

# Utjecaj hladnog prešanja sjemenki šafranike pužnom prešom na iskorištenje ulja

---

**Subotić, Marina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:184698>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-12**

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**

Marina Subotić

**UTJECAJ HLADNOG PREŠANJA SJEMENKI ŠAFRANIKE PUŽNOM  
PREŠOM NA ISKORIŠTENJE ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2019.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Zavod za prehrambene tehnologije  
Katedra za prehrambeno inženjerstvo  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

**Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo**

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija  
**Nastavni predmet:** Tehnologija ulja i masti  
**Tema rada** je prihvaćena na XI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./18. održanoj 28. rujna 2018.  
**Mentor:** prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*  
**Pomoć pri izradi:** *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

**UTJECAJ HLADNOG PREŠANJA SJEMENKI ŠAFRANIKE PUŽNOM PREŠOM NA ISKORIŠTENJE ULJA**

*Marina Subotić, 436-DI*

**Sažetak:** Ulje šafranike je zlatno-žute boje i izrazito je podložno oksidacijskim promjenama koje znatno utječu na nutritivna, kemijska i senzorska svojstva. U ovom radu cilj istraživanja je bio ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja šafranike. Parametri koji su bili ispitivani u ovom radu su: utjecaj temperature zagrijavanja glave preše, frekvencija elektromotora i veličine otvora za izlaz pogače. Rezultati istraživanja pokazali su da je najbolje iskorištenje ulja postignuto primjenom otvora preše 7 mm, frekvencije elektromotora 25 Hz i temperature glave preše 100 °C. Također, hladno prešanom ulju je ispitivana i oksidacijska stabilnost dodatkom antioksidansa primjenom testa održivosti na 98 °C. Tijekom ispitivanja korišteni su sljedeći antioksidansi: ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje,  $\alpha$ -tokoferol te sintetski antioksidans oktil galat. Najbolje antioksidacijsko djelovanje kod stabilizacije ulja šafranike imao je ekstrakt ružmarina.

**Ključne riječi:** šafranika, hladno prešanje, ulje šafranike, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

**Rad sadrži:** 50 stranica  
15 slika  
9 tablica  
0 priloga  
25 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

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

1. prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i>	predsjednik
2. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i>	član-mentor
3. doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i>	član
4. prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i>	zamjena člana

**Datum obrane:** 27. rujna 2019.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

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

### Graduate program Food Engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Technology of Oils and Fats

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI held on September 28, 2018.

**Mentor:** *Tihomir Moslavac*, PhD, full prof.

**Technical assistance:** *Daniela Paulik*, technical associate

### The Influence of Cold Pressing of Safflower Seeds with a Screw Press on the Oil Yield

*Marina Subotić, 436-DI*

### Summary

Safflower Oil is golden-yellow in colour and significantly prone to oxidation changes which affects its nutritive, chemical and sensory components. The goal of this research was to examine the influence of different variables in the processing of Safflower oil. Parameters which were tested in this research were: influence of temperature of warming up the head of presses, frequency of electro-motor and the size of outlet for the finished product. Results of this research have shown that the best yield for the oil is achieved using opening of 7mm for the end product, frequency of electro-motor 25Hz and the temperature of the head at 100 degrees Celsius. Additionally, cold pressed oil has been tested; oxidation stability with added antioxidants during testing of durability is at 98 degrees Celsius. During examination in research the following antioxidants have been used: extract of rosemary, extract of sage,  $\alpha$ -tocopherol and synthetic antioxidant, octyl gallate. The best antioxidant for the stabilization of safflower oil is extract of rosemary.

**Key words:** safflower, coldpressing, safflower oil, oxidative stability, antioxidants

**Thesis contains:** 50 pages  
15 figures  
9 tables  
0 supplements  
25 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, full prof.      | chair person |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, full prof.     | supervisor   |
| 3. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assistant prof. | member       |
| 4. <i>Stela Jokić</i> , PhD, full prof.          | stand-in     |

**Defense date:** 27 september 2019

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

*Veliko hvala prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na pomoći, strpljenju, uloženom trudu i vremenu.*

*Također, hvala tehničarki Danieli Paulik na pomoći, strpljenju i prenesenom znanju prilikom  
provođenja eksperimentalnog dijela.*

*Hvala svim mojim prijateljima koji su vjerovali u mene, pružali podršku, ohrabivali i uljepšali  
studentske dane.*

*I na kraju hvala roditeljima koji su mi omogućili studiranje i koji su bili uz mene.*

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. SASTAV BILJNIH ULJA .....	4
2.2. SIROVINA ZA PROIZVODNJU ULJA .....	11
2.3. ŠAFRANIKA .....	11
2.3.1. Ulje šafranike .....	12
2.4. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA .....	13
2.4.1. Čišćenje sjemenki uljarica .....	14
2.4.2. Sušenje sjemenki uljarica .....	14
2.4.3. Ljuštenje sjemenki uljarica .....	15
2.4.4. Mljevenje sjemenki uljarica .....	15
2.4.5. Prešanje .....	16
2.4.6. Sedimentacija i filtracija .....	16
2.5. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA .....	17
2.5.1. Metode za određivanje oksidacijske stabilnosti .....	18
2.5.2. Antioksidansi .....	19
2.5.3. Sinergisti .....	21
2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA .....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
3.1. ZADATAK .....	25
3.2. MATERIJALI I METODE .....	25
3.2.1. Materijali .....	25
3.2.2. Metode rada .....	27
3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete sjemenki šafranike .....	27
3.2.2.2. Proizvodnja ulja primjenom pužne preše .....	29
3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja .....	31
3.2.2.4. Ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja .....	34
4. REZULTATI .....	36
4.1. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA .....	37
4.2. PARAMETRI KVALITETE HLADNO PREŠANOG ULJA ŠAFRANIKE .....	39
4.3. TEST ODRŽIVOSTI NA 98 °C .....	40
5. RASPRAVA .....	43
6. ZAKLJUČCI .....	46
7. LITERATURA .....	48

## Popis oznaka, kratica i simbola

O <sub>2</sub>	molekula kisika
NMK	nezasićene masne kiseline
ZMK	zasićene masne kiseline
Pbr	peroksidni broj
-OH	hidroksilna skupina
OOO	triglicerid
OOL	triglicerid
POO	triglicerid
SOO	triglicerid
OLL	triglicerid
IP	indukcijski period
OPG	obiteljsko poljoprivredno gospodarstvo
BHA	butilhidroksianisol
BHT	butilhidroksitoluen
PG	propil galat
OG	oktil galat
M	molarna masa
NN	netopljive nečistoće
SMK	slobodne masne kiseline

## **1.UVOD**



Ulje šafranike dobiva se prešanjem sjemenki šafranike primjenom visokih tlakova i pripada u jednu od najkvalitetnijih biljnih ulja, te sadrži visoki udio linolne kiseline pa je stoga to ulje znatno podložnije oksidaciji odnosno kvarenju. Osim linolne kiseline, ulje šafranike bogato je i oleinskom kiselinom. Sedimentacijom i postupkom filtracije sirovog ulja šafranike dobije se hladno prešano ulje šafranike koje ne sadrži krute čestice i nečistoće. Već ranije spomenuto, ulje šafranike je podložno oksidaciji i stoga ga je potrebno pravilno skladišiti kako ne bi došlo do razvoja nepoželjnog okusa i mirisa, odnosno procesa oksidacije ulja.

Oksidacijska stabilnost ulja predstavlja vrijeme kroz koje se ulje može čuvati od procesa autooksidacije i narušavanja same kvalitete ulja i senzorskih svojstava. Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti danas su u uporabi metode koje rade na principu da ubrzavaju proces oksidacije ulja djelovanjem jednog ili više čimbenika. Najčešće metode koje se koriste za određivanje oksidacijske stabilnosti su: Schaal Oven test, test održivosti na 98 °C, AOM test, Rancimat test, metoda apsorpcije O<sub>2</sub> te test na bazi fluorescentnog svjetla (Dimić, 2000.).

Antioksidansi su tvari koje se dodaju u malim koncentracijama, a njihova svrha je da uspore proces autooksidacije u mastima i uljima. Razlikujemo dvije vrste antioksidansa: prirodni i sintetski. Njihovo djelovanje ovisi o koncentraciji, vrsti i uvjetima čuvanja ulja. Osim antioksidansa, dodavaju se i synergisti u malim koncentracijama, ali oni nemaju antioksidacijsko djelovanje već produžuju djelovanje samih antioksidanasa.

Zadatak ovog diplomskog rada bio je proizvesti hladno prešano ulje šafranike pomoću kontinuirane pužne preše i odrediti utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja. Testom održivosti na 98 °C je ispitivana oksidacijska stabilnost sa i bez dodataka antioksidanasa. U tu svrhu, korišteni su antioksidansi: ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje,  $\alpha$ -tokoferol, oktil galat.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. SASTAV BILJNIH ULJA

Masti i ulja su organski spojevi biljnog i životinjskog podrijetla, netopljivi su u vodi, ali su topljivi u organskim otapalima kao što su:

- alkohol
- eter
- heksan
- kloroform i sl. (Sikorski, 2003.)

Masti i ulja se razlikuju po agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. Ulja su stoga u tekućem agregatnom stanju jer u kemijskom sastavu imaju veći udio nezasićenih masnih kiselina (sadržavaju jednu ili više dvostrukih veza). Masti u svome kemijskom sastavu imaju više zasićenih masnih kiselina (sadržavaju samo jednostruke veze) pa su stoga pri sobnoj temperaturi u krutom agregatnom stanju (Mandić, 2007).

Masti i ulja pripadaju skupini lipida, građeni su od trovalentnog alkohola glicerola, masnih kiselina i negliceridnih sastojaka (Moslavac, 2013.).

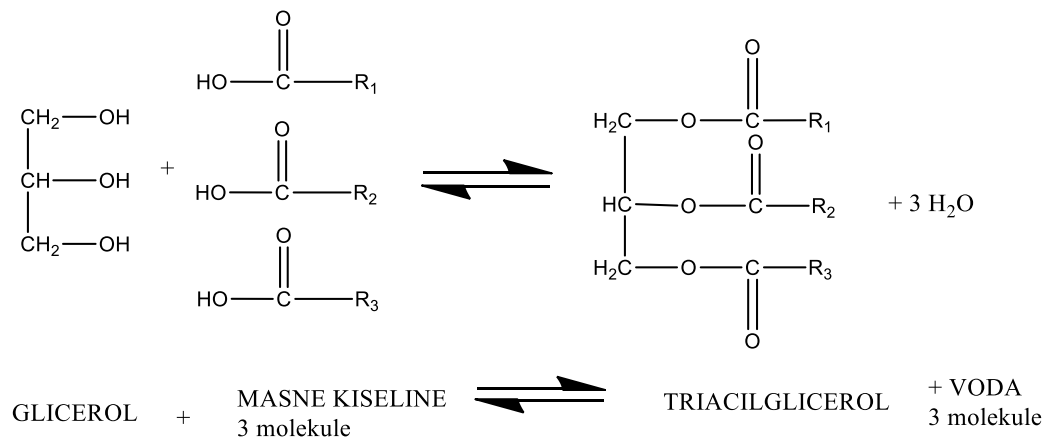
Masti i ulja se osim prema agregatnom stanju mogu podijeliti i prema:

- podrijetlu:
  - biljni (vegetabilni),
  - životinjski (animalni).
- sastavu biljnih ulja i njihovoj strukturi:
  - jednostavni lipidi (masti, voskovi),
  - složeni lipidi (fosfolipidi, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi),
  - derivati lipida (masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, ketoni, steroli, ugljikovodici, vitamini A, D, E, K, itd (Moslavac, 2013.).

### Jednostavni lipidi

Jednostavni lipidi se najčešće javljaju u prirodi, a to su masti i voskovi. Masti su po kemijskom sastavu triacilgliceroli (trigliceridi) nastali iz jedne molekule alkohola glicerola i tri

molekule masnih kiselina. Na **Slici 1** prikazana je reakcija nastajanja triacilglicerola. Voskovi su esteri viših masnih kiselina i viših masnih alkohola (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).



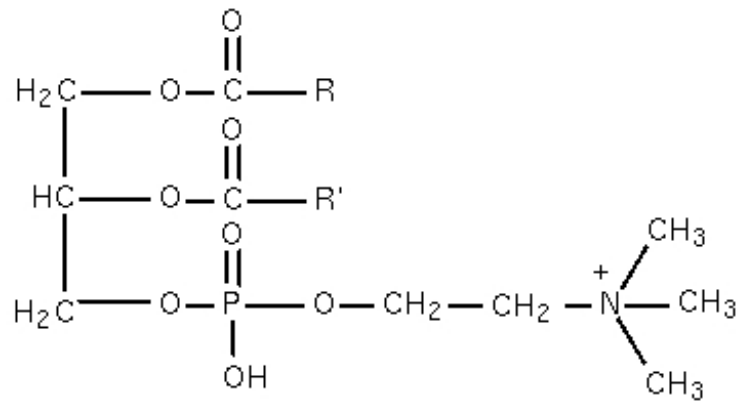
**Slika 1** Nastajanje triacilglicerola (triglicerida)

Masti i ulja nastaju kondenzacijom jedne molekule alkohola glicerola i tri molekule masne kiseline. Masne kiseline koje ulaze u sastav prirodnih masti i ulja obično su nerazgranate s parnim brojem C atoma i jednom karboksilnom skupinom (-COOH). Razlikuju se po broju C atoma u molekuli, broju i položaju dvostrukih veza te nezasićenosti C atoma (Moslavac, 2013.).

### Složeni lipidi

Složeni lipidi u svom sastavu osim alkohola glicerola i masnih kiselina, sadrže i negliceridne sastojke pa se iz toga razloga često nazivaju i polarnim lipidima. Složeni lipidi hidrolizom daju tri ili više komponenti. Neki od najčešćih negliceridnih sastojaka biljnih ulja su liposolubilni vitamini, karotenoidi, tokoferoli, pigmenti, ketoni, aldehidi, steroli, glikozidi, tragovi metala i ugljikovodici. Tragovi metala, voskovi i fosfolipidi su vrlo nepoželjni jer smanjuju kvalitetu ulja i potrebno ih je ukloniti iz sirovom ulja tijekom procesa rafinacije, dok su tokoferoli, karotenoidi i liposolubilni vitamini iznimno poželjni i poboljšavaju kvalitetu ulja.

Osim molekule masti složeni lipidi u svome sastavu mogu sadržavati fosfolipide, glikolipide, aminolipide i sulfolipide. Najzastupljeniji su fosfolipidi. Fosfolipidi su građeni od molekule glicerola na koje se vežu dvije masne kiseline na prve dvije hidroksilne skupine i fosfat na trećoj skupini. Na fosfat je vezana neka organska skupina, tj. amino-alkohol ili šećerna komponenta. Na **Slici 2** je prikazana struktura fosfolipida.



Slika 2 Struktura fosfolipida (lecitin)

### Derivati lipida

Derivati lipida su spojevi u koje se ubrajaju masne kiseline, vitamin E, vitamin D, vitamin K, alkohol (steroli) i ugljikovodici (karoteni). Derivati lipida su spojevi nastali hidrolizom jednostavnih i složenih lipida. U prirodnim uljima i mastima se nalaze različite masne kiseline čija se molekula sastoji od ugljikovodičnog lanca (R-) i karboksilne skupine (-COOH).

Masne kiseline se razlikuju po:

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

Ovisno o broju ugljikovih atoma masne kiseline se mogu podijeliti na:

- masne kiseline kratkog lanca (broj C atoma 4-8),
- masne kiseline srednjeg lanca (broj C atoma 8-12),
- masne kiseline dugačkog lanca (broj atoma iznad 12).

Prema stupnju nezasićenosti masne kiseline možemo podijeliti na:

- nezasićene masne kiseline (s jednom i više dvostrukih veza),
- zasićene masne kiseline (ne sadrže dvostruke veze).

Agregatno stanje i talište ovisi o duljini lanca masnih kiselina, što je lanac kraći mast se nalazi u tekućem agregatnom stanju i obrnuto.

### Zasićene masne kiseline

Opća formula:  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)-COOH}$

Zasićene masne kiseline (ZMK) sadržavaju samo jednostruke veze, te su one pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju zbog toga što imaju oblik ravnog štapića i jer se mogu gusto slagati. Najzastupljenije zasićene masne kiseline su:

- palmitinska,
- stearinska,
- laurinska,
- miristinska.

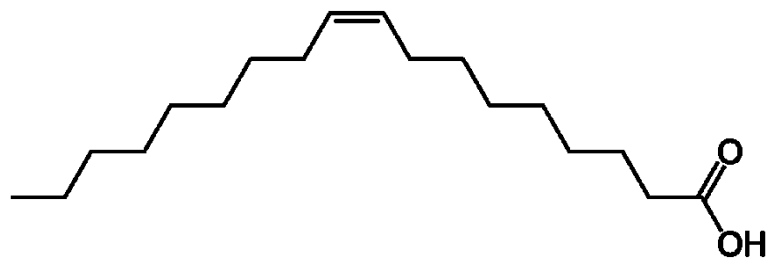
Zasićene masne kiseline sa 4-22 ugljikova atoma se nalaze u prirodnim uljima i mastima, dok masne kiseline s većim brojem ugljikovih atoma (24-26) su prisutne u voskovima. Zasićene masne kiseline s neparnim brojem ugljikovih atoma se mogu pronaći u tragovima u mastima kao i masne kiseline s brojem ugljikovih atoma većim od 24 (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

**Tablica 1** Najzastupljenije zasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Broj C atoma	Formula	Nalazište
Maslačna	4	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$	Maslac
Kaprionska	6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$	Palme, maslac, masti kokosa
Kaprilna	8	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Maslac, masti kokosa, palmi i sjemenja uljarica
Kaprijska	10	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$	Maslac, masti kokosa i kitova
Laurinska	12	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$	Sjemenke masti iz porodica lovora i palme, mliječne masti
Miristinska	14	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$	Većina životinjskih i biljnih masti
Palmitinska	16	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$	Sve životinjske i biljne masti
Stearinska	18	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$	Životinjske i biljne masti
Arahinska	20	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-COOH}$	Arašidovo ulje i riblja mast
Behenska	22	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOH}$	Arašidovo, repičino, gorušičino ulje
Lignocerinska	24	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{22}\text{-COOH}$	Arašidovo ulje, te u malim količinama u životinjskim mastima

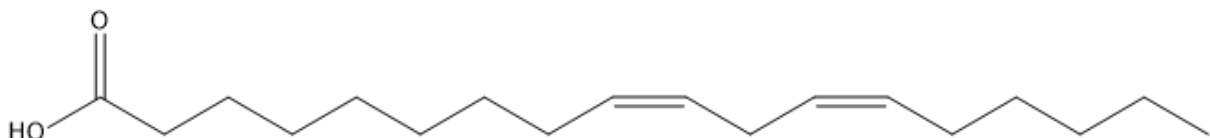
### Nezasićene masne kiseline

Nezasićene masne kiseline su kiseline koje u molekuli imaju jednu ili više dvostrukih veza. Ovisno o broju dvostrukih veza dijele se na mononezasićene i polinezasićene. Mononezasićene masne kiseline imaju jednu dvostruku vezu, dok polinezasićene masne kiseline imaju više dvostrukih veza. Najčešća mononezasićena kiselina je oleinska kiselina sa 18C atoma i jednom dvostrukom (=) vezom, te su one manje podložne oksidaciji. Možemo je pronaći u maslinovom ulju, repičinom ulju i visokooleinskom suncokretovom ulju. Oleinska kiselina prikazana je na **Slici 3**.



**Slika 3** Strukturna formula oleinske kiseline

Linolna kiselina je najpoznatija polinezasićena masna kiselina i ona se nalazi u sastavu mnogih biljnih ulja. Linolnu kiselinu možemo najviše pronaći u suncokretovom ulju, kukuruznom ulju, sezamovom ulju i dr. uljima. Linolna kiselina je prikazana na **Slici 4**. Linolna kiselina pripada u skupinu esencijalnih masnih kiselina što podrazumijeva da je ljudski organizam ne može sam sintetizirati već se mora unositi putem prehrane. Esencijalne masne kiseline su vrlo važne za pravilan rast i razvoj organizma, rad stanica i funkciju organizma.



**Slika 4** Strukturna formula linolne kiseline

Dvostruke veze kod masnih kiselina mogu biti formirane u dvije konfiguracije: cis i trans. Prirodne nezasićene masne kiseline su u cis konfiguraciji, dok trans nezasićene masne

kiseline nastaju tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije biljnih ulja (O'Brien, 2004.). Trans oblik nezasićenih masnih kiselina je ujedno i termički stabilniji, ali je štetan za ljudski organizam. Velike količine trans oblika nezasićenih masnih kiselina nalazimo u margarinu, gdje se procesom hidrogenacije molekulama nezasićenih masnih kiselina na mjestima dvostrukih veza adiraju vodikovi atoma i mijenja se prirodan cis oblik u trans oblik.

Dvostruke veze u nezasićenim masnim kiselinama mogu biti: izolirane i konjugirane dvostruke veze. Konjugirane nastaju tijekom procesa hidrogenacije, rafinacije ili zagrijavanja ulja te se kod njih dvostruka veza nalazi u susjednom položaju i rijetko su prisutne u prirodnim mastima i uljima. Izolirane dvostruke veze su međusobno razdvojene sa jednom ili više metilenskih skupina (-CH<sub>2</sub>-) (Sadadinović, 2008.).

**Tablica 2** Važnije mononezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Formula	Nalazište
Oleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	sva ulja i masti
Palmitoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	prirodne masti
Vakceinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	maslac i loj
Gadoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ulje repice, gorušice i riblja ulja
Petroselinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	ulje peršina
Eruka kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	ulje krstašica (repica, gorušica)



**Tablica 3** Važnije polinezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Formula	Nalazište
Linolna kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	sva ulja i masti (0,5-81 %), veći broj jestivih biljnih ulja (40-60%)
Linolenska kiselina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ulja visokog jednog broja (>150), tzv. sušiva ulja
Klupanodonska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	riblja ulja

### Negliceridni sastojci

Ovisno o vrsti, negliceridni sastojci mogu biti poželjni ili štetni u uljima i mastima. U negliceridne sastojke ubrajamo:

- karotenoidi,
- tokoferoli,
- steroli,
- liposolubilni vitamini,
- fosfolipidi,
- voskovi,
- pigmenti,
- glikozidi,
- ugljikovodici,
- masni alkoholi,
- aldehidi, ketoni te tragovi metala.

Koncentracija u uljima i mastima se kreće oko 1-2%. Liposolubilni vitamini, tokoferoli i karoteni su vrlo poželjni u sastavu masti i ulja. S druge strane, tragovi metala i voskovi su vrlo nepoželjni jer umanjuju kvalitetu ulja.

## 2.2. SIROVINA ZA PROIZVODNJU ULJA

Uljarice se isključivo uzgajaju radi proizvodnje ulja. Većina ulja se nalazi u plodu ili sjemenu biljaka. Neke biljke mogu sadržavati i do 70% ulja, dok u nekima ulje možemo pronaći samo u tragovima. Sirovine koje se koriste za proizvodnju ulja moraju imati minimalni udio ulja i uz to mora biti ekonomski prihvatljivo pogodno za masovnu proizvodnju (Dimić, 2005.). Ovisno o područjima i uvjetima uzgoja svaka uljarica ima specifična svojstva.

Za proizvodnju ulja se koriste različiti dijelovi biljke:

- a) plod (maslina, palma),
- b) dijelovi ploda (kopra),
- c) sjemenke sa ljuskom ploda (mahuna soje, arašida i sl.),
- d) ljuska na samoj jezgri (suncokret, koštice bundeve),
- e) klice (kukuruz, pšenica i dr.) (Rac, 1964.; Sadadinović, 2008.).

## 2.3. ŠAFRANIKA

Biljka šafranika (*Carthamus tinctorius* L.) je uzgajana još prije 4000 godina u Egiptu, ali i u Indiji i zemljama Mediterana. Sve je veća rasprostranjenost uzgoja šafranike tako da je danas možemo pronaći i u SAD-u ali i Australiji. Prženjem sjemenki šafranike nastaje fina aroma i okus slično kikiriki i orahovom maslacu.



Slika 5 Šafranika

Šafranika je jednogodišnja gomolika biljka iz porodice glavočika čija uspravna i razgranata stabljika doseže visinu do 1,5m. Listovi su tamnozeleni, kožasti, jajoliki i nazubljeni, a cvijet je žute do narančaste boje koji sušenjem prelazi u crvenu boju. Cvjetovi se mogu koristiti za bojanje tkanine. Broj cvjetova po cvatu (promjera 10-35mm) biljke može biti i do 100 od čega svaki cvijet daje plod u obliku sjemena koje nalikuje sjemenu suncokreta. Biljka cvate od srpnja do rujna. Za rast, sjemenke trebaju puno sunca i duboko dreniranu zemlju. Biljka je prilagodljiva i može biti uzgajana gotovo u svim dijelovima svijeta jer ima sposobnost da se odupre suši, vjetrovima i poplavama.



**Slika 6** Sjemenke šafranike

Biljka može imati prinos od 1000 do 2500 sjemenki. Prinos ovisi o klimatskim uvjetima te će u sušnom razdoblju prinos biti oko 400 kg/ha, a tijekom razdoblja navodnjavanja i do 5 t/ha (Patterson, 1983.). Pri standardnim uvjetima uzgoja prinos varira od 549 kg/ha u Indiji, 1786 kg/ha u SAD (Bockisch, 1998; Hui, 1996.).

Sjemenke šafranike se moraju skladištiti u suhim uvjetima s optimalnim udjelom vlage od 5 do 8%. U silos se može stavljati samo sjeme koje ima udio vlage ispod 5%, a u manjim skladištima sjeme i do 8% udjela vlage. Ljuska je veoma čvrsta i ljuštenje otežano pa se stoga sjeme kod prerade djelomično ljušti. Ljuska se dalje koristi za proizvodnju celuloze i izolacijskog materijala (Bockisch, 1998.).

### **2.3.1. Ulje šafranike**

Ranije komercijalne sorte šafranike su imale udio ulja oko 30%, a čak 70% je bio udio ljuske u sjemenu. Proizvodnjom novih sorti šafranike udio ljuske se znatno smanjio na 45%, a sadržaj ulja je povećan i kreće se od 35 do 55% (Patterson, 1983, Hui, 1996; Bockisch, 1998.). Ulje

šafranike je zlatnožute boje, a ona potječe od  $\beta$ -karotena, čiji se sadržaj kreće oko 13 mg/kg. Također, u ulju su prisutni i tokoferoli, najviše  $\alpha$  tokoferol u količini od oko 400 mg/kg (Patterson, 1989.).

Danas postoje dva tipa ulja šafranike:

1. Ulje šafranike linolnog tipa bogato omega 6-masnim kiselinama,
2. Ulje šafranike oleinskog tipa bogato omega-9 masnim kiselinama.

Ulje šafranike je iznimno bogato linolnom kiselinom čiji sadržaj može iznositi i do 80%. Zbog visoke količine linolne kiseline održivost ulja je slaba pa je ulje potrebno držati na hladnom mjestu i ne držati ga dugo otvorenim. Ulje šafranike se pokazalo jako korisnim pri smanjenju rizika od kardiovaskularnih bolesti i na smanjenje razine lipida u krvi zbog visokog udjela oleinske i linolne masne kiseline (Topkafa, 2016.).

### **2.4. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA**

Danas postoje dva načina proizvodnje jestivih biljnih ulja, primjenom fizikalnog i kemijskog postupka (Jokić i sur., 2016.). Fizikalnim načinom proizvodnje biljnog ulja se ne koriste organska otapala već se provodi primjenom hidrauličkih ili kontinuiranih pužnih preša. Tako dobivena ulja su kvalitetnija od ulja dobivenih kemijskim postupkom jer zadržavaju više esencijalnih masnih kiselina, flavonoida, tokoferola i dr. Prolaskom sjemena kroz prešu dolazi do djelovanja mehaničke sile i nastaje sirovo ulje i pogača (Teh i Birch, 2013.). Takvo sirovo ulje se podvrgava procesima čišćenja odnosno bistrenja kao što su: filtriranje, sedimentiranje, centrifugiranje i druge metode te se na kraju dobije hladno prešano ulje. Prešanje je tehnološki proces u kojem se iz prethodno pripremljene sirovine, mehaničkim putem i primjenom tlaka izdvaja ulje (Dimić, 2005.). To je ujedno i najstariji način proizvodnje ulja i koncipiran je za manji kapacitet sirovine. Osim korištenja pužne preše za dobivanje hladno prešanog ulja se još mogu koristiti i hidrauličke preše, ali se danas najviše upotrebljavaju kontinuirane pužne preše.

Kemijski postupak proizvodnje biljnih ulja uključuje primjenu organskog otapala, a ekstrakcija se temelji na kemijskim karakteristikama topljive tvari i otapala. Proizvedeno ulje zatim ide na proces rafinacije ili pročišćavanja (Teh i Brich, 2013.).

Razlikujemo hladno i toplo prešana biljna ulja. Temperatura sirovog ulja na izlazu iz preše je jako važna i kod hladno prešanog ulja ne bi smjela biti iznad 50 °C (Pravilnik, 2019.). Hladno

prešana ulja su intenzivne boje, mirisa i okusa (Bockisch, 1998.). Zbog toga su hladno prešana ulja skuplja od toplo prešanih, jer kod njihove proizvodnje nema termičke pripreme sirovine prije prešanja. Kod proizvodnje toplo prešanog ulja smjesa se zagrijava i pri tome se gubi dio arome, ali je prinos ulja veći. Postupak proizvodnje hladno prešanih ulja obuhvaća tehnološke operacije: čišćenje, sušenje, ljuštenje i mljevenje uljarica. Prešati se može i bez prethodnog ljuštenja i mljevenja što ovisi o samoj vrsti sirovine (Dimić, 2005.).

### 2.4.1. Čišćenje sjemenki uljarica

Čišćenjem sjemenki za proizvodnju ulja potrebno je potpuno uklanjanje nečistoća iz mase sjemenki. Potrebno je ukloniti sve organske i anorganske primjese. U organske primjese se uključuju: lišće, ljuska, dijelovi biljke i sl., dok anorganske uključuju kamenčiće, prašinu, komadiće metala i sl. Proces čišćenja se temelji na principima izdvajanja, a najčešće se obavlja:

- prosijavanjem (na temelju različite veličine sjemenki i nečistoća),
- aspiracijom (na temelju različitih aerodinamičkih svojstava sjemenki i nečistoća),
- magnetizmom (Dimić, 2005.).

### 2.4.2. Sušenje sjemenki uljarica

Sušenje je važan tehnološki postupak jer se na taj način smanjuje količina vlage do one vrijednosti koja zaustavlja biološku i enzimsku aktivnost što omogućuje da se uljarica skladišti na duži vremenski period. Snižanjem vlage se također smanjuje mogućnost razmnožavanja mikroorganizama, povećanja kiselosti ulja i nakon sušenja postupak prerade sjemena je efikasniji. Sušenje se može provoditi:

- kondukcijom (materijal je u direktnom kontaktu sa zagrijanom površinom),
- konvekcijom (materijal se zagrijava toplim zrakom ili sagorjelim plinovima),
- radijacijom i strujom visoke frekvencije.

U industriji ulja se primjenjuju:

- protočna sušara (kondukcija, konvekcija),

- sušara s rotirajućim valjkom (konvekcija),
- koritasta sušara (kondukcija),
- vakuum sušara (kondukcija) (Moslavac, 2013.).

### **2.4.3. Ljuštenje sjemenki uljarica**

Ljuštenje je postupak koji se provodi neposredno prije daljnje prerade. Postupkom ljuštenja se skida tvrda ljuska koja ima zaštitnu funkciju sjemenke i štiti je od klimatskih i drugih štetnih čimbenika. Provodi se pomoću ljuštilica različitih izvedbi. Proizvodnjom ulja prešanjem, potrebno je ukloniti ljusku jer ona može apsorbirati znatne količine ulja i time smanjiti stupanj iskorištenja ulja. S druge strane, ako se primjenjuje ekstrakcija potrebno je ostaviti određenu količinu ljuske jer omogućuje bolje otapanje ulja.

Uklonjena ljuska se odvaja od ostatka jezgre i neoljuštena sjemena primjenom odgovarajućih uređaja poput vibracijskih sita i aspiracijskih uređaja (Sadadinović, 2008.).

### **2.4.4. Mljevenje sjemenki uljarica**

Postupak mljevenja se provodi radi razaranja stanica biljnog tkiva i kako bi se povećala ukupna površina materijala, odnosno površina kroz koju se vrši ekspanzija ulja prilikom prešanja. Izrazito je važno da se melje jednolično. Sitna meljava omogućuje lakše izdvajanje ulja pri prešanju, ali kod presitno mljevene sirovine je onemogućeno pravilno cijedenje ulja i difuzija otapala kod proizvodnje ulja kemijskim putem (Kemper, 2005.).

Primjenjuju se različite izvedbe mlinova:

- a) kameni mlinovi (kolergangi),
- b) metalni mlinovi (mlinovi na valjke, mlinovi čekićari, mlinovi na ploče).

Mlinovi se također mogu koristiti i za mljevenje nusproizvoda tj. pogače i sačme. Tada se najčešće koriste mlinovi na ploče (Rac, 1964.).

### 2.4.5. Prešanje

Prešanje je tehnološki postupak tijekom kojeg se iz pripremljenog sjemena, mehaničkim putem, primjenom tlaka izdvaja ulje (Rabrenović, 2011.). Provodi se mehaničkim putem na hidrauličnim i pužnim prešama. U današnje vrijeme češće su u uporabi kontinuirane pužne preše. Pužna preša radi na principu da pužnica gura sjemenke iz većeg slobodnog prostora u manji i dolazi do smanjenja volumena i povećanja tlaka, dolazi do cijeđenja ulja i nastanka pogače (Dimić i Turkulov, 2000.). Prešanje se provodi u uvjetima s minimalnim utjecajem kisika, ali je moguće i prešanje pod dušikom pri temperaturama do 50°C. Glavni dijelovi pužne preše su: vodoravna pužnica, koš (koji se nalazi oko pužnice), uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine isprešane pogače, zupčani prijenosnik te kućište preše.

Zbog stvaranja trenja u materijalu i preši, dolazi do porasta temperature, te zakonski kod hladno prešanih ulja visina temperature sirovog ulja koje napušta prešu ne bi smjela biti viša od 50 °C. Da bi se ostalo u zakonskim okvirima potrebne su preše posebne konstrukcije ili se prešanje mora provoditi pri nižem tlaku, što pak znači zaostajanje više ulja u pogači, tj. prinos ulja je manji (Bockisch, 1998.).

#### Hidraulička preša

Drugi tip preše koji se može koristiti u proizvodnji ulja je hidraulička preša. Princip rada hidrauličke preše temelji se na Pascalovom zakonu pri čemu se primjenom malih sila dobivaju visoki tlakovi te dolazi do ravnomjerne raspodjele tlakova u tekućem mediju.

Glavni dijelovi hidrauličke preše su: tlačni cilindar, stapa ili klip, spojna osovina, matica, glava preše, protustap (Rac, 1964.).

### 2.4.6. Sedimentacija i filtracija

Mehaničke nečistoće u sirovom ulju mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva ulja te ih je potrebno ukloniti iz ulja nakon prešanja. Netopljive nečistoće (krute čestice iz uljarice) mogu se izdvojiti na nekoliko načina:

- taloženje (sedimentacija),

- filtracija,
- centrifugalni separatori.

Taloženje ili sedimentacija je najjednostavniji način izdvajanja mehaničkih nečistoća, ali ujedno i najdugotrajniji. Sedimentacija (taloženje) se bazira na principu razlike u specifičnoj masi čestica. Čestice koje imaju veću specifičnu masu od ulja, prirodnim se putem talože na dno posude ili rezervoara, a iznad njih se izdvaja bistro ulje. Postupkom dekantiranja uklanjaju se nataložene čestice.

Najefikasniji način uklanjanja krutih čestica je pomoću centrifugalnih separatora, ali također se koriste i filter preše i vakuum filtri, a njihova učinkovitost ovisi o veličini pora filtera, osobinama taloga i viskozitetu ulja (Dimić, 2005.).

## **2.5. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA**

Biljna ulja su osjetljiva na oksidacijsko kvarenje, pa ih je stoga potrebno stabilizirati kako bi uporabno vrijeme bilo što duže. Za kvarenje ulja su zaslužne kemijske, mikrobiološke i enzimske reakcije prilikom kojih se narušavaju okus, boja i miris ulja, a također mogu biti i štetni za zdravlje ljudi (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Krajnji produkti oksidacijskog kvarenja su slobodni radikali. Oksidacijsko kvarenje odvija se uz prisutstvo kisika. Također, jedan od načina kvarenja biljnih ulja je i hidrolitička razgradnja prilikom koje dolaze do povećane kiselosti ulja, nastanka monoglicerida, diglicerida i glicerola. Zbog očuvanja nutritivne vrijednosti i senzorskih svojstava biljnih ulja iznimno je potrebno usporiti oksidacijske reakcije na način da se:

- koriste niske temperature,
- ukloni se kisik,
- pakira se u ambalažu s obojenim staklom,
- dodaju se antioksidansi i sinergisti u ulje.

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja je vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Ona ovisi o vrsti te uvjetima čuvanja ulja. Testovi koji se primjenjuju temelje



se na ubrzanoj oksidaciji ulja pomoću nekog od čimbenika koji uzrokuju kvarenje (Dimić, 2005.).

### **2.5.1. Metode za određivanje oksidacijske stabilnosti**

#### **Schaal Oven test**

Schaal Oven test je jedna od najstarijih metoda za određivanje održivosti biljnih ulja. Uzorci ulja se zagrijavaju u sušioniku na temperaturi od 63°C. Nakon toga prati se porast peroksidnog broja (Pbr) i senzorske promjene u određenom vremenskom periodu. Dobiveni rezultati primjenom testa daju najpribližnji podatak za procjenu stvarne stabilnosti ili održivosti biljnih ulja.

#### **AOM test (Swift test)**

Uzorci ulja se stavljaju u Swift uređaj gdje se zagrijavaju na temperaturi od 97,8 °C i kroz njih prolazi struja zraka. U određenim vremenskim razmacima uzorci ulja se uzimaju i određuje se peroksidni broj (Pbr) (Dimić, 2005.).

#### **Test održivosti na 98 °C**

Test se provodi u sušioniku u kojem se stavljaju uzorci na temperaturu od 98 °C te se u određenom vremenskom razmaku (sati, dani) mjeri peroksidni broj. Rezultati primjenom ovog testa pokazuju mogućnost korištenja za približno procjenjivanje održivosti ulja na sobnoj temperaturi (Moslavac, 2013.).

#### **Rancimat test**

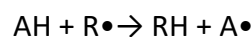
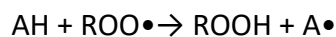
Rancimat test pokazuje najtočnije rezultate od svih metoda za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja i masti. Test se provodi u rancimat uređaju pri temperaturi (100, 110, 120 °C) i uz konstantan dovod zraka. Kao rezultat oksidacije je stvaranje niskomolekularnih hlapljivih kiselina (mravlje, octene, propionske, buterne kiseline i dr.). Uvođenjem nastalih kiselina u destiliranu vodu i mjerenjem porasta vodljivosti možemo indirektno pratiti tijek oksidacije ulja i masti (Dimić, 2005.). Količina nastalih hlapljivih kiselina se određuje konduktometrijski s automatskom detekcijom provodljivosti vode u funkciji vremena. Rezultat testa se prikazuje u indukcijskom periodu (IP) u satima i što je IP veći to ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost (Rade i sur., 2001.).

### 2.5.2. Antioksidansi

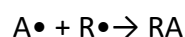
Antioksidansi se mogu definirati kao tvari koje usporavaju ili sprječavaju oksidaciju supstrata podložnog oksidaciji i u slučaju masti i ulja da produžuju oksidacijsku stabilnost ulja (Yanishlieve i Marinova, 2001.). Antioksidansi mogu djelovati u različitim koracima oksidacije, ovisno o mehanizmu oksidacije. Njihovo djelovanje ovisi o nizu faktora kao što su: sastav masnih kiselina u ulju, svojstva antioksidanasa, uvjeti čuvanja ulja, vrijeme kada će se dodati u ulje, dodana koncentracija antioksidanasa itd. (Pokorny i sur., 2001.). Ukoliko je oksidacija već nastupila, antioksidansi ne mogu poboljšati kvalitetu već oksidiranog ulja već je tada bitno da peroksidni broj ulja ne bude veći od 1. Antioksidansi djeluju u mastima i uljima tako da: „hvataju“ slobodne radikale, inaktiviraju ione metala, inaktiviraju reaktivni kisik, zaustavljaju lančane reakcije, „hvataju“ kisik i razgrađuju perokside.

Djelovanje antioksidansa temelji se na dvije reakcije:

U prvoj reakciji primarni antioksidans (AH) donira vodik (H) koji se veže na slobodni radikal peroksida (ROO•), ili radikal masne kiseline (R•) i na taj način inhibiraju nastajanje peroksida, ili reagiraju s alkoksiradikalima kako bi se smanjila degradacija peroksida do štetnih produkata.



Tijekom druge reakcije slobodni radikal antioksidansa (A•) se veže na slobodni radikal (ROO• ili R•).



Prema navedenom mehanizmu djelovanja antioksidanse dijelimo na primarne i sekundarne. Primarni i sekundarni antioksidansi mogu biti prirodni i umjetni.

Primarni antioksidansi su:

- galati,
- fenoli,

- tokoferoli,
- askorbati,
- flavonoidi,
- butil hidroksianisol,
- butil hidroksitoluen,
- hidrokinoni,
- ekstrakti biljaka i začina i dr.

Sekundarni antioksidansi su:

- linunska kiselina,
- fosforna kiselina,
- EDTA,
- aminokiseline i dr.

### **Prirodni antioksidansi**

Od prirodnih antioksidansa najpoznatiji i najčešće primjenjivani su tokoli, tokoferoli i tokotrienoli. Tokoferoli su po kemijskom sastavu molekularni ciklički alkoholi, metil derivati tokola. Prirodno su prisutni u mastima i uljima kao neosapunjive tvari. Tokoferole i tokotrienole možemo pronaći u  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  oblicima. Razlikuju se po biološim i antioksidacijskom djelovanju zbog broja i položaja metilne skupine na kromanolnom prstenu. Najbolje vitaminsko djelovanje ima  $\alpha$ -tokoferol, dok najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju  $\gamma$ -tokoferol i  $\delta$ -tokoferol.  $\alpha$ -tokoferol se naziva još i vitamin E, a razgrađuje se u prisustvu UV svjetlosti i pri povišenoj temperaturi (Shadini, 2000.).

Kao prirodni antioksidansi još se mogu upotrebljavati i ekstrakti biljaka i začina, poput ekstrakta ružmarina, kadulje, češnjaka, zelenog čaja i dr. Za ekstrakte ružmarina i kadulje je utvrđeno da sadrže fenolne spojeve koji imaju antioksidacijsku sposobnost. Primjenom prirodnih antioksidanasa potrebno je voditi računa o senzorskim svojstvima proizvoda, ne bi smjelo doći do promjene boje, mirisa i okusa ulja.

### **Umjetni antioksidansi**

Umjetne (sintetske) antioksidanse ubrajamo u skupinu aditiva, stoga je njihovo dodavanje u ulje strogo kontrolirano budući da su oni stvoreni kemijskim putem i ne nalaze se prirodno u hrani. Njihovo dodavanje u hranu je propisano i kontrolirano Pravilnikom o prehranbenim aditivima NN 62/2010. Najčešće korišteni umjetni antioksidansi su: butilhidroksianisol (BHA; E320), butilhidoksitoluen (BHT; E321), propil galat (PG; E310), butil galat (BG), oktil galat (OG; E311) i dodecil galat (E312) (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Umjetni antioksidansi su termički stabilniji i jeftiniji od prirodnih, ali prirodni imaju snažnije, efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje.

### **2.5.3. Sinergisti**

Sinergisti su kemijski spojevi koji ne posjeduju antioksidacijsko djelovanje, ali u kombinaciji s nekim od antioksidanasa produžuju njegovo djelovanje. Neki sinergisti imaju i nepovoljno djelovanje u kombinaciji sa određenim antioksidansom jer mogu dovesti do ubrzanja procesa autooksidacije. Najpoznatiji sinergisti su: limunska, askorbinska i octena kiselina, monoizopropilcitrati, askorbilpalmitat i lecitin.

Sinergisti djeluju na tri načina:

- a) vežu ione metala, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje,
- b) vežu se s radikalom antioksidansa i sprječavaju njegov utjecaj na razgradnju peroksida,
- c) daju H atom antioksidansu, regeneriraju ga i produžuju vrijeme njegovog trajanja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

## **2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA**

Određivanje stupnja oksidacije je od iznimne važnosti jer poznavajući to možemo što preciznije i pouzdanije odrediti kvalitetu ulja, njegovu konzumnu i skladišnu vrijednost. Postoji veliki broj metoda za određivanje stupnja oksidacije, ali ne postoji jedna metoda koja

može dati precizne i točne rezultate o stupnju oksidacije ulja. Zato se primjenjuje više metoda istovremeno i na temelju dobivenih rezultata se određuje stupanj oksidacije.

Metode za određivanje stupnja oksidacije biljnih ulja se dijele u tri grupe: kemijske, fizikalne i senzorske (organoleptičke) metode.

Najčešće korištene metode su:

- senzorska analiza,
- anisidinski broj,
- peroksidni broj,
- specifične apsorbancije.

### **Senzorske metode**

Temelj senzorske analize je određivanje boje, okusa i mirisa ulja. Dobar su pokazatelj oksidacijske stabilnosti ulja, ali senzorska ispitivanja su individualna i nedovoljna za donošenje konačne ocjene.

### **Anisidinski broj (Abr)**

Anisidinskim brojem se određuje udio sekundarnih produkata oksidacije ulja (Dimić i Turkulov, 2000.). Metoda se temelji na reakciji p-anisidina s višim nezasićenim aldehydima. Ovom metodom se omogućuje potpuna procjena kvalitete te se koristi za ispitivanje kvalitete sirovih i jestivih biljnih ulja. Što je manja vrijednost anisidinskog broja to je bolja održivost ulja. Anisidinska vrijednost koja ukazuje na dobru kvalitetu ulja mora biti manja od 10 (Rade i sur., 2001.).

### **Peroksidni broj (Pbr)**

Određivanje peroksidnog broja je najčešća i najprimjenjivija metoda za određivanje oksidacijskog stupnja masti i ulja. Jodometrijska metoda koja se najčešće koristi za određivanje peroksida su Lea i Wheeler metoda. Princip jodometrijske metode temelji se na određivanju količine joda kojeg iz kalijevog jodida oslobađaju peroksidi. Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima NN 11/19, peroksidni broj rafiniranih ulja nakon dezodorizacije

mora biti oko 0 mmol O<sub>2</sub>/kg. Za rafinirana jestiva ulja dozvoljen je peroksidni broj do 5 mmol O<sub>2</sub>/kg, dok za hladno prešana i djevičanska ulja je dozvoljeno do 7 mmol O<sub>2</sub>/kg.

### **Specifične apsorbancije**

Fizikalna metoda koja se temelji na određivanju apsorbancijskih maksimuma na valnim duljinama 232 nm i 270 nm. Određivanjem oksidacijskog maksimuma pri 270 nm dobije se uvid u sadržaj konjugiranih triena, sekundarnih produkata oksidacije nastalih iz hidroperoksida, dok se na valnoj duljini od 232 nm dobiju podaci vezani za sadržaj hidroperoksida, konjugiranih diena, primarnih produkata oksidacije (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.). Oksidirano ulje detektiramo ako ima visoke vrijednosti apsorbancije pri navedenim valnim duljinama (Dimić, 2005.).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je proizvesti hladno prešano ulje šafranike i ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki šafranike na iskorištenje ulja. U radu je ispitan utjecaj procesnih parametara prešanja: veličina otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše i brzina pužnice odnosno frekvencija elektromotora na iskorištenje ulja. Za dobivanje sirovog ulja šafranike korištena je pužna preša, a zatim je postupkom sedimentacije i filtracije dobiveno hladno prešano ulje šafranike. Također, određen je udio ulja i vode u sjemenkama šafranike prije prešanja te udio vode i ulja u pogači nakon prešanja koja je zaostala kao nusprodukt procesa. Primjenom testa održivosti na 98 °C ispitana je i oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog ulja šafranike s dodatkom četiri antioksidanasa: ekstrakt ružmarina,  $\alpha$ -tokoferol, ekstrakt kadulje i oktil galat.

#### 3.2. MATERIJALI I METODE

##### 3.2.1. Materijali

Za dobivanje ulja šafranike korištena je osušena sjemenka sorte Sabina porijeklom sa OPG Zvonko Vučemilović. Na **Slici 8** prikazani su uzorci očišćene neoljuštene sjemenke šafranike.



**Slika 7** Očišćeni uzorci sjemenke šafranike



## Antioksidansi

Kod ispitivanja održivosti ili oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja šafranike korišteni su prirodni i sintetski antioksidansi koji su navedeni u tablici 4.

**Tablici 4.** Korišteni prirodni i sintetski antioksidansi za stabilizaciju hladno prešanog ulja šafranike

ANTIOKSIDANS	UDIO DODANOG ANTIOKSIDANSA (%)
Oktil galat	0,01
$\alpha$ - tokoferol	0,2
Ekstrakt kadulje	0,2
Ekstrakt ružmarina	0,2

### Oktil galat

Oktil galat sintetski je antioksidans, a u istraživanju dodan je u ulje u udjelu 0,01 %.

### $\alpha$ – tokoferol

$\alpha$  – tokoferol (vitamin E) prirodni je antioksidans i stabilizator ulja.

### Ekstrakt kadulje

Ekstrakt kadulje je dobiven na način da su osušeni listovi biljke usitnjeni u laboratorijskom mlinu. Od usitnjenog materijala je pripravljeno 10 g s 100 mL 65 % etanola. Tinktura je pripravljena na standardan način i čuvana 96 h u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi. Nakon 96 h provedena je filtracija i zatim koncentriranje do 10 mL na rotacijskom vakuum uparivaču. Nastali ekstrakt čuvan je u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi kratko vrijeme.

#### **Ekstrakt ružmarina**

Ekstrakt ružmarina je dobiven na način da su osušeni listovi biljke ružmarina usitnjeni u laboratorijskom mlinu. 10 g usitnjenog materijala je pripremljeno s 100 mL odabranog otapala. Tinktura je pripremljena na standardan način i čuvana 96 h u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi. Nakon 96h provedena je filtracija i koncentriranje do volumena 10 mL na rotacijskom vakuum uparivaču pri 35 °C. Nastali ekstrakt čuvan je u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi kratko vrijeme.

#### **3.2.2. Metode rada**

##### **3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete sjemenki šafranike**

###### **Određivanje vlage u sjemenkama šafranike i pogačama**

Od samljevenih pogača i sjemenki šafranike izdvojeno je po 5 g uzorka. Izmljeveni uzorci stavljeni su u prethodno osušene i izvagane posudice. Posudice su zatim stavljene u sušionik na temperaturu  $103 \pm 2$  °C. Nakon 2 sata sušenja ohlađene su u eksikatoru do sobne temperature, te su nakon hlađenja uzorci izvagani i postupak se ponavljao do konstantne mase, odnosno dok razlika između dva uzastopna mjerenja nije bila najviše 0,005 g.

Izračun:

$$\% \text{ vode} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) * 100$$

$m_0$  – masa prazne posudice [g];

$m_1$  – masa posudice s uzorkom prije sušenja [g];

$m_2$  – masa posudice s uzorkom nakon sušenja [g].

###### **Određivanje ulja u sjemenkama šafranike i pogačama**

Za određivanje udjela ulja u sjemenkama šafranike i pogačama korištena je standardna metoda ekstrakcije ulja po Soxhlet-u (**Slika 9.**).

Dijelovi aparature kojom se provodila ekstrakcija ulja sastojala se od:

- tikvica,
- ekstraktora,
- hladila.

Za organsko otapalo je korišten petroleter. Masa samljevenog uzorka od 5 g stavljena je u tuljak za ekstrakciju koji je potom zatvoren vatom i stavljen u ekstraktor koji je spojen sa hladilom i tikvicom. Nakon provedene ekstrakcije otapalo je predestilirano, a zaostalo ulje u tikvici se sušilo i vagalo.

Izračun:

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

a – masa tikvice s uljem [g];

b – masa prazne tikve [g];

c – masa uzorka koji se ispituje [g].



**Slika 8** Ekstrakcija ulja po Soxhlet-u

### 3.2.2.2. Proizvodnja ulja primjenom pužne preše

Za proizvodnju hladno prešanog ulja šafranike korištena je kontinuirana pužna preša tvrtke „ElektroMotor-Šimon“. Tip preše je SPU 20, kapacitet prešanja je 20 – 25 kg/h, a snaga elektromotora 1,5 kW (**Slika 9.**).



**Slika 9** Kontinuirana pužna preša

Masa sjemenki šafranike za prešanje u jednom uzorku iznosila je 1 kg te je pripremljeno takvih sedam uzoraka. Sirovo ulje prilikom izlaska iz preše skupljano je u menzuru i na taj način su mjereni volumen i temperatura. Sirovo ulje je preneseno u staklenke (**Slika 10.**) i ostavljeno u tamnom prostoru 2 dana da bi se provela prirodna sedimentacija. Nakon sedimentacije slijedila je vakuum filtracija (**Slika 11.**) kojom se profiltriralo izdvojeno ulje. Takvo profiltrirano ulje je stavljeno u hladnjak na skladištenje (**Slika 12.**). Pogača nastala tijekom prešanja se skupljala i vagala na laboratorijskoj vagi (**Slika 10.**).



**Slika 10** Sirovo ulje u staklenkama i pogača



**Slika 11** Vakuum filtracija sirovog ulja šafranike



**Slika 12** Ulje dobiveno vakuum filtracijom spremno za skladištenje

Tijekom postupka prešanja ispitivao se utjecaj sljedećih procesnih parametara na iskorištenje ulja tijekom proizvodnje hladno prešanog ulja šafranike:

- a) veličina otvora glave preše (7, 9, 11, 12, 16 mm),
- b) frekvencija elektromotora (20, 33 Hz),
- c) temperatura zagrijavanja glave preše (80, 90, 100 °C).

### **3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja**

#### **Određivanje peroksidnoga boja (Pbr)**

Peroksidni broj je pokazatelj oksidacijskog kvarenja biljnih ulja i masti. Drugim riječima, peroksidni broj je indikator svježine (užeglosti) ulja i masti. Jodometrijska metoda je standardna metoda za određivanje peroksidnog broja.

Postupak:

Uzorak ulja je otopljen u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma. Nakon miješanja je dodan kalijev jodid (KI), te je uzorak miješan dodatno još jednu minutu kako bi se svi sastojci homogenizirali. Zatim je uzorak razrijeđen prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom

nakon čega mu je dodan škrob koji služi kao indikator. Djelovanjem peroksida oslobodio se jod iz otopine kalij jodida koji je zatim određen titracijom sa 0,01 M natrijevim tiosulfatom ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Slijepi pokus se proveo na isti način, ali bez ulja. Promjenom boje titracija je završena.

Izračun:

$$P_{br} (\text{mmol O}_2/\text{kg}) = (V_1 - V_0) * 5 / m$$

$V_1$  – volumen otopine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL);

$V_2$  – volumen otopine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepa probe (mL);

$m$  – masa uzorka ulja (g).

#### **Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)**

Masti i ulja osim masnih kiselina uvijek sadrže i određenu količinu slobodnih masnih kiselina i iz tog razloga masti i ulja nisu pH neutralne. Slobodne masne kiseline nastaju kao produkti hidrolitičke razgradnje triacilglicerola. Njihov udio zastupljenosti u masti i uljima ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, te se može izraziti kao:

1. Kiselinski broj,
2. Kiselinski stupanj,
3. % SMK izražen kao oleinska kiselina.

Postupak:

Ispitivanje udjela SMK u uzorku ulja šafranike određen je standardnom metodom. U izvagani uzorak ulja dodana je smjesa etera i etanola, a zatim je sve homogenizirano te je dodano nekoliko kapi fenolftaleina i provedena je titracija sa 0,1 M NaOH. Kada se promijenila boja titracija je bila završena. Udio SMK izražava se kao % oleinske kiseline.

Izračun:

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

V – volumen utrošene otopine NaOH za titraciju uzorka (mL);

c – koncentracija otopine NaOH utrošenog za titraciju (0,1 mol/L);

M – molekularna masa oleinske kiseline (282 g/L);

m – masa uzorka ulja (g).

#### **Određivanje udjela netopljivih nečistoća (NN)**

Netopljive nečistoće (NN) u biljnom ulju većinom su mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci (dijelovi biljke uljarica). Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) kod djevičanskih i hladno prešanih ulja maksimalna propisana vrijednost je 0,05 %.

Postupak:

U Elenmayerovu tikvicu od 250 mL sa brušenim grlom i čepom izvagano je 20g uzorka. Uzorku ulja je dodano organsko opatalo za lipide (heksan ili petroleter). Dobivena otopina je zatim filtrirana kroz stakleni lijevak sa perforiranim dnom uz ispiranje taloga istim otapalom. Netopljivi talog koji je zaostao na filteru se sušio do konstantne mase, ohladio i izvagao.

Izračun:

$$\% \text{ netopljivih nečistoća} = (m_2 - m_1 / m_0) * 100$$

m<sub>0</sub> – masa uzorka (g);

m<sub>1</sub> – masa osušenog lijevka (g);

m<sub>2</sub> – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

#### **Određivanje udjela vlage u ulju**

Količina vode odnosno udio vlage u ulju je važan pokazatelj kvalitete sirovih i jestivih biljnih ulja. Prisutnost vlage u ulju može dovesti do hidrolitičkih promjena, odnosno porasta slobodnih masnih kiselina, ali isto tako može doći do smanjenja kvalitete uslijed pojave zamućenja ulja te promjene senzorskih karakteristika ulja.

Postupak:



Određivanje udjela vlage u ulju se temelji na isparavanju udjela vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku pri točno određenim uvjetima. U prethodno osušenu, ohlađenu i izvaganu posudicu s poklopcem izvagan je uzorak, a zatim je otvorena posudica stavljena u sušionik na temperaturu od 103 °C tijekom dva sata. Nakon 2 h uzorak ohlađen u eksikatoru u zatvorenoj posudici te je na kraju izvagan. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je sve do konstantne mase, odnosno dok masa između dva uzastopna mjerenja nije bila manja od 0,002g.

Izračun:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) * 100$$

m0 – masa prazne posudice (g);

m1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g);

m2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).

#### **3.2.2.4. Ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja**

##### **Priprema uzoraka s antioksidansima**

U staklene čaše od 100 mL dodani su antioksidansi i zatim je dodano 50 g ulja. Kontrolni uzorak je bio hladno prešano ulje bez dodatka antioksidansa. Pripremljeni uzorci su se zagrijavali na temperaturi od 70 °C do 80 °C te je ta temperatura, uz miješanje, održavana 30 minuta. Temperatura nije smjela prelaziti 80 °C Nakon 30 minuta određivana je održivosti ispitivanog ulja na 98 °C.

##### **Test održivosti na 98 °C**

Pripremljeni uzorci ulja su stavljani u sušionik na konstantnu temperaturu od 98 °C (**Slike 13 i 14.**). Svaki sat vremena je ispitivan peroksidni broj pojedinog uzorka. Postupak ispitivanja se provodio sve dok vrijednost Pbr nije bila veća od 7 mmol O<sub>2</sub>/kg.



Slika 13 Uzorci ulja u sušioniku za provedbu testa



Slika 14 Sušionik zagrijan na 98 °C

## **4. REZULTATI**

#### 4.1. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

**Tablica 5** Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenke šafranike

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak (mm)	Temperatura glave preše (°C)	Frekvencija elektromotora (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
11	80	25	320	51	250	708,12	9,62	6,59
9	80	25	330	51	250	719,01	9,88	6,02
16	90	25	320	55	240	802,18	12,04	5,55
12	90	25	340	53	250	682,68	9,54	6,17
7	90	25	350	55	260	677,36	9,17	6,18

N – nastavak, veličina otvora glave preše za izlaz pogače

T – temperatura grijača glave preše

F – frekvencija elektromotora, brzina okretaja pužnice

finalno ulje – hladno prešano ulje

**Tablica 6** Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenke šafranike

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak (mm)	Temperatura glave preše (°C)	Frekvencija (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
7	90	25	350	55	260	677,36	9,17	6,18
7	90	33	350	56	250	686,48	9,63	5,82

**Tablica 7** Utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenke šafranike

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak (mm)	Temperatura glave preše (°C)	Frekvencija elektromotora (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
7	90	25	350	55	260	677,36	9,17	6,18
7	100	25	400	57	280	347,51	9,84	5,85

## 4.2. PARAMETRI KVALITETE HLADNO PREŠANOG ULJA ŠAFRANIKE

**Tablica 8** Rezultati ispitivanja osnovnih parametara kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja šafranke

PARAMETRI KVALITETE	REZULTATI
Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)	0
SMK (%)	0,56
Udio vlage (%)	0,065
NN (%)	0,39

Pbr – peroksidni broj

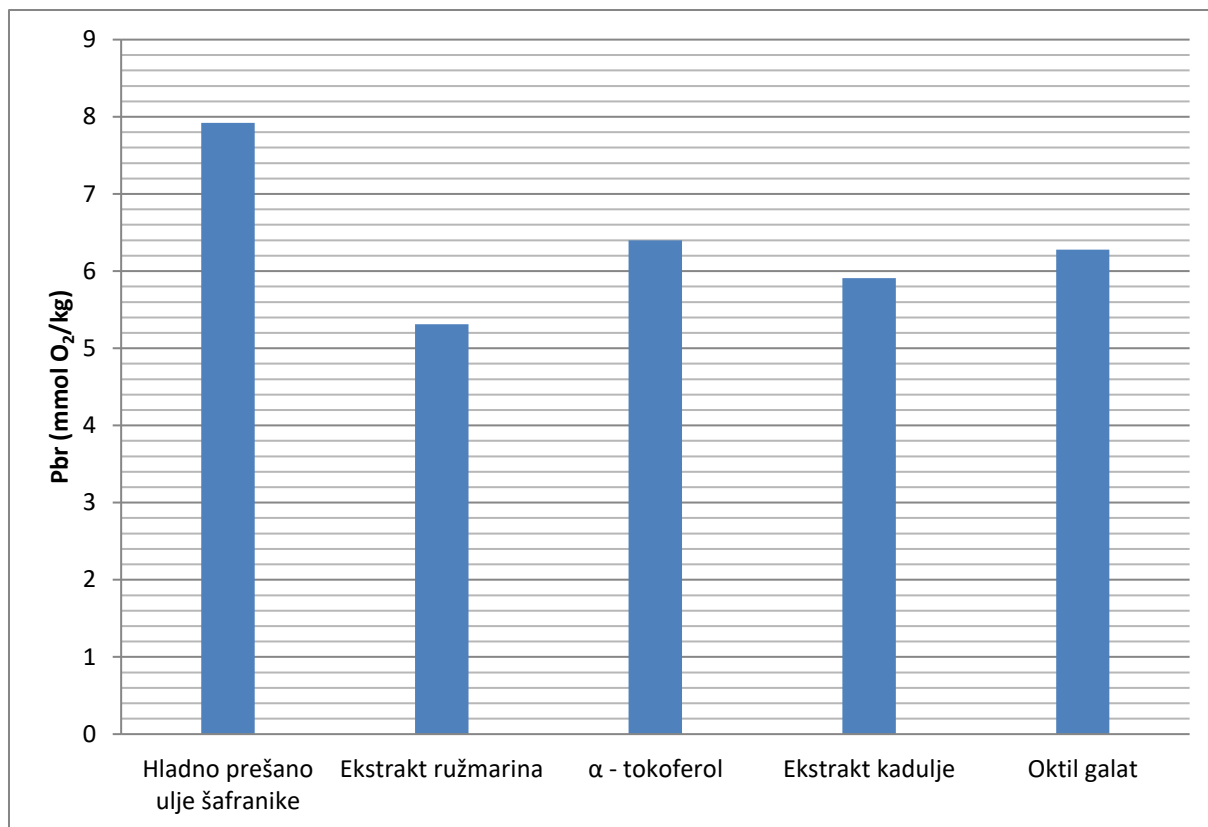
SMK – slobodne masne kiseline

NN – netopljive nečistoće

### 4.3. TEST ODRŽIVOSTI NA 98 °C

**Tablica 9** Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja šafranike sa ili bez dodataka antioksidansa izražena peroksidnom brojem tijekom 6 sati testa održivosti na 98 °C

Uzorak	Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)						
	0 sati	1 sat	2 sat	3 sat	4 sat	5 sat	6 sat
Hladno prešano ulje šafranike (kontrolni uzorak)	0	1,96	2,45	2,99	4,33	5,64	7,92
Ekstrakt ružmarina 0,2%		1,94	1,97	2,74	4,03	5,39	5,31
α – tokoferol 0,2%		1,47	2,22	2,99	4,81	5,77	6,4
Ekstrakt kadulje 0,2%		1,96	2,71	3,11	4,44	5,45	5,91
Oktil galat 0,01%		1,93	2,68	3,50	4,85	5,52	6,28



**Slika 15** Utjecaj dodatka različitih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja šafranike nakon 6 sati provođenja testa održivosti na 98 °C



## **5. RASPRAVA**

Analitički je određen udio ulja i vlage u sjemenkama šafranike. Udio ulja je iznosio 36,86 % i izražen je kao srednja vrijednost od dva ponavljanja. Udio vode iznosio je 6,33 % također izražen kao srednja vrijednost.

U **Tablicama 5-7** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja šafranike.

**Tablica 5** prikazuje utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja šafranike. Korišteni su nastavci sljedećih promjera: 11 mm, 9 mm, 16 mm, 12 mm i 7 mm. Temperatura glave preše iznosila je 80 i 90 °C, a frekvencija elektromotora 25 Hz.

Tijekom korištenja nastavka najvećeg promjera N=16 mm (T=90°C, F=25 Hz) volumen proizvedenog sirovog ulja iznosio je 320 mL, a temperatura 55 °C. Nakon provedene sedimentacije u trajanju od 3 dana i vakuum filtracije dobiveno je 240 mL hladno prešanog ulja šafranike. Udio ulja zaostalog u pogači iznosio je 12,04 %, a udio vode 5,55%. Primjenom nastavka manjeg promjera N=12 mm, uz jednake vrijednosti temperature i frekvencije elektromotora, proizvedena je veća količina sirovog ulja u odnosu na nastavak promjera 16 mm. Volumen dobivenog sirovog ulja iznosio je 340 mL, a temperatura 53 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije dobiveno je 250 mL hladno prešanog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio 9,54 %. Primjenom nastavka najmanje veličine promjera 7 mm dobivena je veća količina sirovog ulja i finalnog hladno prešanog ulja u odnosu na prethodne nastavke (16 mm i 12 mm). Volumen dobivenog sirovog ulja iznosio je 350 mL, a temperatura je bila 55 °C. Sedimentacijom i vakuum filtracijom dobiveno je 260 mL hladno prešanog ulja šafranike. Udio ulja zaostalog u pogači imao je još nižu vrijednost 9,17%.

Primjenom nastavka promjera N=11 mm, pri nižoj temperaturi (80 °C) i frekvenciji elektromotora 25 Hz proizvedeno je 320 mL sirovog ulja, te je temperatura sirovog ulja iznosila 51 °C. Nakon vakuum filtracije volumen finalnog ulja iznosio je 250 mL. Udio ulja u pogači iznosio je 9,62 %. Primjenom nastavka manjeg promjera (N=9 mm) proizveden je veći volumen dobivenog sirovog ulja (330 mL), a udio ulja u pogači 9,88 %.

Dakle, primjenom najmanjeg nastavka N=7 mm dobivena je najveća količina hladno prešanog ulja dok je udio ulja zaostalog u pogači bio najmanji. Primjenom nastavka manjeg

promjera stvorio se veći tlak u sustavu preše, a rezultat toga je bilo veće izdvajanja veće količine ulja uz zaostajanje manje količine ulja u pogači (Rac, 1964.; Moslavac i sur., 2014.).

U **Tablici 6** prikazani su rezultati utjecaja frekvencije elektromotora preše na iskorištenje ulja šafranike. Frekvencije koje su korištene tijekom prešanja su 25 Hz i 33 Hz uz konstantne ostale parametre: nastavka za izlaz pogače 7 mm i temperature grijača glave preše 90°C. Volumen sirovog ulja u oba slučaja iznosio je jednako, (350 mL), dok je nakon sedimentacije i filtracije volumen finalnog ulja bio veći primjenom manje frekvencije (25 Hz) i iznosio je 260 mL. Također, korištenjem manje frekvencije u pogači je zaostao manji udio ulja (9,17 %) u odnosu na primjenu frekvencije 33 Hz. Primjenom manje frekvencije elektromotora brzina okretaja pužnice je manja, materijal se vremenski duže zadržava u preši te se stoga više ulja izdvaja (Kartika i sur., 2010).

**Tablica 7** prikazuje utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja šafranike. Ispitivane temperature bile su 90 °C i 100 °C, (N=7 mm, F=25 Hz).

Tijekom zagrijavanja glave preše na 90 °C, proizvedeno je 350 mL sirovog ulja i 260 mL hladno prešanog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 9,17 %.

Primjenom veće temperature grijača glave preše (100 °C) dobiveno je najviše sirovog ulja (400 mL). Nakon sedimentacije i vakuum filtracije volumen hladno prešanog ulja iznosio je 280 mL. Što je viša temperatura zagrijavanja glave preše više se povećava radni tlak prilikom čega dolazi do cijeđenja ulja.

Vrijednosti osnovnih parametara kvalitete dobivenog hladno prešanog ulja određene su primjenom standardnih metoda i prikazane su u **Tablici 8**. Ulje šafranike ima peroksidni broj 0 mmol O<sub>2</sub>/kg, udio slobodnih masnih kiselina 0,56%, udio vlage 0,065% i udio netopljivih nečistoća 0,39%. Ispitivani parametri upućuju na to da je proizvedeno ulje dobre kvalitete i da je u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), osim nešto povećane vrijednosti netopljivih nečistoća. Stoga je potrebno provesti duže vrijeme sedimentacije sirovog ulja, pa onda filtracija.

U **Tablici 9** i na **Slici 15** prikazana je oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog ulja šafranike, sa i bez dodataka prirodnih i sintetskih antioksidanasa, primjenom testa održivosti na 98 °C. Ispitivani uzorci su sljedeći: hladno prešano ulje šafranike bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak), hladno prešano ulje šafranike s dodatkom 0,2 % ekstrakta

ružmarina, hladno prešano ulje šafranike s dodatkom 0,2 %  $\alpha$ -tokoferola, hladno prešano ulje šafranike s dodatkom 0,2 % ekstrakta kadulje i hladno prešano ulje šafranike s dodatkom 0,01 % oktil galata. Tijekom 6 sati provedenog testa određivana je vrijednost peroksidnog broja (Pbr) ulja svakih sat vremena. Iz rezultata je vidljivo da je došlo do određenog porasta Pbr ovisno o antioksidansu koji je dodan u hladno prešano ulje.

Početni peroksidni broj ispitivanog ulja šafranike iznosio je 0 mmola  $O_2/kg$  što ukazuje na svježinu i dobru kvalitetu. Nakon jednog sata testa Pbr je iznosio 1,96 mmola  $O_2/kg$ , nakon drugog sata Pbr je iznosio 2,45 mmola  $O_2/kg$ . Nakon trećeg sata vrijednost Pbr je 2,99 mmola  $O_2/kg$ , te se svakim dodatnim satom ta vrijednost povećala. Na kraju nakon 6 sati vrijednost Pbr iznosila je 7,92 mmola  $O_2/kg$ . Na temelju dobivenih rezultata vidimo da je ulje šafranike oksidacijski nestabilno.

Prema najnižoj vrijednosti Pbr-a nakon 6 sati testa prirodni antioksidans ekstrakt ružmarina u koncentraciji 0,2 % pokazao je najbolju zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja. Pbr je u tome slučaju iznosio 5,31 mmola  $O_2/kg$ . Također, uz ružmarin jako dobru zaštitu ulja pokazao je dodatak ekstrakta kadulje u koncentraciji 0,2 %, gdje je vrijednosti Pbr nakon 6 sati iznosila 5,91 mmola  $O_2/kg$ . Dodatak oktil galata pružio je nešto slabiju zaštitu u usporedbi s ekstraktom ružmarina i kadulje. Vrijednost Pbr nakon 6 sati iznosila je 6,28 mmola  $O_2/kg$ . Najslabiju zaštitu od oksidacijskog kvarenja imao je  $\alpha$ -tokoferol, vrijednost peroksidnog broja ulja nakon šest sati iznosila je 6,4 mmola  $O_2/kg$ .

Nakon 6 sati provođenja testa bile su vidljive promjene nekih karakteristika ulja nakon što su uzorci uspoređeni s kontrolnim uzorkom bez dodanog antioksidansa. Razlog tome je primjena visoke temperature kod provedbe testa oksidacijske stabilnosti ulja, ali i sastav masnih kiselina ulja.

## **6. ZAKLJUČCI**

Na temelju rezultata istraživanja dobivenih tijekom rada, dolazimo do sljedećih zaključaka:

1. Uzorci sjemenke šafranike sadržavali su 36,86 % ulja i 6,33 % vlage.
2. Tijekom prešanja sjemenki šafranike najviše ulja je proizvedeno primjenom nastavka promjera 7 mm. Ujedno, kod najmanjeg promjera nastavka bio je i manji udio zaostalog ulja u pogači. Razlog tome je stvaranje većeg tlaka koji utječe na iskorištenje ulja.
3. Primjenom frekvencije elektromotora od 25 Hz dobivena je veća količina ulja nego primjenom frekvencije od 33 Hz, a razlog tome je duže zadržavanje materijala u preši.
4. Primjenom veće temperature glave preše proizvedeno je više ulja, a ujedno je i temperatura proizvedenog ulja bila viša. Najviše ulja je proizvedeno pri temperaturi od 100 °C.
5. Najveće iskorištenje tijekom prešanja sjemenki šafranike postignuto je primjenom temperature glave preše 100 °C, veličinom otvora glave preše 7 mm, i frekvencije elektromotora 25 Hz.
6. Nakon provedenog testa održivosti na 98 °C tijekom 6 sati, može se zaključiti da hladno prešano ulje šafranike ima slabiju oksidacijsku stabilnost, razlog tome je visoki udio linolne masne kiseline.
7. Test održivosti na 98 °C pokazao je da je najbolje antioksidacijsko djelovanje postignuto dodatkom ekstrakta ružmarina 0,2 %.
8. Dobro antioksidacijsko djelovanje pokazao je i ekstrakt kadulje 0,2%, i dodatak oktil galata 0,01%.
9.  $\alpha$ -tokoferol (0,2 %) je pokazao najslabije antioksidacijsko djelovanje u ulju šafranike.

## **7. LITERATURA**

Bockisch M: *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

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

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

Hui Y. H.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Fifth edition Vol.2., Edible Oil and fat Products: Oils and oilseeds. USA, 1996.

Jokić S, Moslavac T, Aladić K, Bilić M, Ačkar Đ, Šubarić D: Hazelnut oil production using pressing and supercritical CO<sub>2</sub> extraction. *Hemijska Industrija* 70 (4):359-366, 2016.

Kemper, T.G. Oil extraction. U: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Volume 5, Edible Oil and Fat Products: Processing technologies (Shahidi, F., ured.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, SAD, 2005.

Mandić ML: *Znanos o prehrani*. Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2007.

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

Moslavac, T., Jokić, S., Šubarić, D., Aladić, K., Vukoja, J., Prce, N. (2014). *Pressing and Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of Camellina sativa oil*. *Ind. Cro. Prod.*, 54, 122-129.

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

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

Patterson HBW: *Hydrogenation of fats and oils*. Science publishers LTD, RippleRoad, Barking, Essex, England, 1983.

Pokorny J, Yanishlieva N, Gordon M: *Antioxidants in food*. WoodhedPublishing, USA, 2001.

Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/2019.

Rabrenović, B. B., Dimić, E. : *Nutritivne karakteristike hladno presovanog ulja semena uljane tikve*, *Uljarstvo* 42 (1-2), 15-22, 2011.



Rac M: *Ulja i masti*, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, 1964.

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

Sadadinović J: *Organska tehnologija*, Ars grafika, Tuzla, 2008.

Shahidi F: Antioxidants in food and food antioxidants. *Molecular Nutrition & Food Research* 44:158-163, 2000.

Sikorski ZE: *Chemical and functional properties of food componensts*. CRC Press, USA, 2003

Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti*. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1972.

Teh S. S., Birch J: *Physicochemical and quality characteristics of cold-pressen hemp, flax and canola seed oils*. *Journal of Food Composition and Analysis*, 30 (26-31), 2013.

Topkafa M: Evaluation of chemical properties of cold pressed onion, okra, rosehip, safflower and carrot seed oils: triglyceride, fatty acid and tocol composition, 4220, 8, *Anal. Methods*, 2016.

Web 1: Oleinska kiselina, strukturna formula [https://sh.wikipedia.org/wiki/Oleinska\\_kiselina](https://sh.wikipedia.org/wiki/Oleinska_kiselina) (26.8.2019.)

Yanishieva-Maslarova NV, Heinonen IM: Sources of natural antioxidants: vegetables, fruits, herbs, spices and teas. U *Antioxidants in food*. J. Pokorny, N Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 2001.