

Utjecaj hladnog prešanja sjemenke lana na proizvodnju ulja i stabilizacija ulja antioksidansima

Mandura, Diana

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:109:987478>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 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**

Diana Mandura

**UTJECAJ HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE LANA NA PROIZVODNJU
ULJA I STABILIZACIJA ULJA ANTIOKSIDANSIMA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ulja i masti
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 2020./2021. održanoj održanoj 27. svibnja 2021.**Mentor:** prof. dr. sc. Tihomir Moslavac**Pomoć pri izradi:** *Daniela Paulik*, tehnički suradnik**UTJECAJ HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE LANA NA PROIZVODNJU ULJA I STABILIZACIJA ULJA
ANTIOKSIDANSIMA***Diana Mandura, 0113141793***Sažetak:**

Zadatak ovog rada odnosio se na ispitivanje utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenke lana na učinkovitost proizvodnje hladno prešanog ulja te njegovu kvalitetu. Prešanje sjemenki lana provedeno je na pužnoj preši, a tijekom rada podešavali su se parametri: nastavak za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše i frekvencija elektromotora. Nakon postupka prešanja dobiveno sirovo ulje se skladištilo na tamnom mjestu sedam dana, a potom je provedena vakuum filtracija kojom su se uklonile zaostale netopljive nečistoće iz ulja. Kvaliteta proizvedenog hladnog prešanog lanenog ulja ispitivana je standardnim metodama za određivanje: peroksidnog broja, slobodne masne kiseline, udjela vlage i netopljivih nečistoća. Također, u radu je ispitana oksidacijska stabilnost proizvedenog ulja pomoću Schaal Oven testa. U svrhu provođenja testa korišteni su antioksidansi (prirodni, sintetski) i sinergisti. Dobiveni rezultati ispitivanja ukazuju da se primjenom najmanjeg nastavka za izlaz pogače (6 mm) dobilo najviše ulja i najmanji je udio zaostalog ulja u pogači. Veće iskorištenje ulja je kod viših temperatura glave preše i kod manje frekvencije elektromotora. Najbolje antioksidacijsko djelovanje u zaštiti lanenog ulja pokazao je ekstrakt ružmarina (OxyLess CS), a ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt tropa jabuke (96 % EtOH) su djelovali kao prooksidansi.

Ključne riječi: hladno prešano laneno ulje, pužna preša, parametri prešanja, oksidacijska stabilnost, antioksidansi**Rad sadrži:** 51 stranica
16 slika
11 tablica
0 priloga
22 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** Hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

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

Datum obrane: 19. srpnja 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII. in academic year 2020/2021 held on 27 May, 2021.

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

Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

The Influence of Cold Pressing of Linseeds on Oil Production and the Stabilization of Oil by Antioxidants

Diana Mandura, 0113141793

Summary:

The goal of this thesis was to examine the influence of the process parameters of flaxseed pressing on the efficiency of cold-pressed oil production and its quality. The flaxseed was screw pressed and the following parameters were adjusted during the process: extension for the press cake outlet, temperature of the output press head, and the electric motor frequency. Following the pressing process, the obtained crude oil was stored in a dark place for seven days after which residual insoluble impurities were removed by vacuum filtration. The quality of the produced cold-pressed flaxseed oil was tested by standard methods for the determination of: peroxide value, the level of free fatty acids, moisture and insoluble impurities content. Oxidative stability was also tested using the Schaal Oven test for which antioxidants (natural, synthetic) and synergists were used. Test results indicate that the most oil was obtained and the least residual cake oil content was observed when the smallest extension for the press cake outlet (6 mm) was used. The most oil was yielded at higher press head temperatures and at lower electric motor frequencies. The best antioxidant activity in the protection of flaxseed oil was shown by rosemary extract (OxyLess CS) while green tea and apple pomace extracts (96% EtOH) acted as prooxidants.

Key words: cold-pressed flaxseed oil, screw press, pressing parameters, oxidation stability, antioxidants

Thesis contains: 51 pages
16 figures
11 tables
0 supplements
22 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: July 19, 2021

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu koji mi je pomogao svojim savjetima pri pisanju ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem tehničarki Danieli Paulik, koja mi je pomagala oko izvršavanja eksperimentalnog dijela rada.

Hvala i mojoj obitelji, što su mi omogućili školovanje i pružali veliku moralnu podršku tijekom studija. Posebnu zahvalu zaslužuje moj suprug Danijel koji je bio uz mene u dobrim i lošim trenucima tijekom studiranja i pomogao mi oko izrade tehničkog dijela rada.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA	4
2.1.1. Lan	4
2.1.2. Sastav i fizikalno-kemijske karakteristike lanenog ulja	6
2.1.3. Upotreba lana	7
2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE	8
2.2.1. Čišćenje	8
2.2.2. Sušenje.....	9
2.2.3. Skladištenje.....	10
2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA	11
2.3.1. Čišćenje sjemenki	12
2.3.2. Prešanje	12
2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća	13
2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE ULJA	14
2.5. VRSTE KVARENJA ULJA	15
2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi	15
2.5.2. Kemijski procesi	16
2.6. STABILIZACIJA ULJA	18
2.6.1. Antioksidansi	18
2.6.2. Sinergisti	20
2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA	20
2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA	23
2.8.1. Rancimat test.....	23
2.8.2. Schaal Oven test (Oven test)	23
2.8.3. AOM metoda (Active Oxygen Method) ili Swift test	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. ZADATAK	26
3.2. MATERIJALI I METODE	26

3.2.1. Materijali	26
3.2.2. Metode rada	30
3.2.2.1 Određivanje parametara kvalitete ulja	30
3.2.2.2 Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači	34
3.2.2.3 Određivanje udjela vode u sjemenkama i pogači	35
3.2.2.4 Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom	35
4. REZULTATI.....	37
5. RASPRAVA	41
6. ZAKLJUČCI.....	46
7. LITERATURA	49

Popis oznaka, kratica i simbola

NN – Narodne novine

MK – masne kiseline

pH – oznaka za mjeru kiselosti

SMK – slobodne masne kiseline

RH – nezasićene masna kiselina

R• – radikal masne kiseline

ROO• – slobodni radikal peroksida

AO – antioksidans

BHA – butil hidroksi anisol

BHT – butil hidroksitoluen

TBHQ – tercijarni butil hidrokinon

Pbr – peroksidni broj

Abr - Anisidinski broj

OV – oksidacijska vrijednost

Tbr – tiobarbiturni broj

UV – ultraljubičasto

NMR – nukl. mag. rezonanca

IP – indukcijski period

PG – propil galat

EtOH – etanol

1. UVOD

Lan (lat. *Linum usitatissimum*) je jednogodišnja ili dvogodišnja biljka vretenastog korijena i zeljaste stabljike, koja je prekrivena voštanom prevlakom. Danas se najviše uzgajaju uljne sorte lana u svrhu proizvodnje hladno prešanog lanenog ulja. Sortne vrste koje sadrže najveći postotak ulja u sjemenkama su: uljni i predivi lan. Ulje lana se smatra najbogatijim izvorom linolenske masne kiseline (omega 3), ali u svom sastavu sadrži i druge korisne polinezasićene masne kiseline (linolnu i oleinsku). Osim za proizvodnju ulja sjemenke lana se mogu koristiti kao dodatak prehrani jer pomažu u reguliranju probave, poboljšavaju kvalitetu noktiju, kože i kose te pomažu kod artritisa i raka. U tekstilnoj industriji se koristi stabljika predivog lana za izradu finog platna.

Postupak pripreme sjemenki lana za prešanja obuhvaća čišćenje i sušenje, dok su operacije ljuštenja i mljevenja sjemenka izostavljene. Prešanjem sjemenki lana na temperaturi do 50 °C dobije se hladno prešano ulje, koje je nutritivno kvalitetnije od rafiniranog ulja jer sadrži više negliceridnih sastojaka i nezasićenih masnih kiselina. Jestivo hladno prešano laneno ulje se pakira u zatamnjene staklene boce da ne bi došlo do oksidacijskog kvarenja ulja djelovanjem svjetlosti iz okoline.

Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja na učinkovitost proizvodnje hladno prešanog ulja indijskog lana. Prešanje sjemenki indijskog lana se provodilo na laboratorijskoj pužnoj preši. U svrhu provedbe ispitivanja podešavali su se parametri prešanja: nastavci koji utječu na izlaz pogače, temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora. Nakon postupka prešanja dobiveno sirovo ulje se skladištilo na hladnom i tamnom mjestu u svrhu taloženja nečistoća iz ulja. Odležavanje ulja je trajalo tjedan dana, a poslije je provedena vakuum filtracija kako bi se uklonile zaostale netopljive nečistoće. Na ovaj način proizvedeno je hladno prešano laneno ulje.

Za ispitivanje osnovnih parametara kvalitete proizvedenog lanenog ulja koristile su se standardne metode za određivanje: peroksidnog broja, SMK, udjela vlage i netopljivih nečistoća. Da bi se mogao odrediti stupanj djelovanja preše (učinkovitost prešanja) provedena je metoda ekstrakcije po Soxhletu, kojom se dobio udio ulja u sjemenkama lana i pogači.

Nakon provedenih analiza za parametre kvalitete ulja zadatak je bio ispitati i oksidacijsku stabilnost ulja pomoću Oven testa. Prilikom provođenja testa određivala se vrijednost Pbr u uzorcima ulja kojima su bili dodani različiti antioksidansi i sinergisti.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Primarna svrha uzgoja uljarica je proizvodnja ulja, ali služe i za proizvodnju biodizela. Ulja su proizvodi koji se dobivaju iz sjemenki ili plodova biljaka, sastoje se od triglicerida masnih kiselina, a mogu sadržavati i neznatne količine drugih sastojaka kao što su fosfolipidi, voskovi, neosapunjive tvari, mono- i digliceridi i slobodne masne kiseline.

Kao sirovine za proizvodnju ulja u svijetu se koristi oko 20 vrsta uljarica, ali samo 12 biljnih vrsta je ekonomski značajno. U **Tablici 1** prikazane su ekonomski najznačajnije uzgajane vrste uljarica i njihov sadržaj ulja.

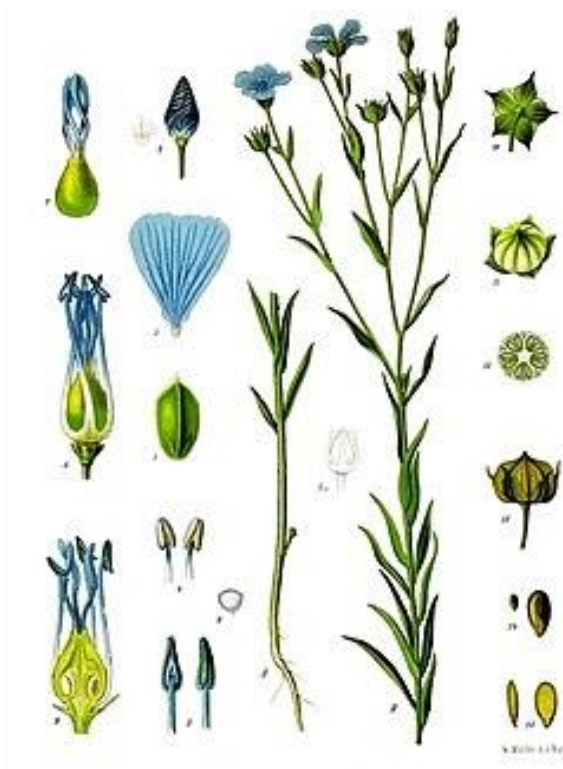
Tablica 1 Najznačajnije uljarice koje se koriste za industrijsku proizvodnju ulja (Dimić, 2005.)

Vrsta uljarice	Dio korišten za dobivanje ulja	Sadržaj ulja (%)
Soja	sjemenke	14 - 25
Uljana palma	mezokarp / koštice	45 – 59
Repica	sjemenke	38 - 45
Suncokret	sjemenke	35 - 55
Maslina	perikarp	23 - 45
Kukuruz	klica	18 - 50
Kikiriki	jezgra	50 - 55
Pamuk	sjemenke	19 - 22
Kokos palma	kora	65 - 70
Sezam	sjemenke	50 - 55
Lan	sjemenke	30 - 45

Iz prikazane **Tablice 1** može se vidjeti da udio ulja ovisi o vrsti uljarice, kod kokos palme udio ulja može iznositi i do 70 % dok sjemenke pamuka sadrže znatno manje količine ulja (do 22 %).

2.1.1. Lan

Lan (lat. *Linum usitatissimum*) je jednogodišnja ili dvogodišnja biljka vretenastog korijena i zeljaste stabljike, njegovi osnovni dijelovi prikazani su na **Slici 1**.



Slika 1 Osnovni dijelovi biljke lan (Web 1.)

Stabljika lana je prekrivena voštanom prevlakom, a njena visina može biti 20 – 120 cm. Listovi nemaju peteljke, zelene su ili sivozelene boje i na vrhu su zašiljeni. Cjetovi se nalaze na vrhu stabljike i većinom su samooplodni (oprašuju se pomoću vjetra). Plod je tobolac okruglastog oblika u kojem se može nalaziti do deset sjemenki.

Uzgoj lana je široko rasprostranjen, ali svako podneblje ima određenu vrstu lana koja je prilagođena životnim uvjetima u tom području. Uljni lan je sorta koja se uzgaja u suhim i toplim područjima, a predivom lanu odgovara vlažna i umjerena klima. S obzirom na sjetvu postoje dvije vrste lana: ozimi i jari. Sjetva jarog lana se vrši u ožujku, a ozimi lan se sije u rujnu.

Žetva ozimog lana se obavlja u lipnju, a jarog u srpnju ili početkom kolovoza. Lan se prilikom žetve može čupati ručno ili kositi kombajnima. Sjeme lana se odvaja mlaćenjem, zatim se osuši na ispod 10 % vlage. Nakon sušenja sjeme lana može se koristiti za proizvodnju sušivih ulja koja se dobiju cijedenjem zrelog sjemena.

2.1.2. Sastav i fizikalno-kemijske karakteristike lanenog ulja

Laneno ulje se ubraja u skupinu lako sušivih ulja, na zraku u dodiru s kisikom stvara prozirni film. Zbog visokog jednog broja laneno ulje se primjenjuje u proizvodnji boja i lakova koji se brzo suše. U **Tablici 2** prikazane su vrijednosti jednog broja koji raste s povećanjem nezasićenih masnih kiselina u ulju.

Tablica 2 Fizikalno-kemijske karakteristike lanenog ulja (Dimić, 2005.)

Pokazatelj	Karleskind, 1996.	Swern, 1972.	Dimić i sur., 2003.*
Rel. zaprem. masa (20° / voda 20°C)	0,928 - 0,933		
Indeks refrakcije (n^{20}_D) (n^{40}_D)	1,479 - 1,484	-	-
	-	-	1,467
Viskozitet (cP) pri 20°C	42 - 47	-	
Jodni broj (g/100g)	170 - 204	165 - 204	184
Saponifikacijski broj (mg KOH/g)	189 - 196	-	189

*karakteristike ulja dobivenog hladnim prešanjem sorte Olin

U svom sastavu laneno ulje sadrži korisne polinezasićene masne kiseline kao što su oleinska (omega 9), linolna (omega 6) i linolenska (omega 3), prikazane u **Tablici 3**. Navedene masne kiseline ulaze u strukturu stanica i pomažu u prijenosu živčanih signala. Laneno ulje je jedan od najbogatijih izvora linolenske masne kiseline, sadrži je čak 20 puta više od morske ribe. Omega- 3 masne kiseline povoljno utječu na ljudsko zdravlje tako da smanjuju rizik od srčanog i moždanog udara. Također, u sastavu sjemena lana se nalazi visok udio proteina dok su minerali zastupljeni u tragovima. Sjeme lana je vrlo bogat izvor lignana, ali ti spojevi nisu topivi u ulju. Laneno sjeme ima i laksativno djelovanje pri čemu sjeme nabubri čime povećava obujam crijeva, raširi ga i pospješuje peristaltiku.

Tablica 3 Sastav masnih kiselina lanenog ulja (% m/m) (Dimić, 2005.)

Masna kiselina	Ulje s područja: Karleskind, 1996			Swern, 1972.	Dimić i sur., 2003, *
	Europa	Kanada	Indija		
C _{16:0} palmitinska	4 - 6	5 - 6	9 - 10	4 - 7	9,14
C _{18:0} stearinska	2 - 3	3 - 4	7 - 8	2 - 5	2,43
C _{18:1} oleinska	10 - 22	19 - 20	10 - 21	12 - 34	20,87
C _{18:2} linolna	12 - 18	19 - 20	13 - 15	17 - 241	15,63
C _{18:3} linolenska	56 - 71	54 - 61	50 - 61	35 - 60	51,92

*sastav masnih kiselina ulja dobivenog hladnim prešanjem sorte Olin

2.1.3. Upotreba lana

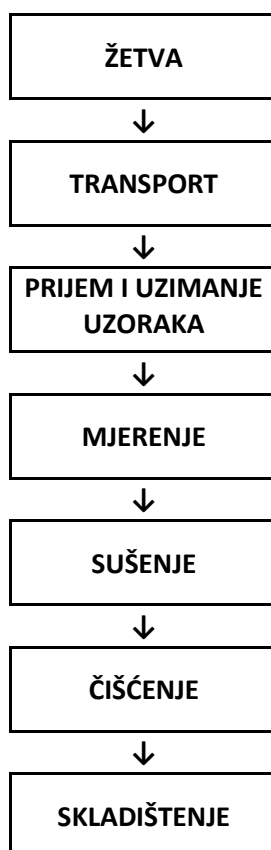
Danas je najveći dio komercijalne proizvodnje lana usmjeren na uljne vrste iz čijih se sjemenki dobiva hladno prešano ulje. Sorte s visokim sadržajem ulja su: uljani lan (37-45 %) i predivi (33- 38 %). Ovisno o stupnju čistoće ulje se koristi kao hrana za ljude ili stoku, a ulje najmanje čistoće se koristi u industriji.

Lan ima važnu ulogu u tekstilnoj industriji jer se od stabljike predivog lana dobije kvalitetno vlakno, a od njega tanki konac od kojeg se tkaju fina platna. Također, stabljika se upotrebljava kao sirovinska komponenta za proizvodnju cigaretnih papira i papira za novčanice (Šimetić, 2008.).

Sjemenke lana su bogate ljekovitim sastojcima zato se koriste u medicini. Upotrebljavaju se protiv raznih kožnih upala i opstipacije (zatvora). Sjemenke sadrže visok udio: gama-linolenske kiseline, linolne kiseline, vitamina (naročito B, E i C) i minerala. Danas se sve više koriste sjemenke lana u ljudskoj prehrani, brojni pekarski proizvodi su obogaćeni sjemenkama lana. Također, brojne su prednosti konzumacije lanenih sjemenki za zdravlje: reguliraju probavu, poboljšavaju kvalitetu kose, noktiju i kože, pomažu u regulaciji težine, kod artritisa i raka (Popović i sur., 2016.).

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Da bi se dobilo što kvalitetnije jestivo hladno prešano ulje i djevičansko ulje, mora se osigurati adekvatna kvaliteta sirovine za preradu, a to se postiže kvalitetno obavljenom žetvom ili skupljanjem plodova, pravilnim čišćenjem i sušenjem te skladištenjem sirovine pri najpogodnijim uvjetima sve do trenutka prerade. Cilj skladištenja je sačuvati ulje, proteine i nutritivno značajne komponente ulja. **Slika 2** shematski prikazuje pripremu sjemenki za skladištenje (Dimić, 2005.).



Slika 2 Shema pripreme sirovine za skladištenje

2.2.1. Čišćenje

Nakon provedenog procesa žetve sjeme se transportira u skladišta, ali u takvom sjemenu se nalaze nečistoće. Nečistoće se klasificiraju kao strane (mineralnog ili organskog porijekla) ili vlastite (dijelovi same biljke, trule ili oštećene sjemenke).

Prema vrsti, veličini i težini nečistoća postoje različiti načini čišćenja sjemenja:

- prosijavanjem (odjeljivanje čestica na temelju različite veličine sjemena i nečistoća),

- četkanjem (za sjeme s kojeg se teže odvaja sitna nečistoća),
- provjetravanjem (odjeljivanje nečistoća prema specifičnoj težini),
- sortiranjem (odjeljivanje nečistoća prema veličini i obliku zrna),
- odjeljivanjem pomoću otopina različitih težina, flotacijom (odjeljivanja sjemenja od nečistoća po specifičnoj težini, pomoću tekućina) i
- prevođenjem preko jakih magneta (odvajanja čestica na temelju magnetizma) (Rac, 1964.).

2.2.2. Sušenje

Ako sjeme zbog nepovoljnih klimatskih prilika ili prerane žetve sadrži više vode, sjeme se mora prije skladištenja sušiti do određene količine vlage. Sadržaj vlage u sjemenu s krupnim zrnom može biti najviše 10%, a u sjemenu sa sitnim zrnom 8%.

Vodu u sjemenkama nalazimo kao:

- slobodnu ili mehaničku vodu,
- tekućinu u kapilarima i nabubrenim koloidima, tzv. higroskopna voda i
- kristalnu vodu.

Gruba (slobodna) ili mehanička voda nalazi se na površini i lako se odstranjuje. Higroskopna voda se teže odstranjuje i njezina količina zavisi o relativnoj vlažnosti zraka okoline. Odstranjivanje kristalne vode može se postići samo povišenom temperaturom (Rac, 1964.).

U industriji sušenje se provodi u sušarama. Sušare mogu biti: sa strujom toplog zraka, sa strujom vrućih dimnih plinova i s indirektnom parom. S obzirom na različite vrste ulja u sjemenju (njihovu nezasićenost i reaktivnost) kao i na različitu građu samog sjemenja, svaku vrstu sjemenja treba sušiti na onoj temperaturi koja je za dotičnu vrstu sjemenja najpovoljnija. U **Tablici 4** prikazane su najpogodnije temperature sušenja za određene vrste sjemenja (Rac, 1964.).

Tablica 4 Najpovoljnije temperature za sušenje uljarica

Vrsta sjemenja	Temp. zraka °C	Temp. sjemena °C
Suncokret	200 - 220	50 - 65
Lan	140 - 150	50 - 60
Konoplja	180 - 190	40 - 50
Soja	50	25
Repica	80	40

2.2.3. Skladištenje

Sjemenke lana se mogu skladištiti u silosima ili podnim skladištima. Količina uskladištenih sirovina mora biti tolika da prerada može trajati najmanje jedanaest mjeseci u godini, a ne da bude sezonska.

Skladišta za sirovine mogu biti različita po veličini i samoj izvedbi. Za sjeme u vrećama koriste se podna skladišta gdje se vreće slažu u pravilne hrpe. U podnim skladištima sjeme se može skladištiti i u rasutom stanju (rinfuza), ali tada se smanji iskorištenje prostora. Podna skladišta ne mogu biti u cijelosti automatizirana, ali se grade s mehaniziranim transportom, a sjeme se u rasutom stanju mora ručno, lopatama, gurati u otvor za padajuće cijevi ili elevatore, dok se sjeme u vrećama, iako je sve ostalo mehanizirano, mora se također ručnom snagom slagati u pravilne hrpe. Kod podnih skladišta se bolje iskoristi prostor ako se sjeme nalazi u vrećama, jer se vreće tad slažu na hrpe, ali postupak skladištenja je skuplji (Rac, 1964.).

Prilikom skladištenja se želi sačuvati što više ulja u sjemenu uljarice zato je važno pravilno uskladištenje uljarice i provjetravanje skladišta.

Skladišni prostor je najbolje iskorišten u silosu, u kojem se sjeme skladišti u rasutom stanju. Silosi sadrže više manjih odvojenih ćelija zbog smanjene opasnosti od samozagrijavanja sjemena i zbog skladištenja više vrsta sjemenja. Silosi su opremljeni uređajima za transport sjemena, za vađenje sjemena iz ćelija i uređajima za utovar i istovar vagona.

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

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

- rafinirana ulja,
- hladno prešana ulja i
- djevičanska ulja.

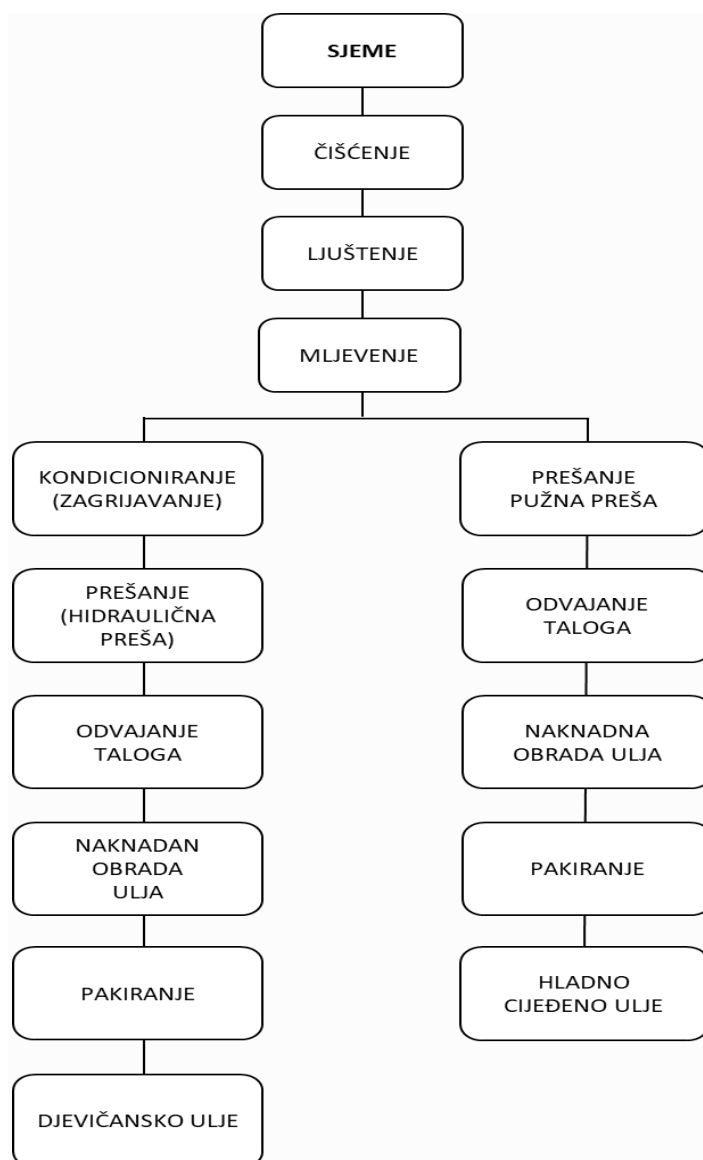
Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem bez primjene topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19).

Hladno prešana ulja su nutritivno kvalitetnija od rafiniranih ulja jer sadrže više negliceridnih sastojaka i više nezasićenih masnih kiselina. Negliceridni sastojci ulja (fosfolipidi, tokoferoli, steroli, tvari boje) pozitivno djeluju na zdravlje, daju uljima specifičnu boju i senzorska svojstva. Tijekom proizvodnje ovih ulja nema postupka čišćenja od kemijskih nečistoća zato je važno da se sirovina koja se prerađuje uzgaja bez upotrebe pesticida.

Priprema sirovine za prešanje obuhvaća čišćenje, sušenje, ljuštenje i mljevenje, međutim, na prešanje može ići sirovina i bez ljuštenja i mljevenja, što ovisi o vrsti sirovine (Dimić, 2005.).

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih i djevičanskih nerafiniranih ulja iz uljarica prikazan je na **Slici 3**.

Postupak ljuštenja i mljevenja sjemenki je kod proizvodnje hladno prešanog lanenog ulja izostavljen.



Slika 3 Blok shema proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja iz uljarica (Dimić i sur., 2002.)

2.3.1. Čišćenje sjemenki

Čišćenje sjemenki se provodi na ulazu u skladište, prije i poslije sušenja te prije prerade. Cilj čišćenja je ukloniti sve nečistoće koje mogu štetno utjecati na sjeme, zatim onečistiti dobiveno ulje, pogaču ili sačmu pa time smanjiti njihovu vrijednost. Također, nečistoće mogu oštetiti i strojne uređaje za preradu sjemena (Rac, 1964.).

2.3.2. Prešanje

Prešanje sjemenki uljarica je tehnološki postupak mehaničke ekstrakcije pod visokim tlakom, tijekom kojeg dolazi do cijedenja sirovog ulja iz uljarice. Za postupak prešanja mogu se

koristiti hidrauličke ili pužne preše, danas se najčešće koriste pužne preše (Slika 4). One se upotrebljavaju za pretprešanje, pri čemu se iz sirovine uklanja samo dio ulja, ili za završno prešanje gdje se uklanja skoro cjelokupna količina ulja i pri tome zaostaje pogača s oko 5 % zaostalog ulja (Dimić, 2005.). Pužna preša se sastoji od: pužnice koja se okreće na osovini, konusne posude za punjenje, koša koji je smješten oko pužnice i kućišta preše unutar kojeg je smještena pužnica. Pužnica potiskuje sjemenke kroz kućište koje se prema izlazu konusno smanjuje, sjemenke prelaze u manji prostor i stvara se veći tlak koji uzrokuje istiskivanje ulja. Zbog visokog trenja koje se javlja u materijalu i preši dolazi do povišenja temperature. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja temperatura sirovog ulja ne smije biti viša od 50 °C. Zato je potrebno koristiti preše posebne konstrukcije ili prešanje provesti pri nižem tlaku (Bockish, 1998.).



Slika 4 Laboratorijska pužna preša

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Nakon procesa prešanja u sirovom ulju se nalaze netopljive mehaničke nečistoće, voda i sluzne tvari. Hladno prešana i djevičanska ulja mogu sadržavati najviše 0,4 % vode i hlapljivih tvari, te do 0,05 % netopljivih nečistoća (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19). Od velike je važnosti da se ove primjese smanje do navedenih postotaka jer nepovoljno utječu

na kvalitetu i senzorska svojstva ulja. Netopljive mehaničke nečistoće uključuju sitnije ili krupnije dijelove sjemena ili plodova (jezgra, ljuska) i masnu prašinu. Voda se nalazi u svim uljima nakon prešanja, ali u niskim koncentracijama. Ako se voda i sluzne tvari nalaze u većim koncentracijama to znači da se za prešanje koristilo vlažno sjeme. Za odvajanje netopljivih nečistoća koriste se tehnike: taloženja, filtracije i centrifugalne separacije.

Taloženje (sedimentacija) je postupak kojim se najlakše izdvajaju nečistoće na dnu posude u obliku taloga. Taloženje je relativno dug postupak zbog male razlike u specifičnoj masi između čestica nečistoća i ulja. Da se taloženje ubrza koriste se rezervoari s postavljenim slavinama na raznim visinama za ispuštanje gornjih slojeva ulja koji su se već izbistrili (Dimić, 2005.).

Filtracijom se uklanjaju netopljive nečistoće iz sirovog prešanog ulja, a provodi se nakon postupka sedimentacije i dekantacije ulja.

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE ULJA

Tijekom skladištenja jestivih biljnih ulja može doći do kemijskih, enzimskih i mikrobioloških promjena, pri čemu dolazi do nepoželjnih promjena sastava i svojstava ulja. Pakiranjem ulja u odgovarajuću ambalažu i skladištenjem u propisanim uvjetima mogu se spriječiti navedene neželjene promjene.

Ako se ulje skladišti u prostoru s povišenom temperaturom i izloženo je svjetlu dolazi do ubrzavanja procesa oksidacije ili do hidrolitičke razgradnje ulja. Posljedice ovih procesa su neugodan miris i okus ulja, a samim time su umanjena organoleptička i senzorska svojstva ulja. Stoga, potrebno je ukloniti navedene nepoželjne vanjske čimbenike, a to se postiže skladištenjem ulja u tamne i hladne prostorije u inoks spremnike (nehrđajući čelik).

Za pakovanje jestivog ulja koriste se različiti ambalažni materijali koji služe kao primarna, sekundarna, tercijarna ambalaža i pomoćni ambalažni materijali. Kao primarna ambalaža, najčešće su u upotrebi PET i staklene boce različitih zapremina, a kao sekundarni i tercijarni materijali najčešće su u upotrebi: skupljajuće folije, kartonske podloške i kutije (Lazić i sur., 2012.).

Ambalaža za hladno prešano jestivo laneno ulje trebala bi biti zatamnjena staklena boca jer laneno ulje je podložno oksidaciji pri djelovanju svjetlosti iz okoline. Spremnici koji su

izrađeni od prozirnog stakla ili plastike nisu pogodni za skladištenje hladno prešanih jestivih ulja koja ubrzano oksidiraju. Skladištenje lanenog ulja u zatvorenim spremnicima može biti najviše 12 mjeseci, a nakon otvaranja mora se potrošiti unutar mjesec dana i držati u hladnjaku.

2.5. VRSTE KVARENJA ULJA

Hladno prešana jestiva biljna ulja su vrlo podložna kvarenju. Uzroci kvarenja su kemijske, enzimske i mikrobiološke promjene. Tijekom navedenih promjena nastaju spojevi koji su štetni za zdravlje (peroksidi i polimeri). Također, kvarenjem ulja dolazi do gubitka biološki aktivnih tvari (esencijalnih MK, provitamina, vitamina i dr.) što uzrokuje smanjenje prehrambene vrijednosti ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Ove vrste procesa kvarenja biljnih ulja događaju se u prisutnosti enzima i mikroorganizama. Za njihov rast i razvoj potrebni su odgovarajući uvjeti, odnosno optimalna sredina (pH, temperatura i voda). Enzimski procesi kvarenja se događaju već u sjemenu uljarice, jer disanjem sjemena nastaje određena količina topline koja uzrokuje povećanje aktivnosti autohtonih enzima. Stoga, je od velike važnosti da se sjemenke uljarica na pravilan način uskladište. Kvarenje ulja uzrokovano mikroorganizmima je važno samo za neke vrste ulja i za proizvode koji su bogati uljima i mastima. Procesi enzimskog i mikrobiološkog kvarenja se dijele na hidrolitičku razgradnju i β – ketooksidaciju.

Hidrolitička razgradnja

Za hidrolitičku razgradnju biljnih ulja potrebni su lipolitički enzimi, voda i povišena temperatura. Hidrolizom triglicerida (glavni sastojak ulja) nastaju slobodne masne kiseline (SMK). Posljedica nastanka SMK je porast kiselosti ulja te stvaranje novih produkata razgradnje (diglicerida, monoglicerida i glicerola). Kod temperatura viših od 80 °C i nižih od -20 °C smanjuju se procesi hidrolitičke razgradnje ulja, jer dolazi do inaktivacije enzima lipaze (Rade i sur., 2001.).

Stupanj nastalih hidrolitičkih promjena prati se određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina u ulju. U rafiniranim jestivim uljima udio slobodnih masnih kiselina ne smije biti

preko 0,3 % , a u hladno prešanim uljima ne smije prelaziti 2 %, izraženi su kao postotci oleinske kiseline (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19).

β - ketooksidacija

Glavni uzročnici β – ketooksidacije biljnih ulja su plijesni iz rodova *Aspergillus* i *Penicillium*, te bakterija *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Do ove reakcije dolazi kad navedeni mikroorganizmi napadaju metilnu grupu zasićenih masnih kiselina u β -položaju. Reakcija se događa u prisustvu kisika, a nasatju primarni (β -keto kiseline) i sekundarni (metil ketoni) produkti.

Tijekom ove vrste kvarenja razvija se neugodan miris i okus užeglosti. Za sprječavanje β -oksidacije koristi se pasterizacija, sterilizacija, stvara se optimalna pH-sredina ili se dodaju konzervansi proizvodima koji su podložni ovoj vrsti reakcije (Lelas, 2008.).

2.5.2. Kemijski procesi

Pod kemijske procese kvarenja biljnih ulja ubraja se:

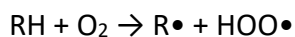
- autooksidacija,
- termooksidacijske promjene i
- reverzija

Autooksidacija

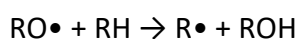
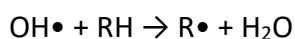
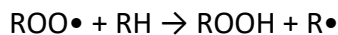
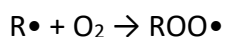
Autooksidacija je proces u kojem se atmosferski kisik veže na dvostruke veze nezasićenih MK, a može se još definirati kao lančana reakcija nastanka slobodnih radikala. Ovaj proces uzrokuje užeglost jestivih masti i ulja, a njegova brzina proporcionalno raste s porastom broja dvostrukih veza u sastavu MK ulja. Brzina navedenog procesa ovisi o sastavu ulja (sastavu njegovih MK), o uvjetima čuvanja ulja te o prisustvu tvari koje ubrzavaju (proooksidansi) ili usporavaju (antioksidansi) reakcije oksidacije ulja.

Proces autooksidacije ulja se sastoji od sljedećih faza:

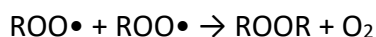
1. Početna faza reakcije - indukcija:



2. Propagacija:



3. Završetak reakcije – terminacija:



U prvoj fazi (indukcija) kisik iz zraka napada nezasićene masne kiseline i pritom se stvaraju slobodni radikali. Tijekom druge faze (propagacija) iz slobodnih radikala nastaju hidroperoksidi, a vezivanjem kisika na slobodne radikale MK nastaju slobodni radikali peroksida. Zatim se hidroperoksidi (nestabilni spojevi) uz povišenu temperaturu razgrađuju na slobodne radikale i razgradne produkte oksidacije. Posljedica razgradnje hidroperoksida je nastanak aldehida, ketona, alkohola, MK i dr. Treća faza (terminacija) započinje međusobnom reakcijom slobodnih radikala, nastaju stabilni polimeri i time se završava proces autooksidacije. Posljedice autooksidacije su tamnjenje i otežana probavljivost ulja, te porast viskoznosti (Web 3.).

Termooksidacijske promjene

Termooksidacija je proces oksidacije koji nastaje zagrijavanjem ulja (prženjem ili kuhanjem). Djelovanjem vodene pare, zraka i visokih temperatura nastaju nepoželjni produkti termooksidacije (polimeri triacilglicerola, oksipolimeri, ciklične masne kiseline, dimeri i polimeri MK itd.). Također, tijekom autooksidacije dolazi i do porasta udjela SMK, broja osapunjenja i peroksidnog broja. Ulja koja sadržavaju prirodni antioksidans ili dodani otpornija su na termooksidacijske promjene tijekom prženja.

Reverzija

Reverzija predstavlja proces kvarenja ulja, a očituje se u promjeni mirisa i okusa ulja. Kvarjenje može započeti već u sjemenu uljarice prilikom nepravilnog skladištenja. Zatim se prilikom prerade uljarice neugodan miris prenosi na ulje, pogaču i sačmu. Miris se jako teško uklanja iz ulja, te su navedena ulja nestabilna i ubrzano se kvare. Ako ulje ima neugodan miris na travu i ribu nastupila je reverzija mirisa i okusa, koju uzrokuje pokvareno sjeme. Repičino i sojino ulje je najviše podložno reverziji zbog prisustva linolenske kiseline u većem udjelu.

2.6. STABILIZACIJA ULJA

2.6.1. Antioksidansi

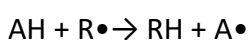
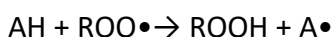
Antioksidansi (AO) su tvari koje sprječavaju nastanak povećane količine slobodnih radikala, mogu zaustaviti njihovu lančanu reakciju te popraviti oštećenja nastala oksidacijom i peroksidacijom lipida. Slobodni radikal je nestabilna molekula s jednim nesparenim elektronom, a nastaju raspadanjem molekula u prisustvu topline ili metalnih iona. Tijekom procesa oksidacije slobodni radikali oduzimaju elektrone od susjednih molekula, kako bi postigli stabilan oblik (Reuben, 1998.).

Ako se slobodni radikal veže za molekulu antioksidansa sprječava se oksidacija napadnute molekule. Neki od predstavnika antioksidansa se vitamin C i E, selenij, flavonoidi i polifenoli. Oni se dodaju uljima u vrlo malim količinama za inhibiciju oksidacijskih procesa te za produženje stabilnosti ulja.

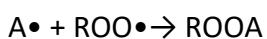
Mehanizam djelovanja AO

Djelovanje AO možemo podijeliti u dvije grupe reakcija:

Tijekom prve reakcije antioksidans (AH) daje vodik (H) koji se veže na slobodni radikal peroksida (ROO•) ili radikal masne kiseline (R•).



U drugoj reakciji slobodni radikal antioksidansa (A•) se veže na slobodni radikal (ROO• ili R•).





Navedene grupe reakcija sprječavaju lančanu reakciju oksidacije ulja.

Vrste AO

Prema podrijetlu AO možemo podijeliti na prirodne i sintetske. Za stabilizaciju biljnih ulja najčešće se koriste mješavine antioksidansa. Više različitih AO djeluje sinergistički tj. dopunjavaju se međusobno u djelovanju.

Prirodni antioksidansi se nalaze u amino kiselinama i dipeptidima, hidrolizatima proteina, proteinima topljivim u vodi, fosfolipidima, anorganskim solima, tokoferolima i njihovim derivatima, karotenoidima, enzimima i fenolnim spojevima (Wijerante i sur., 2006).

Najznačajniji predstavnici ove skupine su tokoferoli. Njihova uloga u biljnim uljima je sprječavanje oksidacijskog kvarenja (užeglosti) neutralizacijom slobodnih radikala. Svi tokoferoli su po svom kemijskom sastavu visokomolekularni ciklički alkoholi, metil derivati alkohola tokola. Postoji osam vrsta tokoferola, a među njima su najznačajniji α - tokoferol, β - tokoferol, γ - tokoferol i δ - tokoferol. α - tokoferol posjeduje veliku biološku aktivnost zato je njegov drugi naziv vitamin E. Najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju γ -tokoferol i δ -tokoferol.

U prehrambenoj industriji se sve više koriste ekstrakti začinskog bilja kao što su ekstrakti ružmarina, kadulje, timijana i dr.. Ekstrakti začinskog bilja djeluju kao prirodni antioksidansi u biljnim uljima jer u svom sastavu sadrže polifenole i fenolne kiseline.

Ekstrakt ružmarina posjeduje najbolja antioksidacijska svojstva koja potječu od karnosolne kiseline, karnosola i ružmarinske kiseline. Također, ekstrakt kadulje ima jako antioksidacijsko djelovanje zbog prisutnosti fenolnih diterpena, fenolnih kiselina i flavonoida. Timijan je ljekovita biljka bogata eteričnim uljem, zbog kojeg ima fungicidno, antiseptičko i antioksidacijsko djelovanje. Aktivne komponente u ekstraktu timijana, posebno eugenol, timol i karvakrol, imaju veću antioksidacijsku vrijednost od sintetičkih antioksidansa BHT i BHA te od vitamina E (Web 2.).

Sintetski antioksidansi su fenolni spojevi napravljeni kemijskim putem i pripadaju skupini prehrambenih aditiva. Njihove količine u uljima i mastima su regulirane Pravilnikom o prehrambenim aditivima NN 81/2008 (MZSS, 2008.). U skupinu sintetskih antioksidansa, koji se dodaju uljima i mastima prema propisanim vrijednostima u navedenom Pravilniku

ubrajaju se: tercijarni butil hidrokinon (TBHQ), galati, butil hidroksi anisol (BHA) i butil hidroksitoluen (BHT).

Tercijarni butil hidrokinon (TBHQ) je kristalni proizvod svijetle boje s blagim mirisom. Ovaj spoj ne mijenja miris i okus hrane u koju je dodan te se može koristiti u kombinaciji s drugim antioksidansima kao što je butil hidroksitoluen (BHT).

Butil hidroksi anisol (BHA) je umjetni antioksidans koji sprječava reakcije oksidacije u uljima i mastima uzrokovane djelovanjem kiselina. Djeluje sinergistički sa BHT, galatima i TBHQ-om.

Butil hidroksitoluen (BHT) je liofilni fenolni spoj koji ima dobru topljivost u uljima i mastima, ali nije topljiv u vodi. Sinergističko djelovanje pokazuje s BHT-om i galatima.

2.6.2. Sinergisti

Sinergisti su spojevi koji nemaju antioksidacijski učinak, ali ako se dodaju uz antioksidans produžuju njegovo djelovanje čak do tri puta. Udio u kojem se dodaju iznosi 0,005 - 0,02 % i reguliran je zakonskim propisima, a najčešće se dodaju po završetku procesa dezodorizacije. Mehanizam djelovanja sinergista temelji se na redukciji antioksidansa tako da slobodni radikal antioksidansa prima vodikov atom sinergista. Sinergisti koji se najviše upotrebljavaju su: limunska, askorbinska, vinska i octena kiselina te lecitin. Uz određene antioksidanse se dodaju točno određeni sinergisti pa tako uz tokoferole se dodaju askorbinska kiselina, askorbil palmitat i limunska kiselina.

2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

Za određivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja i masti može se koristiti velik broj metoda, ali ne postoji samo jedna metoda koja točno može odrediti sve produkte oksidacije ulja, zbog toga se najčešće koristi kombinacija više metoda skupa. Na temelju dobivenog stupnja oksidacije ulja i masti određuje se njihova kvaliteta i vrijeme čuvanja.

Metode koje se koriste za određivanje produkata oksidacije ulja i masti se dijele na:

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

Senzorske analize temelje se na određivanju organoleptičkih svojstava ulja (mirisa, okusa i boje). Senzorske metode daju subjektivnu sliku oksidacijske stabilnosti ulja. Kao zamjena za senzorske metode ocjenjivanja može se koristiti metoda plinske kromatografije koja je objektivnija i jednostavnija metoda.

U **Tablici 5** prikazane su najčešće primjenjivane kemijske metode za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja (Dimić i Turkulov, 2000.).

Tablica 5 Kemijske metode za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja (Dimić i Turkulov, 2000.)

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

Peroksidni broj (Pbr)

Koristi se za određivanje primarnih produkata oksidacije ulja i masti. Najviše se koriste jodometrijske metode (Lea i Wheeler metode), a temelje se na titrimetrijskom određivanju joda, kojeg peroksidi oslobađaju iz kalij jodida.

Druga skupina metoda su kalorimetrijske metode koje se temelje na oksidaciji željeza fero oblika soli u željezo feri oblik soli, mijenjanjem intenziteta nastalog obojenja (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.)

Anisidinski broj (Abr)

Pomoću anisidinskog broja određuje se količina sekundarnih produkata oksidacije (karbonilnih spojeva), a temelji se na reakciji viših nezasićenih aldehida s p- anisidinom u kiselom mediju. Određivanjem Abr broja se dobije uvid u kvalitetu i stabilnost jestivih biljnih ulja.

Oksidacijska vrijednost (OV) se izračunava iz vrijednosti peroksidnog i anisidinskog broja prema izrazu: $OV=2Pbr + Abr$ (Stanić i sur.,1995.).

Tiobarbiturni broj (Tbr)

Za određivanje Tbr-a koristi se kolorimetrijska metoda kojom se mjeri intenzitet ružičaste boje na 532 nm. Ružičasta boja je posljedica reakcije tiobarbiturne kiseline s malonaldehidom (sekundarni produkt oksidacije ulja).

U **Tablici 6** vidljive su najčešće korištene fizikalne metode i ispitivani parametri za ocjenu stupnja oksidacije biljnih ulja.

Tablica 6 Fizikalne metode za ocjenu stupnja oksidacije biljnih ulja

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

Metoda UV-spektrofotometrije se zasniva na praćenju ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini zračenje koje je prošlo kroz analiziranu otopinu, a koristi se za procjenu kvalitete i kvantitete biljnih ulja. Oksidacijom ulja nastaju konjugirani spojevi primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, a za detektiranje nastalih produkata se koristi apsorpcijski spektrometar koji mjeri

apsorbanciju nastalih spojeva. Primarni produkti oksidacije (konjugirani dieni i konjugirani hidroperoksidi) pokazuju apsorpcijski maksimum na 232 nm. Sekundarni produkti oksidacije (konjugirani trieni, aldehidi, ketoni) postižu svoj apsorpcijski maksimum na 270 nm. Odnos navedenih apsorbanacija na 232 i 270 nm predstavlja R-vrijednost: $R\text{-vrijednost} = A_{232\text{ nm}} / A_{270\text{ nm}}$

R-vrijednost je vrlo dobar pokazatelj kvalitete ulja, ako je R-vrijednost veća ulja su više oksidirana i lošije kvalitete.

Plinska kromatografija se koristi za određivanje hlapljivih spojeva kao što su aldehidi i ketoni koji nastaju razgradnjom ulja i uzrokuju neugodan miris i okus po užeglosti. Ova metoda se uspješno primjenjuje za određivanje oksidacije u čistim uljima i mastima, dok je u složenim sustavima poput hrane, identifikacija vrlo teška (Rade i sur., 2001.).

Pomoću indeksa refrakcije se mogu pratiti oksidacijske promjene, ali se ova metoda najčešće primjenjuje u kombinaciji s drugim metodama (UV-spektrofotometrijom i NMR-om). Spojevi pomoću kojih se određuje indeks refrakcije su konjugirani dieni hidroperoksida i polimera.

2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

2.8.1. Rancimat test

Rancimat test se provodi u Rancimat uređaju pri povišenim temperaturama (100, 110, 120 °C) i propuhivanju zraka kroz uzorak prilikom čega se određuje indukcijski period (IP) u satima. Tijekom navedenog postupka dolazi do izdvajanja lako hlapljivih kratkolančanih masnih kiselina. Po završetku indukcijskog perioda nastaju mnoge hlapljive masne kiseline, ali u najvećem udjelu nastaje mravlja kiselina. Održivost ulja se određuje uvođenjem nastalih hlapljivih masnih kiselina u deioniziranu vodu te se mjeri porast provodljivosti. Oksidacijska stabilnost ulja ovisi o indukcijskom periodu, ulje je stabilnije što je indukcijski period duži.

2.8.2. Schaal Oven test (Oven test)

Oven test je vrlo jednostavna metoda na temelju koje se analizira oksidacijska stabilnost biljnih ulja. Za primjenu ovog testa prvo je potrebno uzorke ulja staviti u sušionik u kojem se održava konstantna temperatura od 60 ili 63 °C, a zatim se prati porast peroksidnog broja. Rezultati Oven testa se mogu izraziti kao:

- broj dana tijekom kojih peroksidni broj dostigne određenu vrijednost,
- vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena držanja uzorka i
- vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užglosti putem senzorskih ispitivanja.

2.8.3. AOM metoda (Active Oxygen Method) ili Swift test

Ovaj test se zasniva na zagrijavanju ulja u Swift aparatu na temperaturi od 98 °C. U uređaj se konstantno dovodi zrak te se u jednakim vremenskim intervalima određuje peroksidni broj. Vrijednost do koje se mjeri Pbr je 5 mmol O₂/kg te do ove vrijednosti ulja su još uvijek ispravna.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada je bio ispitati utjecaj parametara prešanja sjemenki indijskog lana na učinkovitost proizvodnje hladnog prešanog lanenog ulja. Parametri prešanja (temperatura grijača glave preše, veličina otvora nastavka za izlaz pogače, frekvencija elektromotora koja utječe na brzinu okretanja pužnice) su se podešavali i mijenjali tijekom prešanja, a navedeni parametri su utjecali na količinu dobivenog ulja. Prešanje sjemenki lana se provodilo na laboratorijskoj pužnoj preši. Nakon prešanja zadatak je bio ispitati osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode, udio netopljivih nečistoća). Metodom po Soxhlet-u određen je udio ulja u sjemenkama lana i pogači.

Drugi dio zadatka odnosio se na ispitivanje oksidacijske stabilnosti lanenog ulja pomoću Oven testa (63 °C). Tijekom provođenja ovog testa jednom uzorku nije bio dodan antioksidans, dok je u ostale uzorke ulja bio dodan prirodni ili sintetski antioksidans. Također, u dva uzorka uz prirodne antioksidanse su bili dodani i synergisti (askorbinska i limunska kiselina). Oven testom ispitan je utjecaj antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti lanenog ulja.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Sjemenke indijskog lana

Sirovina koja je korištena za prešanje je smeđi lan, pakiran u papirnoj vreći od 25 kg, zemlja podrijetla mu je India, a uvoznik je Njemačka- Ziegler Naturprodukte (**Slika 5**).



Slika 5 Sirovina za proizvodnju hladno prešanog lanenog ulja

Pužna preša

Prešanje sjemenki lana je provedeno na pužnoj laboratorijskoj preši - tip SPU 20, koja je prikazana na **Slici 6**. Tijekom prešanja dolazi do izlaska sirovog ulja s jedne strane i nusprodukta pogače s druge strane, a njihove izlazne količine ovise o procesnim parametrima. Nakon tjedan dana odležavanja sirovog ulja u tamnom prostoru provedena je vakuum filtracija (**Slika 7**) da bi se uklonile netopljive nečistoće iz sirovog ulja.



Slika 6 Prešanje sjemenki indijskog lana



Slika 7 Vakum filtracija sirovog lanenog ulja

Antioksidansi

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti hladno prešanog lanenog ulja korišteni su prirodni i sintetski antioksidansi, a u dva uzorka su dodani još i sinergisti.

Od prirodnih antioksidansa su pojedinačno u uzorke ulja bili dodani: ekstrakt zelenog čaja 0,2 %, ekstrakt rtanjskog čaja 0,2 %, ekstrakt tropa jabuke (24 h, 65 % EtOH) 0,2 % i ekstrakt tropa jabuke (96 h, 96 % EtOH) 0,2 %.

Korišten je još i sintetski antioksidans propil galat (PG) u udjelu od 0,01 %.

Ekstrakt zelenog čaja i rtanjskog čaja dobili su se maceracijom (močenjem) usitnjenih biljnih listića. Maceracija se provodila u etanolu, na tamnom mjestu i na sobnoj temperaturi u trajanju od 24 sata. Otapalo se otparilo na rotavaporu.

Ekstrakt kadulje je proizvod firme NATUREX u Francuskoj. Dobiva se od listova kadulje (lat. *Salvia officinalis*). Korištena je u udjelu od 0,2 %.

Ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less® CS) proizveden u firmi NATUREX u Francuskoj. Dobiven je od listova ružmarina, a botaničko ime mu je *Rosmarinus officinalis L.* To je usitnjeni prah bež boje i topljiv je u ulju. Sadrži 18 – 22 % karnosolne kiseline i zaštitni faktor (PF) veći od 12.

Limunska kiselina je proizvedena u Hrvatskoj, a njen proizvođač je T.T.T. d.o.o.. Nalazi se u obliku bijelog praha, bez mirisa, kiselog je okusa i kemijska formula joj je $C_6H_8O_7$.

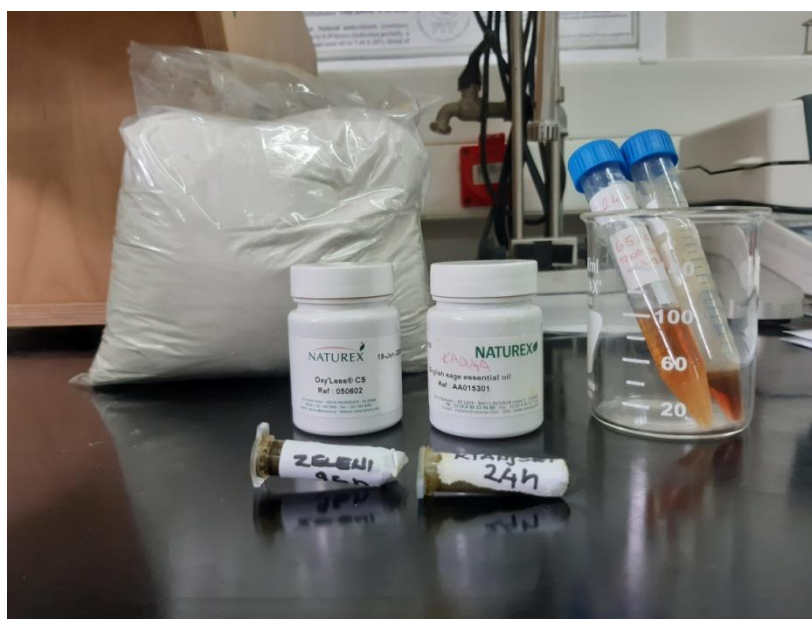
Askorbinska kiselina ($C_6H_8O_6$) je bijela kristalna tvar kisela okusa i lako topljiva u vodi. Proizvedena je u firmi T.T.T. d.o.o. u Hrvatskoj.

Ekstrakt tropa jabuke (65 % EtOH) dobiven je maceracijom tropa jabuke na tamnom mjestu i pri sobnoj temperaturi. Kao otapalo je korišten etanol u udjelu od 65 %. Za pripremu 65 % EtOH se uzima 182,18 mL 99 % EtOH i 67,82 mL vode. Maceracija je trajala 24 sata, a nakon toga se otapalo otpari na rotavaporu.

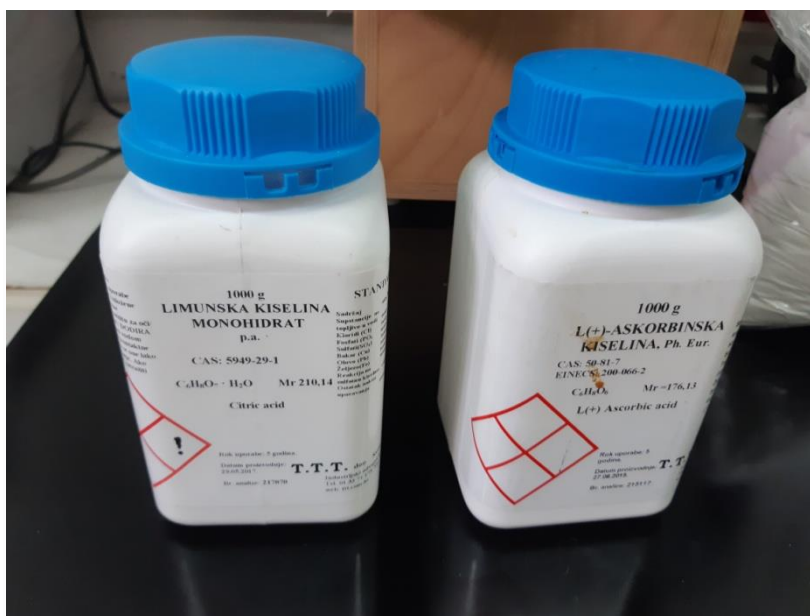
Ekstrakt tropa jabuke (96 % EtOH) dobiva se maceracijom tropa jabuke na sobnoj temperaturi u tamnom prostoru, tijekom 96 sati. Za pripremu otapala (96 % EtOH) uzima se 245,16 mL 99 % EtOH i 4,91 mL vode. Otapalo se pri završetku maceracije otpari na rotavaporu.

Propil galat (PG) je prah sivo – bijele boje, bez mirisa i točkom tališta od 146 °C do 150 °C.

Na **Slici 8 i 9** prikazani su antioksidansi i sinergisti korišteni u istraživanju.



Slika 8 Antioksidansi



Slika 9 Sinergisti limunska i askorbinska kiselina

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1 Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerole masti i ulja sadrže još i slobodne masne kiseline. Udio SMK u ulju ovisi o vrsti sirovine te o načinu skladištenja i dobivanja ulja, a izražava se kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj ili postotak oleinske kiseline.

Princip rada ove metode se temelji na titraciji uzorka ulja s otopinom kalij ili natrij hidroksida. Udio SMK u lanenom ulju se izračunava kao postotak oleinske kiseline, prema sljedećem izrazu:

$$\text{Slobodne masne kiseline (SMK) (\%)} = (V \times C \times M) / (10 \times m)$$

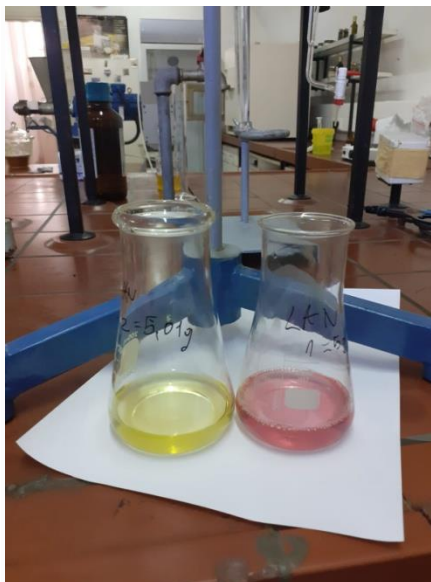
V- utrošak otopine natrij hidroksida za titraciju (mL),

C - koncentracija otopine natrij hidroksida (mol L^{-1}),

M - molekulska masa oleinske kiseline (282 g mol^{-1}),

m - težina analiziranog ulja (g).

Titracija se radi u dvije paralele, tako da se u Erlenmeyerove tikvice izvaže uzorak (masti ili ulja) te se prelije sa smjesom etera i etanola, a potom se sve dobro promućka. Nakon toga se u tikvicu s uzorkom doda nekoliko kapi fenolftaleina i titrira se sa 0,1 M vodenom otopinom natrij hidroksida do prve promjene boje.



Slika 10 Određivanje SMK

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj je pokazatelj užeglosti masti ili ulja. Peroksidi ili hidroperoksidi su nepoželjni spojevi koji nastaju djelovanjem prooksidansa (svjetlosti, kisika i tragova metala) vezanjem kisika iz zraka na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina. Metoda za određivanje peroksidnog broja temelji se na sposobnosti peroksida da oslobode jod iz otopine kalij jodida, koji se potom određuje titracijom s otopinom natrij tiosulfata.

Po definiciji peroksidni broj predstavlja volumen (mL) 0,002 M otopine natrij tiosulfata koji se utroši za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g ulja iz kalij jodida. Peroksidni broj se izračunava po sljedećoj formuli:

$$\text{Pbr (mmol O}_2\text{/kg)} = (V1 - V2) * 5/m$$

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

V2 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošenog za titraciju slijepe probe (mL),

m – masa uzorka ulja, (g).



Slika 11 Određivanje peroksidnog broja

Određivanje vlage u ulju

Određena količina vlage u ulju može dovesti do hidrolitičkih promjena koje uzrokuju povećanje stupnja kiselosti ulja, odnosno dolazi do rasta udjela slobodnih masnih kiselina u ulju. Ako je u ulju prisutan veći udio vlage može doći do njegovog zamućenja.

Metoda za određivanje vlage se temelji na isparavanju vode i drugih hlapljivih tvari iz ulja, a provodi se zagrijavanjem u sušioniku (2 sata pri $103 \text{ }^\circ\text{C}$). Zagrijavanjem dolazi do gubitka mase koji se utvrđuje vaganjem nakon hlađenja u eksikatoru.

Udio vlage se izračunava prema formuli:

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

m_0 – masa staklene čaše (g),

m_1 – masa staklene čaše i uzorka prije sušenja, (g),

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

Određivanje netopljivih nečistoća

U skupinu netopljivih nečistoća koje se mogu naći u uljima ubrajaju se uglavnom organske tvari (dijelovi biljke). Također, u manjim količinama se mogu pojaviti još ugljikohidrati, Ca-sapuni, smole, organske masne kiseline, tvari s dušikom itd.

Netopljive nečistoće se najčešće nalaze u sirovim uljima, a njihov udio u kategoriji jestivih ulja je definiran Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19.).

Ova metoda se provodi tako da se prvo uzorku doda organsko otapalo heksan ili petrol-eter. Zatim se nastala otopina podvrgava vakuum filtraciji kroz stakleni lijevak sa sinteriranim dnom uz ispiranje taloga istom vrstom otapala. Netopljivi talog koji je zaostao nakon filtracije na filter papiru se suši do konstantne mase i važe.

Izračunavanje udjela netopljivih nečistoća u ulju:

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

m_0 – masa uzorka (g),

m_1 – masa osušenog lijevka (g),

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



Slika 12 Vakuum filtracija organskim otapalom



Slika 13 Sušenje netopljivog taloga na donjoj polici u sušioniku

3.2.2.2 Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Ekstrakcija po Soxhlet-u je metoda kojom se određuje udio ulja u sjemenkama i pogači koja je nusprodukt prešanja. Pogača se prije ekstrakcije samljela u laboratorijskom mlinu, a korišteno ekstrakcijsko otapalo je petrol-eter.

Za provođenje navedene metode koriste se tikvice, ekstraktor i hladilo. Prvo se na osušenu i izvaganu tikvicu stavi ekstraktor s tuljkom u kojem je uzorak. Nakon toga se dodalo otapalo, spojilo se hladilo i proveden je postupak ekstrakcije do iskorištenja uljarske sirovine (sjemenke ili pogača). Provjera završetka ekstrakcije se radi staklenim štapićem kojim se nanosi kapljica uzorka na filter papir te ako ne zaostaje masna mrlja, ekstrakcija je završena. Na kraju ekstrakcije otapalo se predestilira, a ulje koje je zaostalo se izvaže i suši.

Formula za izračunavanje udjela ulja:

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

a – masa tikvice s uljem (g),

b – masa prazne tikvice (g),

c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 14 Metoda ekstrakcije po Soxhlet-u

3.2.2.3 Određivanje udjela vode u sjemenkama i pogači

Za određivanje vode u sjemenu se koristi standardna metoda (ISO 665:1991) koja se provodi u sušioniku pri temperaturi od $103\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Lanene sjemenke su dosta sitne pa se analiza provodi bez prethodnog usitnjavanja sirovine.

Udio vode se izračunava prema formuli:

$$\% \text{ vode} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \right) \times 100$$

m_0 – masa prazne posudice (g),

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

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

3.2.2.4 Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom

Test oksidacijske stabilnosti ulja proveden je na hladno prešanom ulju indijskog lana. Proučavano je ponašanje uzoraka lanenog ulja bez dodanog antioksidansa i s dodanim antioksidansom. Također, uz dodane antioksidanse u dva uzorka dodani su još i sinergisti. Kod pripreme uzorka prvo se u čašu izvaže antioksidans te se doda 50 g ulja. Sve skupa se zagrijava na temperaturi od 70 °C uz miješanje tijekom 30 min, treba se paziti da se stalno

održava navedena temperatura. Tako pripremljeni uzorci su stavljeni u sušionik AI-01-04, prikazan na **Slici 15**. Zatim se svaka 24 sata analizira vrijednost peroksidnog broja u uzorcima. Na **Slici 16** prikazani su uzorci ulja nakon šest dana testa i nastale promjene u boji ulja u odnosu na ulje bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak).



Slika 15 Uzorci u sušioniku



Slika 16 Uzorci nakon provođenja šest dana Oven testa

4. REZULTATI

Tablica 7 Utjecaj nastavka (N) na glavi preše, koji određuje promjer izlaza pogače na iskorištenje lanenog ulja. Za prešanje su korištene sjemenke indijskog lana sa 37,98 % ulja i 6,95 % vlage. Masa uzorka za prešanje je 2 kg.

Parametri prešanja	Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
N = 6 mm T= 100 °C F = 25 Hz t = 8:45 min	760	52	630	1289,50	12,66	7,18	66,58
N = 8 mm T= 100 °C F = 25 Hz t = 7:25 min	730	48	620	1325,39	15,93	8,12	57,52
N= 10 mm T= 100 °C F = 25 Hz t = 7:09 min	720	50	610	1322,22	15,27	7,62	59,50

N – nastavak na glavi preše, određuje promjer izlaza pogače (mm),

F – frekvencija elektromotora, regulira brzinu pužnice preše (Hz),

T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C),

t – vrijeme prešanja.

Tablica 8 Utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje lanenog ulja.

Parametri prešanja	Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
N = 8 mm T= 70 °C F = 25 Hz t = 8:12 min	690	39	600	1340,53	15,98	8,90	57,02
N = 8 mm T= 80 °C F = 25 Hz t = 8:05 min	730	45	620	1332,16	15,41	8,41	58,78
N = 8 mm T= 90 °C F = 25 Hz t = 7:34 min	720	48	650	1319,19	13,32	8,16	64,47
N = 8 mm T= 100 °C F = 25 Hz t = 7:25 min	730	48	620	1325,39	15,93	8,12	57,52
N = 8 mm T= 110 °C F = 25 Hz t = 7:32 min	730	52	640	1339,59	15,41	8,12	59,19

Tablica 9 Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje lanenog ulja.

Parametri prešanja	Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
N = 8 mm T= 100 °C F = 20 Hz t = 9:26 min	750	49	660	1309,60	13,53	7,90	64,01
N = 8 mm T= 100 °C F = 25 Hz t = 7:25 min	730	48	620	1325,39	15,93	8,12	57,52
N = 8 mm T= 100 °C F = 35 Hz t = 5:10 min	690	47	590	1346,91	16,62	7,90	56,24

Tablica 10 Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja indijskog lana

Osnovni parametri kvalitete	Vrijednost
Pbr (mmol/kg)	0,00
SMK (% oleinske kiseline)	0,25
Vlaga (%)	0,027
Netopljive nečistoće (%)	0,25

Tablica 11 Utjecaj dodatka antioksidansa i sinergista na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog lanenog ulja primjenom Oven testa

UZORCI	0.DAN	3.DAN	4.DAN	5.DAN	6.DAN
	Pbr (mmol O ₂ /kg)				
Uzorak ulja bez dodanog antioksidansa	0	4,00	5,00	7,50	9,50
Ekstrakt zelenog čaja (0,2 %)		4,88	7,50	10,00	12,50
Ekstrakt rtanjskog čaja (0,2 %)		2,23	5,00	6,50	9,50
Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) (0,2 %)		0,96	1,00	1,50	2,50
Ekstrakt kadulje (0,2 %)		3,40	4,50	6,00	8,00
OxyLess CS (0,2 %) + limunska kiselina (0,01 %)		1,00	1,24	1,75	3,00
OxyLess CS (0,2 %) + askorbinska kiselina (0,01 %)		0,50	1,00	1,50	2,50
PG (0,01 %)		3,49	5,50	6,75	8,75
Ekstrakt tropa jabuke (65 % EtOH), (0,2 %)		1,96	4,50	6,00	8,50
Ekstrakt tropa jabuke (96 % EtOH), (0,2 %)		3,90	6,00	7,50	10,00

PG – propil galat (sintetski antioksidans)

5. RASPRAVA

Tijekom postupka prešanja korištena je pužnica broj 2, a masa sjemenki indijskog lana po jednom uzorku iznosila je 2 kg. Udio ulja u sjemenkama određen je metodom ekstrakcije po Soxhlet-u te iznosi 37,98 %, a udio vode određen je standardnom metodom (ISO 665:1991) u sušioniku i iznosi 6,95 %.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenki indijskog lana na iskorištenje ulja prikazani su u **Tablicama 7 – 9**.

U **Tablici 7** prikazan je utjecaj veličine nastavka (N) na glavi preše, koji određuje promjer izlaza pogače na iskorištenje lanenog ulja. Za ovo ispitivanje korišteni su nastavci od 6, 8 i 10 mm, a temperatura glave preše je bila 100 °C i frekvencija elektromotora je iznosila 25 Hz. Iz provedenih ispitivanja vidljivo je da se najmanji volumen sirovog ulja (720 mL) dobio primjenom nastavka 10 mm. Najveći volumen sirovog ulja koji iznosi 760 mL se dobio primjenom nastavka 6 mm i temperature glave preše 100 °C. Korištenjem manjeg nastavka (6 mm) tijekom procesa prešanja sjemenki lana stvara se veći procesni tlak te se tako pospješuje bolje cijedenje ulja i zaostaje manje ulja u pogači. Najmanji udio zaostalog ulja i vode u pogači je bio kod primjene nastavka 6 mm i temperature glave preše 100 °C te je iznosio 12,66 % i 7,18 %. Najveći stupanj djelovanja preše je kod nastavka 6 mm i temperature 100 °C te iznosi 66,58 %, a najmanji je kod nastavka 8 mm i iznosi 57,52 %. Primjenom nastavka za izlaz pogače većeg promjera došlo je do smanjenja vremena (t) prešanja sjemenke lana.

Utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje ulja prešanjem prikazan je u **Tablici 8**. Temperature glave preše tijekom procesa prešanja bile su: 70, 80, 90, 100 i 110 °C, a ostali procesni parametri su bili konstantni (N = 8 mm i F = 25 Hz). Iz dobivenih rezultata se uočava da je najmanji volumen sirovog ulja dobiven kod prvog uzorka prešanjem pri 70 °C i iznosio je 690 mL. Primjenom većih temperatura došlo je do porasta proizvodnje sirovog ulja i finalnog ulja. Kod temperature glave preše 90 °C volumen sirovog ulja je iznosio 720 mL, ali je ulje iz preše isteklo u kraćem vremenu. Pri temperaturi od 80, 100 i 110 °C dobivena je jednaka količina sirovog ulja u iznosu od 730 mL. Volumen finalnog hladno prešanog ulja, koji se dobije nakon sedimentacije i vakuum filtracije bio je najveći pri 90 °C i iznosio je 650 mL, a najmanji je bio kod prvog uzorka pri 70 °C te je iznosio 600 mL. Udio ulja zaostalog u pogači najmanji je pri 90 °C i iznosi 13,32 %, a ujedno je pri navedenoj temperaturi glave preše najviši stupanj djelovanja preše (64,47 %).

U **Tablici 9** vidljiv je utjecaj frekvencije elektromotora (20, 25 i 35 Hz) na iskorištenje lanenog ulja. Temperatura glave preše je bila 100 °C i nastavak na glavi preše za izlaz pogače je bio 8 mm, navedene vrijednosti su bile konstantne. Najveći volumen sirovog ulja dobiven je prešanjem lana kod frekvencije elektromotora 20 Hz te je iznosio 750 mL, a pri frekvenciji 35 Hz dobio se najmanji volumen sirovog ulja 690 mL. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se povećanjem brzine pužnice smanjuje iskorištenje ulja (dobije se manji volumen sirovog ulja). Nakon tjedan dana sedimentacije sirovog ulja i vakuum filtracije najmanji volumen finalnog hladno prešanog ulja se dobije kod 35 Hz (590 mL), a najviše finalnog ulja je dobiveno kod 20 Hz (660 mL). Udio ulja zaostalog u pogači najmanji je pri 20 Hz (13,53 mL). Tijekom ispitivanja možemo zapaziti da ako je manja frekvencija elektromotora veće je iskorištenje ulja, manji je volumen zaostalog ulja u pogači, samim time veći je stupanj djelovanje preše.

Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja indijskog lana prikazani su u **Tablici 10**. Na temelju dobivenih rezultata je vidljivo da vrijednosti peroksidnog broja, slobodnih masnih kiselina i vlage odgovaraju Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Vrijednost netopljivih nečistoća je nešto iznad graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom i iznosi 0,25 %. Višak netopljivih nečistoća može se ukloniti filtracijom, taloženjem ili primjenom centrifugalnog separatora.

Tablica 11 prikazuje rezultate ispitivanja oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja indijskog lana provedenog s testom ubrzane oksidacije Oven testom. Test je proveden s dodatkom antioksidansa i sinergista u hladno prešano laneno ulje te bez dodatka antioksidansa i sinergista (kontrolni uzorak). Test oksidacijske stabilnosti se provodio šest dana, ali tek nakon trećeg dana dolazi do porasta vrijednosti Pbr kod svih uzoraka i taj rast se nastavlja do kraja provedbe testa. Zadnji dan provođenja testa (6. dan) uzorak bez dodanog antioksidansa ima vrijednost Pbr 9,50 mmol O₂/kg. Porast Pbr ukazuje da je došlo do oksidacijskog kvarenja ulja te da je narušena njegova stabilnost. Iz dobivenih rezultata uočava se da najbolje antioksidacijsko djelovanje ima ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS), a vrijednost Pbr u tom uzorku na kraju testa iznosila je 2,50 mmol O₂/kg. Uz ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) u dva uzorka ulja dodani su još i sinergisti (limunska i askorbinska kiselina), ali njihov dodatak u koncentraciji od 0,01 % nije poboljšao djelovanje antioksidansa (vrijednost Pbr se nije smanjila). U odnosu na uzorak bez dodanog antioksidansa (kontrolni

uzorak) vidljivo je da je dodani antioksidans ekstrakt ružmarina uvelike usporio kvarenje hladno prešanog ulja indijskog lana i samim time produžio njegovu trajnost.

Dodatkom ekstrakta zelenog čaja u uzorak lanenog ulja dolazi do najvišeg porasta vrijednosti Pbr na 12,50 mmol O₂/kg. Dobivena vrijednost Pbr ukazuje na to da je ekstrakt zelenog čaja djelovao kao prooksidans, odnosno ubrzao je oksidacijsko kvarenje ulja. Također, prooksidacijsko djelovanje je imao i ekstrakt tropa jabuke (EtOH 96 %) (Pbr 10,00 mmol O₂/kg).

Dodatkom ekstrakta kadulje (Pbr 8,00 mmol O₂/kg), propil galata (Pbr 8,75 mmol O₂/kg) i ekstrakta tropa jabuke 65 % EtOH (Pbr 8,50 mmol O₂/kg) oksidacijsko kvarenje ulja se malo usporilo, ali ne toliko značajno kao kod dodatka ekstrakta ružmarina (OxyLess CS) i sinergista (askorbinske i limunske kiseline). Dodani ekstrakt rtanjskog čaja u ulje indijskog lana nije djelovao kao antioksidans niti je pokazao prooksidacijsko djelovanje, njegova vrijednost Pbr je iznosila 9,50 mmol O₂/kg isto kao uzorak bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak).

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata istraživanja prikazanih u ovom radu dobiveni su sljedeći zaključci:

1. Veličina nastavka na glavi preše koji određuje promjer izlaza pogače utječe na iskorištenje ulja tijekom procesa prešanja sjemenke lana.
2. Najveći volumen sirovog ulja s najmanje zaostalog ulja u pogači se dobije primjenom najmanjeg nastavka (6 mm). Korištenjem većih nastavaka (8 i 10 mm) dobije se manja količina ulja i više ulja zaostane u pogači nakon prešanja.
3. Temperature grijača glave preše utječe na količinu proizvedenog ulja prilikom prešanja.
4. Primjenom temperature glave preše 90 °C dobivena je najveća količina ulja indijskog lana, uz najmanji udio zaostalog ulja u pogači.
5. Frekvencija elektromotora koja određuje brzinu pužnice preše utječe na iskorištenje lanenog ulja tijekom prešanja.
6. Primjenom najniže frekvencije elektromotora (20 Hz) dobiju se najveći volumeni sirovog i finalnog ulja te najmanje ulja zaostaje u pogači.
7. Osnovni parametri kvalitete (peroksidni broj, slobodne masne kiseline i vlaga) hladno prešanog ulja indijskog lana odgovaraju vrijednostima navedenim u Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), ali udio netopljivih nečistoća je malo veći od propisane granične vrijednosti.
8. Prilikom ispitivanja oksidacijske stabilnosti hladnog prešanog ulja indijskog lana najbolje antioksidacijsko djelovanje je pokazao ekstrakt ružmarina (tip Oxyless CS), a njegovo djelovanje se nije poboljšalo dodatkom sinergista (limunska i askorbinska kiselina).
9. Ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt tropa jabuke (96 % EtOH) su djelovali kao prooksidansi, odnosno nisu zaštitili ulje od oksidacijskog kvarenja nego su ubrzali njegovo kvarenje.
10. Dodatak ostalih antioksidansa (ekstrakta kadulje, propil galata i ekstrakta tropa jabuke 65 % EtOH) pružio je zaštitu hladno prešanom ulju indijskog lana od oksidacijskog kvarenja, ali znatno bolji antioksidacijski učinak je pokazao ekstrakt ružmarina (OxyLess CS).

11. Ekstrakt rtanjskog čaja nije zaštitio laneno ulje od oksidacijskog kvarenja niti je ubrzao njegovo kvarenje.

7. LITERATURA

- Bockisch M: Fats and oils handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Dimić E, Dimić V, Romanić R: Essential fatty acids and nutritive value of edible nonrefined linseed oil. 9th Symposium: Vitamine und Zusatzstoffe in der Ernährung von Mensch und Tier. Proceedings, pp. 480-483, Jena/Thuringen, 2003.
- Dimić E, Radoičić J, Lazić V, Vukša V: Jestiva nerafinisana ulja suncokreta - Problemi i perspektive. Tematski zbornik, Novi Sad, 2002.
- Dimić E, Turkulov J: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja. Tehnološki fakultet Novi Sad, 2000.
- Dimić E: Hladno ceđena ulja. Tehnološki Fakultet, Novi Sad, 88-91, 2005.
- Karleskid A: Oils and fats Manual. Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.
- Lazić V, Hromiš N, Šuput D, Popović S: Preview of life cycle assessment of packaging materials used for packing of edible oil. Jurnal of edible oil industry: 43: 67- 74, 2012.
- Lelas V: Procesi pripreme hrane. Golden marketing- Tehnička knjiga, Zagreb , 2008.
- MP, Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima. Narodne novine 11/19, 2019.
- MZSS, Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi: Pravilnik o prehrambenim aditivima. Narodne novine, 81/08, 2008.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Popović V, Sikora V, Vučković S, Glamočlija Đ, Ugrenović V, Filipović V, Brdar JM: Proizvodnja lana u svetu i prikaz produktivnih karakteristika novosadskog uljanog lana (*Linum usitatissimum* L.). 23. Naučno-stručni skup "Proizvodnja i plasman lekovitog, začinskog i aromatičnog bilja", Izvodi radova str. 15-17, 2016.
- Rac M: Ulja i masti. Privredni preged, Beograd, 1964.
- Rade D, Mokrovčak Ž, Štrucelj D: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida. Zagreb, 2001.
- Reuben C: Antioksidansi. Izvori, Zagreb, 1998.
- Stanić R, Štrucelj D, Mokrovčak Ž, Laslavić Z: Utjecaj uvjeta prerade suncokretovog sjemena na iskorištenje i kakvoću nerafiniranog ulja. Agronomski glasnik, str.289-309., 1995.

Swern D: Industrijski proizvodi masti i ulja po Baileyju. Nakladni zavod znanje, Zagreb, 1972.

Šimetić S: Lan u proizvodnji i upotrebi. Zavod za sjeme i rasadničarstvo Osijek, 217-220, 2008.

Wijerante SKS, Amarowicz R, Shahidi F: Antioxidant Activity of almonds and Their Byproducts in Food Model Systems. J. Am. Oil Chem. Soc., 83, 223-230, 2006.

Web 1.: URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Pravi_lan, 15.05.2021.

Web 2.: URL: <https://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/>, 16.05.2021.

Web 3.: URL: <http://www.niranaliza.hr/kvarenja-maslinovog-uljaoksidacija/>, 16.05.2021.