, 0,3 % te u kombinacijama sa pojedinim synergistima (0,01 % limunske kiseline, 0,01 % kafeinske kiseline i 0,01 % ružmarinske kiseline).

Prirodni ekstrakt zelenog čaja dobiva se iz listova zelenog čaja (*Camellia sinensis* L.), proizveden je u tekućoj formi (060 ETOH), a firma proizvođač je Irex aroma. U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada koristio se u koncentracijama 0,1 %, 0,2 %, 0,3 % te u kombinacijama sa pojedinim synergistima (0,01 % limunske kiseline, 0,01 % kafeinske kiseline i 0,01 % ružmarinske kiseline).

Ekstrakt zelenog čaja sa 95 % polifenola proizveden je u firmi Dankam solution, u praškastoj je formi.

Ekstrakt lavande, ekstrakt gorušice izrađeni su na PTF – u (2 g biljke – 100 mL 70 % etanola pri čemu je proizvedena tinktura pa isparavanjem etanola dobiven je ekstrakt).

Eterično ulje kadulje je dobiveno destilacijom vodenom parom iz osušenih listića kadulje, botaničko ime je *Salvia Officinalis* L. Proizveden je u firmi Naturex, u tekućem je stanju i topljiv u ulju.

Limunska kiselina (monohidrat $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, anhidrid $C_6H_8O_7$) E 330, je bijeli kristalni prah, lako topljiv u vodi, proizvođač T.T.T. d.o.o., Hrvatska. U eksperimentalnom dijelu korišteno je 0,01 % limunske kiseline kao dodatak antioksidansima.



Slika 19 Ispitivani antioksidansi i sinergisti

3.2.2. Metode

3.2.2.1. Hladno prešanje sjemenke maka i filtracija sirovog ulja

Za postupak prešanja sirovine sjemenke maka sorte *Oz*, korištena je laboratorijska kontinuirana pužna preša kapaciteta prerade uljarice 20 kg/h i snage elektromotora 1,5 kW. Prilikom postupka prešanja mijenjani su različiti parametri. Ispitivani su: promjena temperature grijača glave preše, promjer nastavka i frekvencija elektromotora koji utječu na vrijeme prešanja i volumen dobivenog ulja.



Slika 20 Proces proizvodnje sirovog ulja i pogače sa pužnom prešom

Nakon provođenja prešanja na pužnoj preši dobvieno sirovo ulje je skladišteno u prozirne, zatvorene staklene posude te je smješteno u tamnu prostoriju na sobnu temperaturu. Nakon 14 dana taloženja uslijedila je filtracija. Filtracija se provodila uz pomoć vakuum pumpe kako bi se uklonile sve zaostale sitne krute čestice iz ulja.



Slika 21 Proces filtracije sirovog ulja

Filtrirano hladno prešano ulje skladišteno je u tamne staklene boce s plastičnim čepom u tamnoj prostoriji na sobnoj temperaturi. Skladišteno je tjedan dana nakon čega se vršilo ispitivanje osnovnih parametara kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja.



Slika 22 Skladištenje filtriranog hladno prešanog ulja u tamnim staklenim bocama

3.2.2.2. Određivanje vlage u sjemenkama i pogači

Ispitivanje sadržaja vlage u sjemenkama i pogači provodi se prema standardnoj metodi (ISO 665:1991) u sušioniku na temperaturi od 103 ± 2 °C. U osušenu i izvaganu posudicu stavlja se 5 g uzorka, nakon čega se posudica stavlja u sušionik. Nakon dva sata sušenja, stavlja se poklopac na posudicu, te se ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu u eksikatoru. Postupak se ponavlja svakih sat vremena, pri čemu se poklopac posudice ostavlja podignutim, sve dok se ne postigne konstantna masa ili dok razlika između dvaju uzastopnih mjerenja ne prelazi 0,005 g.

Udio vode u sjemenkama i pogači računa se po formuli:

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

m_0 – masa prazne posudice (g),

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g),

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).



Slika 23 Postupak sušenja i vaganja sjemenki i pogače za određivanje udjela vode

3.2.2.3. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači SoxROC metodom

Jedan od osnovnih parametara kvalitete sjemenki uljarice je udio ulja u njoj. Na osnovi tog parametra se i formira cijena sirovine. Metode koje se koriste za određivanje udjela ulja propisane su nacionalnim ili međunarodnim normama. SoxROC je metoda koja je u ovom radu korištena za određivanje ulja, a postupak se sastoji od nekoliko koraka: Priprema uzorka podrazumijeva homogeniziranje, predušenje i vaganje uzorka. Potrebno je izvagati i tuljke s kuglicama za vrenje u koje će uzorak biti prebačen.

Ekstrakcija se provodi u dva koraka – vrenjem i ispiranjem, te naknadnim sušenjem. Ekstrakciju smo provodili u uređaju – SoxROC Extraction Unit. Vrenje započinje postavljanjem posudice s uzorcima u uređaj te određivanjem programa čime započinje grijanje uzoraka preko grijače podloge što dovodi do isparavanja uzorka. Pare će kondenzirati i prelaziti u spremnik iznad posuda. Kada je spremnik napunjen, kondenzat se prelijeva u čaše preko tuljka čime će ujedno ispirati sadržaj tuljka. Uzorak u čaši je ekstrahiran. Zadnji korak je sušenje uzorka koji se odvija u sušioniku. Nakon sušenja uzorak se važe i udio ulja računa se prema formuli:

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

- a – masa tikvice s uljem (g),
- b – masa prazne tikvice (g),
- c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 24 Uređaj za ekstrakciju ulja - SoxROC Extraction Unit

3.2.2.4. Određivanje peroksidnog broja

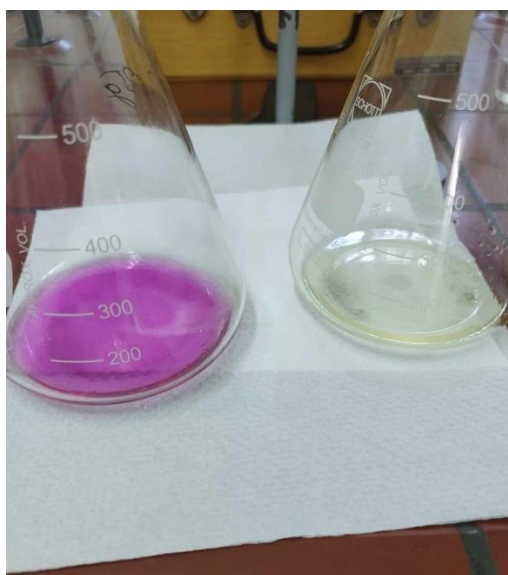
Peroksidni broj je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja neke masti ili ulja, te se koristi za određivanje prisutnosti primarnih oksidacijskih produkata, tj. hidroperoksida i peroksida. Postupak podrazumjeva dodavanje ledene octene kiseline i kloroforma u uzorak ulja te se miješa i dodaje otopina kalijevog jodida (KI). Zatim se uzorak miješa tijekom jedne minute i razrjeđuje s prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Nakon toga, u uzorak se dodaju nekoliko kapi otopine škroba kao indikatora, te se titrira s otopinom natrijeva tiosulfata sve dok boja ne nestane i ostane konstantna tijekom 15 sekundi. 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:

$$Pbr \text{ (mmol } O_2/kg) = (V1 - V0 * 5/m)$$

V1 – volumen otopine Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka ulja (mL),

V0 – volumen otopine Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL),

m – masa uzorka ulja (g).



Slika 25 Postupak titracije ulja prilikom određivanja peroksidnog broja

3.2.2.5. Određivanje SMK

Masti i ulja, osim što sadrže masne kiseline povezane u trigliceride, također uključuju slobodne masne kiseline (SMK) kao dio svog kemijskog sastava. Udio SMK u uljima varira ovisno o sirovini koja se koristi, postupku dobivanja i uvjetima skladištenja. Ovaj udio može biti izražen kroz različite parametre kao što su kiselinski broj, kiselinski stupanj ili udio oleinske kiseline. Metoda za određivanje ovog parametara temelji se na titraciji ulja s otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) uz dodatak fenolftaleina kao indikatora, sve do trenutka kada dođe do promjene boje. Udio SMK izražen kao % oleinske kiseline, računa se prema formuli:

$$SMK (\%) = V * c * M/10 * m$$

V – volumen utrošene otopine NaOH za titraciju (mL),
c – koncentracija NaOH utrošenog za titraciju (0,1 mol/L),
M – molekulska masa oleinske kiseline (282 g/L),
m – masa uzorka ulja (g).

3.2.2.6. Određivanje netopljivih nečistoća

Netopljive nečistoće u ulju obično su mehaničke nečistoće koje mogu sadržavati mineralne tvari ili organske komponente. U uljima visoke kvalitete, udio ovih nečistoća obično ne prelazi 0,05 %. Da bismo odredili udio netopljivih nečistoća, uzorak se podvrgava tretmanu s organskim otapalima poput n-heksana ili petrol-etera. Nastala otopina filtrira se kroz stakleni lijevak sa sinteriranim dnom, pri čemu se talog ispire istim otapalom. Nakon toga, netopljivi talog ostavlja se da se osuši do postizanja konstantne mase i zatim se izvaže i udio netopljivih nečistoća se računa prema formuli:

$$\% NN = \frac{m_2 - m_1}{m_0} * 100$$

NN – netopive nečistoće,

m₀ – masa uzorka (g),

m₁ – masa osušenog lijevka (g),

m₂ – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

3.2.2.7. Određivanje jednog broja po Hanušu

Jodni broj je fizikalno-kemijska konstanta koja prikazuje mjeru nezasićenosti ulja, odnosno broj dvostrukih veza u nezasićenim masnim kiselinama. U posudicu za vaganje odvažuje se 0,2g ulja. Uzorak se iz posudice prenese u suhu Erlenmeyerovu tikvicu od 300 mL i otopi u 10 mL kloroforma, pipetom se doda 25 mL otopine jednog monobromida, dobro promućka i ostavi u zatvorenoj Erlenmeyerovoj tikvici da stoji u tami 30 min. Zatim se doda 15 mL KI i oko 150 mL prethodno prokuhane ohlađene destilirane vode, te se titrira sa 0,1M otopine natrijevog tiosulfata do svjetlo žute boje. Zatim se doda 1-2 mL otopine škroba i produži titriranje do nestanka plave boje.

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

a - broj utrošenih mL 0,1 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za slijepu probu,

b - broj utrošenih mL 0,1 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za uzorak ulja,

c - masa ispitivanog uzorka ulja (g).

3.2.2.8. Određivanje saponifikacijskog broja

U Erlenmeyerovu tikvicu od jenskog ili Pyrex stakla od 150-200 mL izmjeri se oko 2 g ulja, doda 25 mL 0,5 M alkoholne otopine KOH, doda nekoliko staklenih kuglica i zagrijava uz povratni hladnjak na vodenoj kupelji pola sata, od trenutka ključanja, uz često mućkanje, dok reakcijska smjesa ne postane bistra. Poslije završene saponifikacije skine se hladnjak, a zatim se u još vruću otopinu doda nekoliko kapi 1 %-tnog otopine fenolftaleina i višak KOH odmah titrira s 0,5 M otopinom HCl-a do nestanka crvene boje.

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

A = mL 0,5 M otopine HCl utrošeni za slijepu probu,

B = mL 0,5 M otopine HCl utrošeni za glavnu probu,

Ok = odmjerena količina uzorka (g),

1 cm³ 0,5 M otopine HCl ekvivalentna je 28,1 mg KOH.

3.2.2.9. Priprema uzorka s antioksidansima i Schaal Oven test

U staklene čašice odvaži se 50 g hladno prešanog ulja te se svakom uzorku doda različiti antioksidans u zadanim koncentracijama. Uzorci s antioksidansima su se morali izmiješati i zagrijati kako bi se homogenizirali. Homogenizirani uzorci s antioksidansima, prekriveni satnim staklom, stavljaju se u sušionik čime započinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja bez i sa dodanim antioksidansima.



Slika 26 Uzorak ulja pomiješan s antioksidansima



Slika 27 Schaal oven test

Oven test podrazumijeva periodično ispitivanje peroksidnog broja ulja, skladištenog u sušioniku pri temperaturi 63 °C. Periodično ispitivanje uzoraka provodilo se kroz jedan tjedan (1. dan, 3. dan, i 6. dan). Ovim testom se prati koji antioksidans ima najbolji učinak zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja te koji dodani synergist povećava djelovanje antioksidansa.

4. REZULTATI

4.1. Utjecaj procesnih parametara prešanja na dobivanje hladno prešanog ulja maka

Tablica 12 Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenke maka sorte Oz na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm. Udio ulja u sjemenkama maka je 35,63 %, a udio vlage u sjemenkama 5,65 %. Masa uzorka za prešanje je 1 kg.

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen filtriranog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
12	60	30	5,21	370	36,00	325	650,53	14,96	7,31
9	60	30	5,54	390	40,50	340	608,63	12,71	7,12
6	60	30	5,20	400	44,00	340	624,48	12,91	7,00

N - veličina otvora glave preše (mm), F - frekvencija elektromotora (Hz), T - temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C).

Tablica 13 Utjecaj temperature grijača glave preše tijekom procesa prešanja sjemenke maka sorte Oz na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm. Masa uzorka za prešanje je 1 kg.

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen filtriranog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
6	60	30	5,20	400	44,00	340	624,48	12,91	7,00
6	80	30	6,05	407,5	48,00	345	617,68	11,81	6,73
6	100	30	5,21	418	51,00	360	612,92	12,17	6,91

Tablica 14 Utjecaj frekvencije rada elektromotora tijekom procesa prešanja sjemenke maka sorte Oz na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm. Masa uzorka za prešanje je 1 kg.

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen filtriranog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
9	60	20	7,58	400	40,00	350	573,23	10,13	7,35
9	60	30	5,54	390	40,5	340	608,63	12,71	7,12
9	60	40	3,50	380	41,00	330	644,02	15,29	6,89

4.2. Ispitivanje osnovnih parametara kvalitete dobivenog hladno prešanog ulja maka

Usporedba analitički utvrđenih vrijednosti parametara kvalitete proizvedenog makovog ulja s vrijednostima dopuštenim prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) vidljiva je u Tablici 15.

Tablica 125 Usporedba ispitanih vrijednosti kvalitete makovog ulja s dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima.

Parametar kvalitete ulja	Rezultat	Max. vrijednost prema Pravilniku
Peroksidni broj, Pbr (mmol O ₂ /kg)	0,25	7
Slobodne masne kiseline, SMK (%)	1,35	2
Vlaga, (%)	0,028	0,4
Netopljive nečistoće, NN (%)	0,096	0,05
Jodni broj, g/100 g	135,53	131-143
Saponifikacijski broj, mg KOH/g	192,42	189-194

4.3. Ispitivanje učinkovitosti antioksidanasa i sinergista Schaal Oven testom

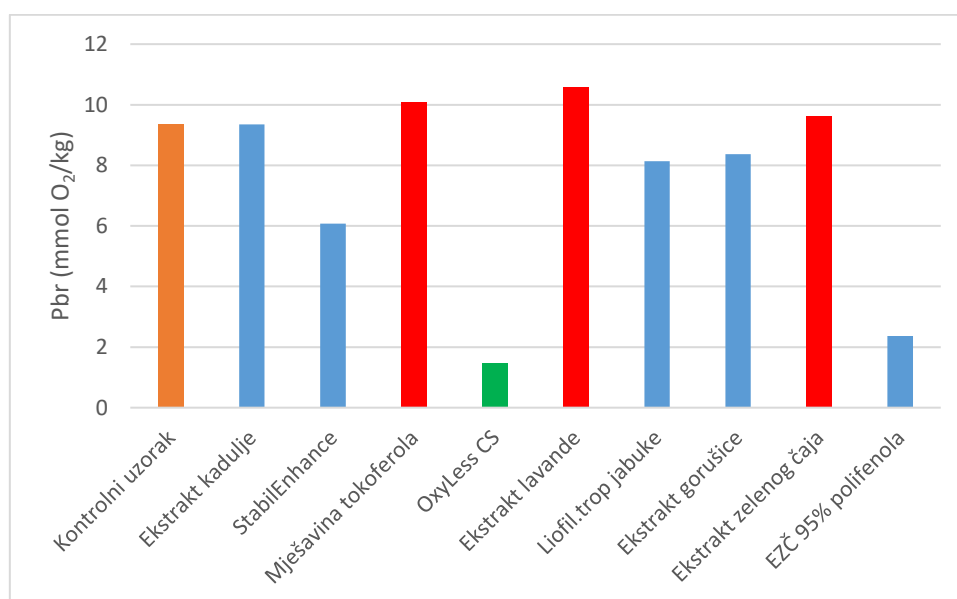
Oven testom ispitivani uzorci ulja se zagrijavaju u sušioniku na konstantnoj temperaturi 63 °C, čime se postižu ubrzani uvjeti kvarenja ulja. Cilj ovog ispitivanja je utvrditi koji antioksidans i u kojoj koncentraciji najduže osigurava kvalitetu hladno prešanog makovog ulja. Praćenje kvalitete ulja provodilo se određivanjem vrijednosti peroksidnog broja (Pbr). Ispitivanje se provodilo sve dok vrijednost peroksidnog broja ulja nije dostigla vrijednost 10 (mmol O₂/kg).

Tablica 136 Utjecaj dodatka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog makovog ulja primjenom Oven testa.

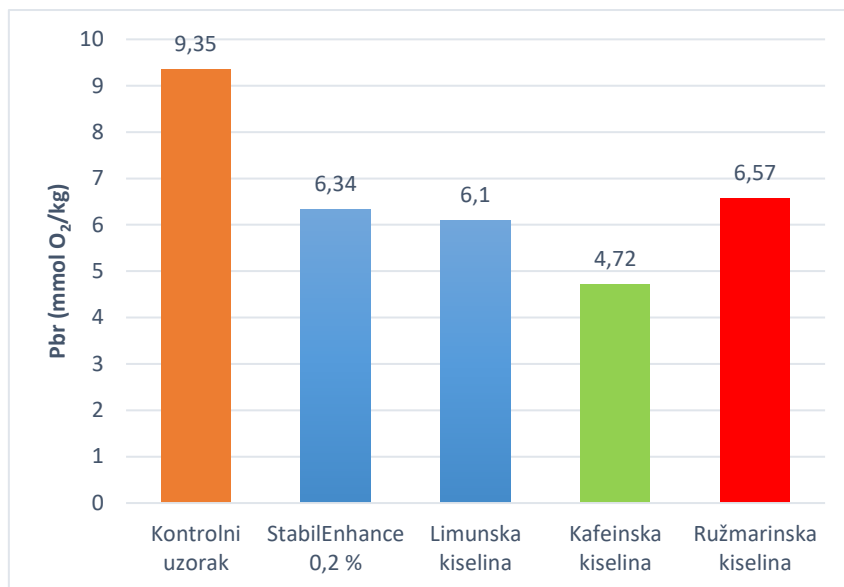
Uzorak		1. dan	3. dan	6. dan
	Konc.	Pbr (mmol O ₂ /kg)		
Uzorak bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak)		0,48	1,93	9,35
Propil galat	0,01 %	0,24	0,72	2,87
Ekstrakt kadulje	0,05 %	0,48	1,20	9,01
	0,1 %	0,24	1,44	9,35
Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance)	0,1 %	0,48	1,20	6,07
	0,2 %	0,47	1,45	6,34
	0,3 %	0,49	1,60	7,16
Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance) + limunska kiselina	0,2 %	0,48	1,20	6,10
	0,01 %			
Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance) + kafeinska kiselina	0,2 %	0,48	1,21	4,72
	0,01 %			
Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance) + ružmarinska kiselina	0,2 %	0,48	1,20	6,57
	0,01 %			
Mješavina tokoferola	0,1 %	0,74	4,61	10,09
	0,2 %	0,72	4,17	10,09
	0,3 %	0,93	4,93	11,06
Mješavina tokoferola + limunska kiselina	0,1 %	0,48	4,67	11,01
	0,01 %			
Mješavina tokoferola + kafeinska kiselina	0,1 % 0,01 %	0,49	3,79	10,43

Uzorak		1. dan	3. dan	6. dan
	Konc.	Pbr (mmol O ₂ /kg)		
Mješavina tokoferola + ružmarinska kiselina	0,1 % 0,01 %	0,48	4,83	10,75
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS)	0,1 %	0,24	0,48	1,47
	0,2 %	0,24	0,71	1,60
	0,3 %	0,48	1,15	1,94
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS) + limunska kiselina	0,2 %	0,47	1,21	1,86
	0,01 %			
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS) + kafeinska kiselina	0,2 %	0,24	0,73	1,45
	0,01 %			
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS) + ružmarinska kiselina	0,2 %	0,47	0,94	1,88
	0,01 %			
Ekstrakt lavande	0,1 %	0,48	1,43	10,58
	0,2 %	0,48	1,37	10,15
	0,3 %	0,48	1,17	8,45
Ekstrakt lavande + limunska kiselina	0,2 %	0,48	1,40	8,21
	0,01 %			
Ekstrakt lavande + kafeinska kiselina	0,2 %	0,24	1,19	6,28
	0,01 %			
Ekstrakt lavande + ružmarinska kiselina	0,2 %	0,46	1,37	7,73
	0,01 %			
Liofilizirani trop jabuke	0,1 %	0,48	1,44	8,14
	0,2 %	0,49	1,39	8,06
	0,3 %	0,48	1,36	8,01
Liofilizirani trop jabuke + limunska kiselina	0,2 %	0,47	1,21	7,86
	0,01 %			
Liofilizirani trop jabuke + kafeinska kiselina	0,2 %	0,47	1,18	6,98
	0,01 %			
Liofilizirani trop jabuke + ružmarinska kiselina	0,2 %	0,48	1,19	7,62
	0,01 %			
Ekstrakt gorušice	0,1 %	0,47	1,20	8,37
	0,2 %	0,47	1,19	8,10
	0,3 %	0,47	1,40	9,67
Ekstrakt gorušice + limunska kiselina	0,2 %	0,47	1,44	9,35
	0,01 %			
Ekstrakt gorušice + kafeinska kiselina	0,2 %	0,25	1,21	6,64
	0,01 %			
Ekstrakt gorušice + ružmarinska kiselina	0,2 %	0,24	1,39	7,59
	0,01 %			
Ekstrakt zelenog čaja	0,1 %	0,46	1,18	9,62
	0,2 %	0,47	1,69	9,18

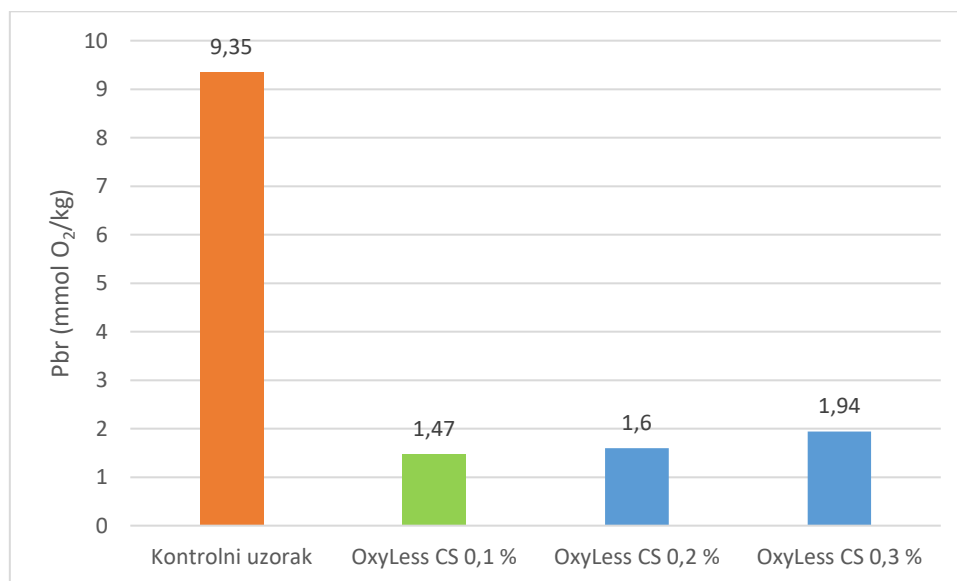
	0,3 %	0,48	1,4	8,65
Ekstrakt zelenog čaja + limunska kiselina	0,2 % 0,01 %	0,48	1,45	7,77
Ekstrakt zelenog čaja + kafeinska kiselina	0,2 % 0,01 %	0,24	1,38	6,51
Ekstrakt zelenog čaja + ružmarinska kiselina	0,2 % 0,01 %	0,48	1,68	8,17
Ekstrakt zelenog čaja 95 % polifenola	0,1 %	0,48	0,74	2,37
	0,2 %	0,48	0,69	1,44
	0,3 %	0,47	0,50	1,21
Ekstrakt zelenog čaja 95 % polifenola + limunska kiselina	0,2 % 0,01 %	0,48	0,94	1,41
Ekstrakt zelenog čaja 95 % polifenola + kafeinska kiselina	0,2 % 0,01 %	0,23	0,73	0,94
Ekstrakt zelenog čaja 95% polifenola + ružmarinska kiselina	0,2 % 0,01 %	0,48	0,75	1,17



Slika 28 Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,1 %) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog makovog ulja sorte Oz nakon 6. dana Oven testa.



Slika 29 Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (tip StabilEnhance, 0,2 %) i synergista (0,01 %) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog makovog ulja sorte Oz nakon 6. dana Oven testa.



Slika 30 Utjecaj koncentracije dodanog prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog makovog ulja sorte Oz nakon 6. dana Oven testa.

5. RASPRAVA

Analitičkim metodama određena je količina ulja u sjemenkama maka ozime sorte *Oz* koja iznosi 35,63 % dok udio vlage u tim sjemenkama iznosi 5,65 %.

Rezultati istraživanja utjecaja procesnih parametara prešanja kod proizvodnje hladno prešanog makovog ulja kao što su: veličina otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše i frekvencija elektromotora na iskorištenje ulja prikazani su u tablicama 12-14.

Tablica 12 prikazuje rezultate ispitivanja učinka procesnog parametra veličine otvora glave preše kroz koji izlazi pogača tijekom prešanja sjemenke maka sorte *Oz* na iskorištenje ulja, pri konstantnoj temperaturi grijača glave preše 60 °C i frekvencije elektromotora 30 Hz. Korišteni nastavci za izlaz pogače imali su promjere otvora glave preše 6 mm, 9 mm i 12 mm. Najveći volumen sirovog i hladno prešanog ulja dobiven je prilikom korištenja nastavka za izlaz pogače promjera 6 mm i iznosi 400 mL, dok volumen sirovog ulja prilikom korištenja otvora glave preše promjera 9 mm i 12 mm iznosi 390 i 370 mL. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije sirovog ulja dobivena je veća količina finalnog hladno prešanog ulja primjenom nastavka promjera 6 mm (340 mL). S povećanom iskoristivosti ulja prilikom prešanja, pogača koja nastaje ima manju masu, jer se više ulja izdvoji iz sirovine. Tako je najveća masa pogače upravo kod slučaja gdje se koristio otvor glave preše promjera 12 mm i iznosi 650,53 g, dok u slučaju gdje se koristio otvor glave preše promjera 6 mm iznosi 624,48 g.

Tablica 13 prikazuje rezultate ispitivanja učinka procesnog parametra temperature grijača glave preše prilikom procesa proizvodnje hladno prešanog ulja maka na iskorištenje ulja, pri konstantnoj frekvenciji elektromotora u iznosu od 30 Hz i korištenjem nastavka za izlaz pogače promjera otvora glave preše 6 mm. Dobiveni rezultati ukazuju da se najveće iskorištenje ulja iz sjemenke maka sorte *Oz* dobije prilikom zagrijavanja grijača na temperaturu 100 °C u odnosu na ostale slučajeve gdje se glava preše zagrijavala na 80 °C i 60 °C. Volumen dobivenog sirovog ulja prilikom zagrijavanja glave preše na temperaturu od 100 °C iznosi 418 mL dok u slučajevima gdje se glava preše zagrijavala na 80 °C i 60 °C iznosi 407,5 mL odnosno 400 mL. Također, nakon sedimentacije i filtracije sirovog ulja dobivena je i veća količina hladno prešanog ulja (360 mL) kod zagrijavanja glave preše na 100 °C. Prilikom praćenja ovog procesnog parametra interesantna je bila temperatura sirovog ulja koja raste proporcionalno s porastom temperature grijača glave preše. Najveća izmjerena temperatura sirovog ulja bila

je u slučaju zagrijavanja glave preše na 100 °C, prilikom čega je iznosila 51 °C. Ulje koje se proizvodi na temperaturi iznad 50 °C ne smije se deklarirati kao hladno prešano. Stoga je jako važno voditi računa o temperaturi dobivenog sirovog ulja prilikom procesa prešanja uz zagrijavanje glave preše.

Tablica 14 prikazuje rezultate ispitivanja učinka procesnog parametra frekvencije elektromotora preše prilikom procesa proizvodnje hladno prešanog ulja maka na iskorištenje ulja, pri konstantnoj temperaturi grijača glave preše u iznosu od 60 °C i korištenjem nastavka otvora glave preše čiji promjer iznosi 9 mm. Dobiveni rezultati ukazuju da se najveće iskorištenje ulja iz uljarice maka sorte *Oz* dobije prilikom rada preše na frekvenciji elektromotora 20 Hz u odnosu na ostale slučajeve gdje se koristila frekvencija elektromotora 30 Hz i 40 Hz. Volumen sirovog ulja na najnižoj frekvenciji elektromotora 20 Hz iznosi 400 mL dok se iskorištenje ulja smanjuje s porastom frekvencije elektromotora. Tako je kod najviše frekvencije 40 Hz iznos volumena dobivenog sirovog ulja najmanji (380 mL), a nakon sedimentacije i filtracije finalnog ulja ima najmanje (330 mL). Također, bitno je naglasiti da se sporijim procesom prešanja smanjuje i temperatura sirovog ulja maka. Tako je temperatura sirovog ulja kod procesa prešanja na frekvenciji 20 Hz 40 °C, dok temperatura sirovog ulja kod procesa prešanja na frekvenciji 40 Hz iznosi 41 °C.

Tablica 15 prikazuje osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja sorte *Oz*. Ispitivani parametri kvalitete su peroksidni broj, udio slobodnih masnih kiselina, vlaga, udio netopljivih nečistoća, saponifikacijski broj i jodni broj. Dobivene vrijednosti uspoređene su s maksimalnim dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Usporedbom je zaključeno da su sve vrijednosti ispitivanih parametara, osim vrijednosti udjela netopljivih nečistoća, u skladu s vrijednostima prema prethodno navedenom Pravilniku. Dobivene vrijednosti rezultata analize ukazuju na veliku kvalitetu sirovine i dobro proveden postupak hladnog prešanja. Kako bi se smanjio udio netopljivih nečistoća do vrijednosti propisane Pravilnikom potrebno je produžiti vrijeme trajanja sedimentacije (taloženja) sirovog ulja. Dobivene vrijednosti jodnog broja i saponifikacijskog broja su u skladu s literaturnim podacima.

Učinkovitost dodavanja antioksidanasa i sinergista u hladno prešano makovo ulje sorte *Oz* s ciljem porasta otpornosti ulja prema oksidacijskom kvarenju prikazana je u Tablici 16. U tablici su navedene vrijednosti peroksidnog broja ulja tijekom provedbe Oven testa. Test ubrzane

oksidacije ulja (Oven test) se provodio na način da se uzorci s antioksidansima i sinergistima termostatiraju tijekom 6. dana u sušioniku na temperaturi 63 °C. Peroksidni broj (Pbr) za svaki uzorak ulja i kombinaciju ulja s antioksidansom i sinergistom određivao se nakon 1., 3. i 6. dana provedbe testa. Tijekom provedbe testa došlo je do postepenog porasta vrijednosti Pbr u ispitivanim uzorcima ulja. Veće povećanje peroksidnog broja uočava se u razdoblju između 3. i 6. dana testa, kao u slučaju dodatka 0,1 % ekstrakta lavande gdje je vrijednost peroksidnog broja porasla sa 1,43 mmol O₂/kg na 10,58 mmol O₂/kg. Uzorak ulja bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak) imao je tijekom testa porast Pbr sa 0,25 mmol O₂/kg (0. dan) na 9,35 mmol O₂/kg nakon provedbe šest dana testa. Najučinkovitije antioksidacijsko djelovanje imao je dodatak 0,2 % ekstrakta zelenog čaja 95 % polifenola u kombinaciji sa sinergistom kafeinskom kiselinom (0,01 %) gdje se peroksidni broj povećao sa 0,23 mmol O₂/kg (1. dan) na 0,94 mmol O₂/kg (6. dan). Najslabiji antioksidacijski učinak pokazao je dodatak mješavine tokoferola (0,3 %) gdje se peroksidni broj povećao na 11,06 mmol O₂/kg (6. dan). Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,1 %) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog makovog ulja sorte Oz nakon 6. dana Oven testa vidljiv je u Tablici 16 i na Slici 28. Rezultati pokazuju da se najbolja zaštita makovog ulja postiže dodatkom ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) pri čemu je najniži Pbr (1,47 mmol O₂/kg) te ekstraktom zelenog čaja sa 95 % polifenola gdje je Pbr (2,37 mmol O₂/kg). Erkan i sur. (2008.) u svom radu istražuju antioksidacijsku aktivnost ekstrakta ružmarina i drugih spojeva na stabilizaciju jestivih ulja te utvrđuju njihovu odličnu antioksidacijsku aktivnost. Gramza i sur. (2006.) izvještavaju da visoku antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao induksijski period, pokazuje etanolni ekstrakt zelenog čaja u odnosu na aktivnost butil hidroksitoluena (BHT) i ekstrakta crnog čaja u suncokretovom ulju. Eterično ulje kadulje (0,1 %) nije djelovalo u zaštiti ulja od oksidacijskog kvarenja (Pbr je isti kao i kod kontrolnog uzorka). Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance 0,1 %) zaštitio je ulje od oksidacije, ali znatno manje efikasno nego tip OxyLess CS. Podjednaku efikasnost zaštite makovog ulja od oksidacije pokazuju ekstrakt gorušice i liofilizirani trop jabuke. Primjenom mješavine tokoferola, ekstrakta lavande i ekstrakta zelenog čaja u udjelu 0,1 % nije ostvarena zaštita makovog ulja ove sorte od oksidacijskog kvarenja (Pbr je veći u odnosu na kontrolni uzorak). Berra i sur. (2006) ispituju utjecaj prirodnih i sintetskih antioksidanasa kod stabilizacije biljnih ulja i pokazuju njihov doprinos pri stabilizaciji ulja. Na Slici 30. prikazan je utjecaj koncentracije dodanog prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) na oksidacijsku stabilnost makovog ulja nakon 6. dana testa. Zapaža

se da ovaj antioksidans u udjelu 0,1 % najbolje štiti ulje od oksidacije (najmanji je Pbr). Porastom udjela na 0,2 % i 0,3 % povećava se i Pbr što znači da ove veće koncentracije manje štite ulje nego 0,1 %. Ista pojava zapažena je i kod primjene ekstrakta ružmarina tip StabilEnhance. Hraš i sur. (2000.) ispituju i utvrđuju antioksidacijski i sinergistički utjecaj ekstrakta ružmarina i alfa tokoferola kod stabilizacije suncokretovog ulja. Primjenom ekstrakta zelenog čaja kod povećanja udjela sa 0,1 % na 0,2 % i 0,3 % došlo je do porasta stabilnosti makovog ulja (smanjuje se Pbr). Dodatkom ekstrakta lavande 0,3 % ostvarena je zaštita ulja od oksidacije, a kod 0,1 % i 0,2 % nije stabilizirano ulje (veći je Pbr od kontrolnog ulja). Korištenjem ekstrakta gorušice i liofiliziranog tropa jabuke, kod sva tri udjela, ostvarena je podjednaka zaštita ulja (podjednake su vrijednosti Pbr). Dodatkom mješavine tokoferola (samostalno i sa sinergistima) nije ostvarena zaštita makovog ulja od oksidacijskog kvarenja.

Na Slici 29. prikazani su rezultati utjecaja dodatka prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (tip StabilEnhance) 0,2 % i sinergista (0,01 %) na oksidacijsku stabilnost makovog ulja nakon 6. dana testa. Vidljivo je da najbolje sinergističko djelovanje pokazuje kafeinska kiselina te limunska kiselina, a ružmarinska kiselina nije pokazala uspješno sinergističko djelovanje u makovom ulju sorte Oz. Alavi i Golmakani (2017) istražuju oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja i utvrđuju dobro sinergističko djelovanje limunske kiseline uz antioksidans. Kafeinska kiselina u istraživanju je pokazala najbolje sinergističko djelovanje u kombinaciji s prirodnim antioksidansima u odnosu na limunsku i ružmarinsku kiselinu. Primjena eteričnog ulja kadulje (0,05 %, 0,1 %) neznatno je stabilizirala makovo ulje. Sintetski antioksidans propil galat (0,01 %) značajno je stabilizirao makovo ulje, nakon 6. dana testa Pbr je iznosio 2,87 mmol O₂/kg.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja, prešanja sjemenki maka ozime sorte Oz, ispitivanja utjecaja procesnih parametara na prešanje i parametara kvalitete dobivenog ulja te ispitivanja utjecaja dodatka antioksidanasa i sinergista na održivost ulja, prema dobivenim rezultatima i provedenom raspravom, može se zaključiti slijedeće:

- Promjer otvora nastavka za izlaz pogače na glavi pužne preše utječe na iskorištenje odnosno volumen dobivenog sirovog i hladno prešanog ulja maka. Korištenjem nastavka s promjerom od 6 mm, 9 mm, 12 mm (uz konstantne ostale parametre) najveće iskorištenje ulja dobije se primjenom nastavka promjera 6 mm.
- Temperatura grijača, kojom se zagrijava glava pužne preše, utječe na iskorištenje ulja tijekom procesa prešanja sjemenke maka. Ispitivana temperatura grijača bila je 60, 80, 100 °C. Zagrijavanjem grijača glave preše na 100 °C (uz konstantne ostale parametre prešanja) dobije se najveće iskorištenje ulja. Prilikom procesa hladnog prešanja treba voditi računa o temperaturi sirovog ulja koja prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima ne smije biti veća od 50 °C, jer tada više ne spada u kategoriju hladno prešanih ulja.
- Frekvencija rada elektromotora preše obrnuto proporcionalno utječe na iskorištenje makovog ulja tijekom prešanja. Primjenom niže frekvencije rada elektromotora pužne preše (20 Hz) dobiveno je veće iskorištenje, odnosno veći volumen sirovog i hladno prešanog ulja u odnosu na 30 Hz i 40 Hz.
- Osnovni parametri kvalitete dobivenog hladno prešanog makovog ulja sorte Oz (Pbr, SMK, udio vlage) u skladu su s dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Parametar netopljive nečistoće malo je povećan pa je potrebno produžiti vrijeme sedimentacije sirovog ulja. Saponifikacijski broj i jodni broj su u skladu s literaturnim podacima.
- Najefikasnije antioksidacijsko djelovanje kod stabilizacije makovog ulja imao je dodatak 0,2 % ekstrakta zelenog čaja 95 % polifenola u kombinaciji sa sinergistom kafeinskom kiselinom (0,01 %) gdje se peroksidni broj povećao sa 0,25 mmol O₂/kg na 0,94 mmol O₂/kg nakon provedbe testa.
- Od ispitivanih prirodnih antioksidanasa najbolja zaštita makovog ulja postiže se dodatkom 0,1 % ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) te ekstraktom zelenog čaja sa 95 % polifenola.

- Eterično ulje kadulje (0,1 %) nije djelovalo u zaštiti ulja od oksidacijskog kvarenja (Pbr je isti kao i kod kontrolnog uzorka).
- Ekstrakt ružmarina tip StabilEnhance 0,1 % zaštitio je ulje od oksidacije, ali znatno manje efikasno nego tip OxyLess CS.
- Podjednaku efikasnost zaštite makovog ulja od oksidacije pokazuju ekstrakt gorušice i liofilizirani trop jabuke.
- Primjenom mješavine tokoferola, ekstrakta lavande i ekstrakta zelenog čaja u udjelu 0,1 % nije ostvarena zaštita makovog ulja ove sorte od oksidacijskog kvarenja (Pbr je veći u odnosu na kontrolni uzorak).
- Ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) u udjelu 0,1 % bolje štiti makovo ulje od oksidacije (manji je Pbr), a porastom udjela na 0,2 % i 0,3 % povećava se i Pbr što znači da ove veće koncentracije manje štite ulje nego 0,1 %. Ista pojava zapažena je i kod primjene ekstrakta ružmarina tip StabilEnhance.
- Primjenom ekstrakta zelenog čaja kod povećanja udjela sa 0,1 % na 0,2 % i 0,3 % došlo je do porasta stabilnosti makovog ulja (smanjuje se Pbr).
- Dodatkom ekstrakta lavande 0,3 % ostvarena je zaštita ulja od oksidacije, a kod 0,1 % i 0,2 % nije stabilizirano ulje (veći je Pbr od kontrolnog ulja).
- Korištenjem ekstrakta gorušice i liofiliziranog tropa jabuke, kod sva tri udjela, ostvarena je podjednaka zaštita ulja.
- Mješavina tokoferola (samostalno i sa sinergistima) nije ostvarila zaštitu makovog ulja od oksidacijskog kvarenja.
- Kafeinska kiselina u istraživanju je pokazala najbolje sinergističko djelovanje u kombinaciji s prirodnim antioksidansima u odnosu na limunsku i ružmarinsku kiselinu.
- Sintetski antioksidans propil galat (0,01 %) značajno je stabilizirao makovo ulje, ali slabije od ekstrakta ružmarina tip OxyLess CS i ekstrakta zelenog čaja 95 % polifenola

7. LITERATURA

Alavi N, Golmakani MT: Improving oxidative stability of olive oil: Incorporation of Spirulina and evaluation of its synergism with citric acid. *Grasas Y Aceites*, 68 (1), 1-11, 2017.

Belitz HD, Grosch W, Schieberle P: *Food Chemistry*. Springer, Njemačka, 2004.

Berra D, Lahiri D, Nag A: Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidant. *J. Food Eng.*, 74, 542-545, 2006.

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

Curaković M, Lazić V, Gvozdanović J: Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja. U *Savetovanje industrije ulja*, Budva, 1996.

Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Univerzalni udžbenik, Sarajevo, BiH, 2008.

Deublein D: Zerkleinerungsmaschinen für die Olsaatenaufbereitung. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 1988.

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

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

Erkan N, Ayranci G, Ayranci E: Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chem.*, 110, 76-82, 2008.

Generalić E: Omega-3 masne kiseline. U *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, Hrvatska, 2018.

Gramza A, Khokhar S, Yoko S, Gliszczynska-Swiglo A, Hes M, Korczak J: Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 351-362, 2006.

Gunstone FD: *Lipids for Functional Foods and Nutraceuticals*. University of St. Andrews, Dundee, Škotska, 2003.

Gunstone FD: *The Chemistry of Oils and Fats*. Blackwell Publishing, Ujedinjeno Kraljevstvo, 2004.

Hraš AR, Hadolin M, Knez Ž, 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, 229-233, 2000.

Jašić M: *Hemija hrane - Lipidi*. Tehnološki fakultet, Tuzla, 2009.

Karleskind A: *Oils and fats Manual, Volumen 1*. Intercept Ltd, Andover, Hampshire, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1996.

Lawson HW: *Food oils and fats – Technology, Utilization, and Nutrition*. Chapman & Hall, SAD, 1995.

Lukić S, Marić Zerdun I, Varga M, Maričević D, Krmpotić-Gržančić S: Udžbenik kemije s dodatnim digitalnim sadržajima u osmom razredu osnovne škole. Školska knjiga, 2020.

Mandić M: *Znanost o prehrani*. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Hrvatska, 2003.

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

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Narodne novine 11/19, 2019.

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

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

Rac M: *Ulja i masti*. Privredni pregled, Beograd, Srbija, 1964.

Simoes AJG, Hidalgo CA: *The Economic Complexity Observatory: An Analytical Tool for Understanding the Dynamics of Economic Development*. Workshops at the Twenty-Fifth AAAI Conference on Artificial Intelligence, 2011.

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

Velagić-Habul E: *Hemija hrane*. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet u Sarajevu, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, BiH, 2010.

Wagner KH, Isnardy B, Elmadfa I: Effects of seed damage on the oxidative stability of poppy seed oil, *European Journal of Lipid Science and Technology* 105: 219 – 224, 2003.