

# Utjecaj tipa pužne osovine i parametara prešanja sjemenke maka pužnom prešom na prinos i kvalitetu ulja

---

**Rakijašić, Viktorija**

**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:109:161263>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-25**

REPOZITORIJ

**PTFS**

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

**dabar**  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Viktorija Rakijašić**

**UTJECAJ TIPA PUŽNE OSOVINE I PARAMETARA PREŠANJA  
SJEMENKE MAKA PUŽNOM PREŠOM NA PRINOS I KVALITETU ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2021.

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

**Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo****Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija**Nastavni predmet:** Tehnologija ulja i masti**Tema rada** je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2020./2021. održanoj 21. srpnja 2021. godine.**Mentor:** *prof. dr. sc. Tihomir Moslavac***Pomoć pri izradi:** *Daniela Paulik, tehnički suradnik***Utjecaj tipa pužne osovine i parametara prešanja sjemenke maka pužnom prešom na prinos i kvalitetu ulja***Viktorija Rakijašić, 0113138936*

**Sažetak:** Mak (lat. *Papaver somniferum*) je jednogodišnja biljka visine jedan metar. Bogata je nezasićenim masnim kiselinama od kojih su najviše zastupljene linolna i oleinska masna kiselina. U ovome radu ispitivan je utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki maka na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog ulja. Tijekom prešanja, upotrebom pužnica dubine navoja 5 mm i 10 mm mijenjani su različiti procesni parametri: nastavak za izlaz pogače, temperatura glave preše i frekvencija elektromotora. Ispitivani su osnovni parametri kvalitete (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage i udio netopljivih nečistoća) u proizvedenom hladno prešanom makovom ulju. Zatim je ispitivana oksidacijska stabilnost makovog ulja dodatkom različitih antioksidanasa i sinergista primjenom testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C. Na temelju dobivenih rezultata, možemo reći da procesni parametri prešanja utječu na iskorištenje makovog ulja kao i dubina navoja pužnice. Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog makovog ulja su u skladu s Pravilnikom osim udjela netopljivih nečistoća koji su povišeni. Rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti hladno prešanog makovog ulja su pokazali da sintetski antioksidans (TBHQ) ima najbolje antioksidacijsko djelovanje tijekom šest sati, a od prirodnih antioksidansa ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less® CS) sa dodanom limunskom kiselinom. Mješavina tokoferola najlošije štiti makovo ulje od oksidacijskog kvarenja.

**Ključne riječi:** makovo ulje, pužna preša, iskorištenje, antioksidansi, kvaliteta ulja**Rad sadrži:** 73 stranica  
34 slike  
14 tablica  
0 priloga  
45 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** Hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

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

**Datum obrane:** 30. rujna 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

### Graduate program Food Engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

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

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X. held on 21. July 2021.

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

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

### **Influence of the Worm Shaft Type and Parameters of Pressing Poppy Seeds by a Screw Press on the Yield and Quality of Oil**

*Viktorija Rakijašić, 0113138936*

**Summary:** Poppy (lat. *Papaver somniferum*) is an annual plant one meter high. It is rich in unsaturated fatty acids, of which linoleic and oleic fatty acids are the most common. In this paper, the influence of poppy seed pressing process parameters on yield and quality of cold pressed oil was investigated. During pressing, using screw coils with a thread depth of 5 mm and 10 mm, different process parameters were changed: the extension for the cake outlet, the temperature of the press head and the frequency of the electric motor. The basic quality parameters (peroxide number, free fatty acids, moisture content and insoluble impurities content) in the produced cold - pressed poppy oil were examined. The oxidative stability of poppy oil was then examined by the addition of various antioxidants and synergists using an oxidation stability test at 98 ° C. Based on the obtained results, we can say that the process parameters of pressing affect the yield of poppy oil as well as the depth of the screw thread. The basic quality parameters of cold-pressed poppy oil are in accordance with the Ordinance, except for the proportion of insoluble impurities that are elevated. The results of testing the oxidative stability of cold-pressed poppy oil showed that synthetic antioxidant (TBHQ) has the best antioxidant effect over six hours, and of the natural antioxidants rosemary extract (type Oxy'Less® CS) with added citric acid. The tocopherol mixture protects poppy oil from oxidative spoilage the worst.

**Key words:** poppy oil, screw press, yield, antioxidants, oil quality

**Thesis contains:** 73 pages  
34 figures  
14 tables  
0 supplements  
45 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

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

**Defense date:** September 30, 2021

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

### **Popis oznaka, kratica i simbola**

ZMK – zasićene masne kiseline

NMK – nezasićene masne kiseline

EMK – esencijalne masne kiseline

RDA – Recommended Dietary Allowances (preporučene dnevne doze)

COOH – karboksilna skupina

BHT – butilhidroksitoluen

BHA – butilhidroksianisol

TBHQ – tert-butilhidrokinon

Pbr – peroksidni broj

SMK – slobodne masne kiseline

NN – netopljive nečistoće

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	4
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA.....	5
2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU JESTIVIH BILJNIH ULJA.....	11
2.2.1. Mak.....	13
2.2.2. Proizvodnja hladno prešanog ulja.....	21
2.3. VRSTE KVARENJA JESTIVIH BILJNIH ULJA.....	25
2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja biljnih ulja.....	26
2.3.2. Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja.....	28
2.4. STABILIZACIJA JESTIVIH BILJNIH ULJA.....	31
2.4.1. Antioksidansi.....	31
2.4.2. Sinergisti.....	32
2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE JESTIVIH BILJNIH ULJA.....	33
2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST BILJNIH ULJA.....	35
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	37
3.1. ZADATAK.....	38
3.2. MATERIJALI I METODE.....	38
3.2.1. Materijali.....	38
3.2.1.1. Sjemenke maka.....	38
3.2.1.2. Hladno prešano makovo ulje.....	39
3.2.1.3. Antioksidansi i sinergisti.....	42
3.2.2. Metode.....	44
3.2.2.1. Određivanje ulja po Soxhlet-u u sjemenkama maka i u pogači.....	44
3.2.2.2. Određivanje vode u sjemenkama maka i pogači.....	46
3.2.2.3. Izračunavanje stupnja djelovanja preše.....	48
3.2.2.4. Određivanje peroksidnog broja po Wheeleru.....	48
3.2.2.5. Određivanje udjela vlage u ulju.....	50
3.2.2.6. Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK).....	51
3.2.2.7. Određivanje netopljivih nečistoća u ulju.....	51
3.2.2.8. Priprema uzorka s antioksidansima.....	52
3.2.2.9. Primjena testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C.....	53
4. REZULTATI.....	55
5. RASPRAVA.....	59
6. ZAKLJUČCI.....	67
7. LITERATURA.....	70

## **1. UVOD**

Biljna ulja su proizvodi dobiveni iz sjemenki ili plodova biljaka. Sastoje se od triglicerida masnih kiselina i mogu sadržavati male količine drugih lipida kao što su fosfolipidi, voskovi, neosapunjive tvari, mono- i digliceridi i slobodne masne kiseline. Ovisno o tehnološkom procesu koji se koristi u proizvodnji, ulja se mogu podijeliti na: rafinirana ulja, hladno prešana ulja i djevičanska ulja. Rafinirana ulja su proizvodi dobiveni postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja. Hladno prešana ulja su proizvodi dobiveni od prikladnih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50 °C. Postupak čišćenja ili bistrenja također se može izvesti ispiranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Djevičanska ulja su proizvodi dobiveni od prikladnih sirovina, mehaničkim postupcima, na primjer prešanjem, pomoću topline. Postupak čišćenja ili bistrenja također se može izvesti ispiranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (MPŠVG, 2019).

Postoji više vrsta maka (vrtni mak, poljski mak ili divlji mak, žuta kamenjarka ili velški mak, orijentalni mak, islandski mak, kalifornijski mak, iranski mak ili perzijski mak), a za potrebe ovog diplomskog rada biti će govora samo o vrtnom maku (lat. *Papaver somniferum*). Mak je jednogodišnja biljka koja može narasti do visine jedan metar porijeklom iz Azije. Sjeme maka je sitno, bubrežastog oblika, orašastog okusa i hrskave teksture, a mogu biti svjetlo obojene (bijeli mak) ili crno obojene (plavi mak). Ovisno od sorte i mjesta uzgoja sjemenka maka sadrži 40 – 55 % ulja, 20 – 25 % proteina, ima visoki sadržaj mangana, bakra, kalcija, cinka, fosfora, željeza i magnezija. Uzgaja se radi dobivanja određenih alkaloida koji predstavljaju osnovu pojedinih lijekova te zbog neposredne primjene u jestive svrhe ili za dobivanje jestivog ulja. U makovom ulju se najviše ističu linolna i oleinska masna kiselina (nezasićene masne kiseline). Hladno prešano ulje dobiveno od sjemenki maka je svjetlo žute boje. Nusprodukt koji se dobije prešanjem je pogača. Mak se koristi i za potrebe pekarske i konditorske industrije.

Zadatak ovog diplomskog rada je ispitati utjecaj procesnih parametara prešabha na efikasnost proizvodnje hladno prešanog makovog ulja primjenom pužnice – 1 (dubina navoja 5 mm) i pužnice – 2 (dubina navoja 10 mm). Zatim odrediti udio ulja i udio vode u sjemenkama maka i u pogači da bi odredili iskorištenje proizvodnje ulja tijekom prešanja. Nadalje, ispitati parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća, udio vlage i isparljivih tvari. Da bi se odredila oksidacijska stabilnost ili održivost makovog ulja pratila se vrijednost peroksidnog broja (Pbr) ulja tijekom 6 sati primjenom testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C. Prirodni i umjetni



antioksidansi, te sinergisti koji su korišteni tijekom ispitivanja su: tert-butilhidrokinon (TBHQ) u koncentraciji od 0,01 %, ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less CS), ekstrakt jabuke i mješavina tokoferola u koncentracijama od 0,15 %, te 0,01 % limunske kiseline.

## **2. TEORIJSKI DIO**

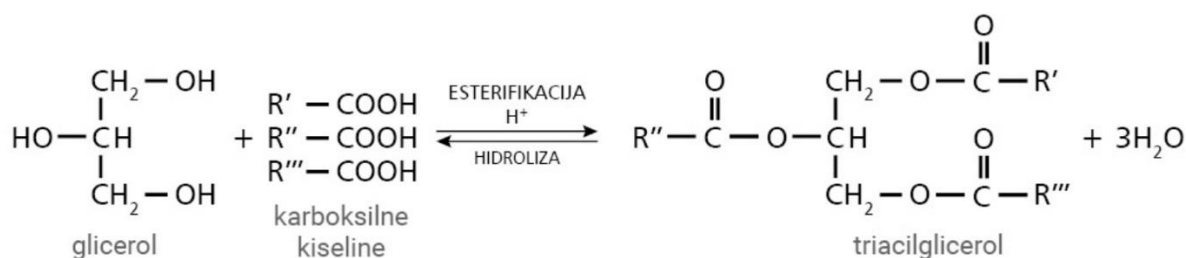
## 2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Organski spojevi biljnog i životinjskog podrijetla nazivaju se masti i ulja. Topljivi su u organskim otapalima (heksan, dietileter i dr.) i netopljivi u vodi. Prema kemijskom sastavu, sastoje se od estera alkohola glicerola i masnih kiselina. Na sobnoj temperaturi, ulja su u tekućem stanju i sadrže više nezasićenih masnih kiselina za razliku od životinjskih masti koje su pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju i sadrže više zasićenih masnih kiselina. U organizmu triacilgliceroli služe kao energetska rezerva. Triacilgliceroli imaju manju specifičnu gustoću od vode te se miješanjem vode i triacilglicerola dobiju dvije faze.

Prema strukturi i sastavu biljnih ulja, lipidi se dijele na:

- ♣ jednostavne lipide,
- ♣ složene lipide i
- ♣ derivate lipida.

U jednostavne lipide ubrajamo trigliceride (triacilglicerole) i voskove. Većinu triacilglicerola nalazimo u prirodi uz prisutnost manjih količina lipida dok voskovi predstavljaju estere viših masnih kiselina i viših masnih alkohola sa 50 do 70 C atoma u molekuli. Triacilglicerol kao alkoholna komponenta može stvarati monoestere, diestere i triestere, koji se prema broju vezanih masnih kiselina na molekuli glicerola nazivaju monoacilgliceroli, diacilgliceroli i triacilgliceroli (Čorbo, 2008). U molekuli triglicerida najveći postotak (94 – 96 %) imaju masne kiseline te predstavljaju reaktivni dio triglicerida, stoga imaju veliki utjecaj na fizikalna i kemijska svojstva molekule (Oštrić-Matijašević, 1980; Swern, 1972).



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

Složeni lipidi dijele se na fosfolipide, cerebrozide, sulfolipide, glikolipide, lipoproteine, aminolipide i dr. Sadrže i negliceridne sastojke koji se u prirodnim uljima nalaze u udjelu od 1 do 2 % uz izuzetak pamukovog i sojinog ulja čiji se udio kreće i do 3,5 % (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Najčešći negliceridni sastojci u prirodnim uljima su steroli, tokoferoli, fosfatidi, voskovi, ugljikovodici, pigmenti, karoteni, tragovi metala, aldehidi, ketoni i liposolubilni vitamini (A, D, E i K). Jedni od najpoželjnijih negliceridnih sastojaka u prirodnim uljima su liposolubilni vitamini i karoteni koji poboljšavaju kvalitetu ulja tijekom rafinacije, za razliku od voskova, tragova metala i fosfatida koji se moraju ukloniti tijekom procesa rafinacije jer smanjuju kvalitetu ulja.

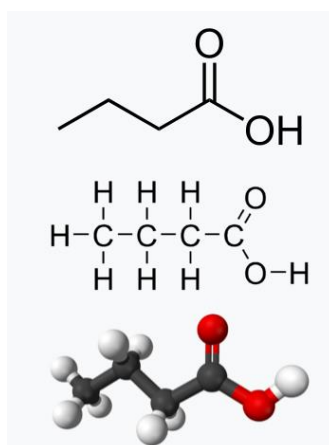
Derivati lipida nastaju hidrolizom složenih i jednostavnih lipida. U derivate lipida ubrajaju se vitamini A, D, E i K, masne kiseline, ugljikovodici (karotenoidi) i alkoholi (steroli).

Masne kiseline se razlikuju po:

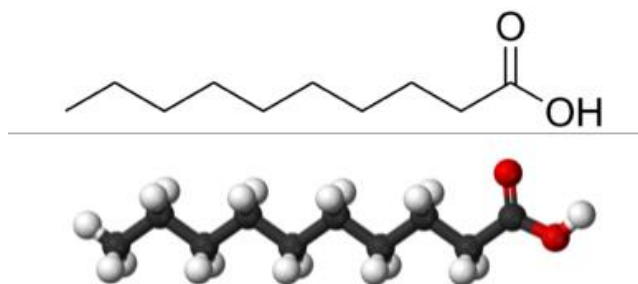
- ♣ broju ugljikovih atoma u molekuli,
- ♣ zasićenosti, odnosno nezasićenosti,
- ♣ broju dvostrukih veza,
- ♣ prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze.

Podjela masnih kiselina prema broju ugljikovih atoma u molekuli:

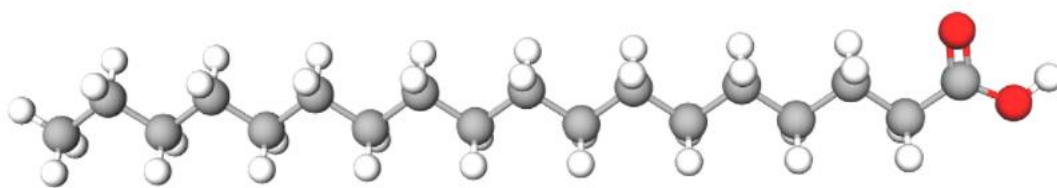
- ♣ masne kiseline kratkog lanca (do 8 ugljikovih atoma),
- ♣ masne kiseline srednjeg lanca (od 8 do 12 ugljikovih atoma) i
- ♣ masne kiseline dugog lanca (iznad 12 ugljikovih atoma).



**Slika 2** Primjer strukturne formule i modela molekule maslačne masne kiseline kratkog lanca



**Slika 3** Primjer strukturalne formule i modela molekule dekadске (kaprinska kiselina) masne kiseline srednjeg lanca



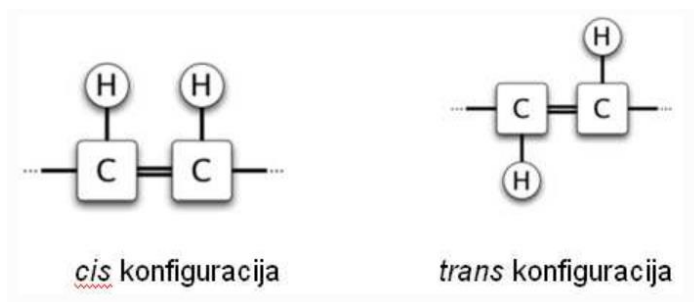
**Slika 4** Primjer modela molekule stearinske masne kiseline dugog lanca (Lukić i sur., 2020.)

Prema stupnju zasićenosti, odnosno nezasićenosti, masne kiseline dijele se na:

- ♣ zasićene i
- ♣ nezasićene;
  - ◆ mononezasićene (jedna dvostruka veza) i
  - ◆ polinezasićene (od dvije do najviše šest dvostrukih veza).

Podjela masnih kiselina prema prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze:

- ♣ cis – konfiguracija i
- ♣ trans – konfiguracija.



**Slika 5** Izgled cis i trans konfiguracija nezasićenih masnih kiselina (Ivanov, 2008)

Zasićene masne kiseline (ZMK) su masne kiseline kod kojih su lanci između ugljikovih atoma povezani jednostrukim vezama (C – C). Dominiraju u mastima koje su na sobnoj temperaturi u krutom stanju (masti životinjskog podrijetla). U biljnim i animalnim mastima najviše su rasprostranjene stearinska, palmitinska, laurinska i miristinska masna kiselina (Čorbo, 2008). Točka topljenja masnih kiselina raste povećanjem broja C atoma u molekuli što se može vidjeti iz **Tablice 1**. Točka topljenja (T.t) je temperatura na kojoj neka mast prelazi iz čvrstog u tekuće stanje.

Opća formula zasićenih masnih kiselina:



**Tablica 1** Primjeri zasićenih masnih kiselina (Pašić, 2010)

Zasićene masne kiseline		
Broj C atoma	Naziv masne kiseline	Formula
C4:0	Maslačna (butanska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
C6:0	Kapronska (heksanska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
C8:0	Kaprilna (oktanska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
C10:0	Kaprinska (dekatska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
C12:0	Laurinska (dodekatska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
C14:0	Miristinska (tetradekatska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
C16:0	Palmitinska (heksadekatska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
C18:0	Stearinska (oktadekatska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
C20:0	Arahidska (eikosanoidna)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
C22:0	Behenijska (dokosanoidna)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$

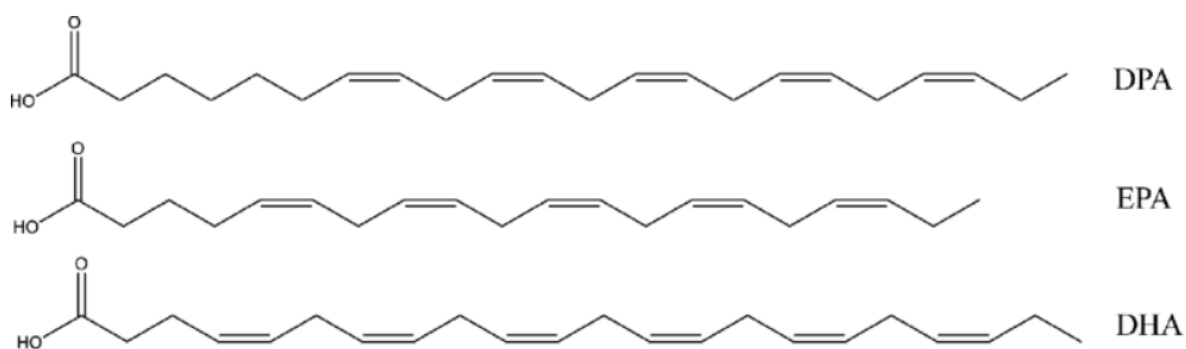
Nezasićene masne kiseline (NMK) su masne kiseline kod kojih su lanci između ugljikovih atoma povezani barem jednom dvostrukom vezom ( $C = C$ ). Dijelimo ih u dvije skupine, ovisno o broju dvostrukih veza u lancu. Masne kiseline s jednom dvostrukom vezom nazivaju se mononezasićene masne kiseline, a sa dvije ili više dvostrukih veza polinezasićene masne kiseline.

Različite varijante određene kiseline nastaju jer se dvostruke veze u nezasićenoj masnoj kiselini mogu nalaziti u različitim položajima što je iznimno bitno za njena svojstva. Lanac takvih masnih kiselina ima početak i kraj. Mjesto gdje je karboksilna skupina ( $-COOH$ ) predstavlja početak, a mjesto gdje su tri atoma vodika vezana za atom ugljika ( $CH_3-$ ) kraj. Prema prostornom rasporedu nezasićene masne kiseline dijele se na cis i trans konfiguraciju. Nezasićene masne kiseline u prirodi se pojavljuju samo u cis-konfiguraciji dok trans konfiguracija nastaje isključivo utjecajem čovjeka i tijekom termičke obrade ulja kod rafinacije u fazi dezodorizacije. Budući da se kod jestivih nerafiniranih biljnih ulja ne primjenjuje postupak rafinacije, trans-masnih kiselina ne bi trebalo biti ni u tragovima (Čorbo, 2008).

**Tablica 2** Primjeri nezasićenih masnih kiselina (Pašić, 2010)

Nezasićene masne kiseline		
Broj C atoma i dvostrukih veza	Naziv masne kiseline	Formula
C14:1	Miristoleinska	$CH_3(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_7COOH$
C16:1	Palmitoleinska	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
C18:1	Oleinska	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
C18:2	Linolna	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
C18:3	Linolenska	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(C_2)_7COOH$
C18:4	Stearidonska	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_4COOH$
C20:4	Arahidonska	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_3COOH$
C20:5	Eikosapentaenska	$CH_3(CH_2CH=CH)_5(CH_2)_3COOH$

Polinezasićene masne kiseline dijele se na omega – 3 i omega – 6 ( $n - 3$  i  $n - 6$ ). Omega ( $\omega$ ) ili  $n$ -broj u nomenklaturi polinezasićenih masnih kiselina označava položaj prve dvostruke veze u ugljikovom lancu brojeno od  $\text{CH}_3$  skupine. Omega – 3 skupini pripada  $\alpha$  – linolenska kiselina i njeni derivati: eikosapentaenska kiselina (EPA), dokosapentaenska kiselina (DPA) i dokosaheksaenska kiselina (DHA). Najviše ih ima u ulju riba sjevernih mora, pastrvama i ulju biljaka. Kod uljarica nalaze se najviše u lanenom ulju, konopljinom ulju i repičinom ulju. Omega – 6 skupini pripadaju linolna kiselina i arahidonska kiselina koju organizam može sintetizirati iz linolne kiseline (Mandić, 2003). Ustanovljeno je da dugotrajnim deficitom polinezasićenih masnih kiselina dolazi do metaboličkih promjena na nivou stanične membrane što za posljedicu ima niz promjena u organizmu, uz navedeno polinezasićene masne kiseline snižavaju udio LDL kolesterola i dobar su izvor esencijalnih masnih kiselina omega – 3 tipa (Katalenić, 2007).

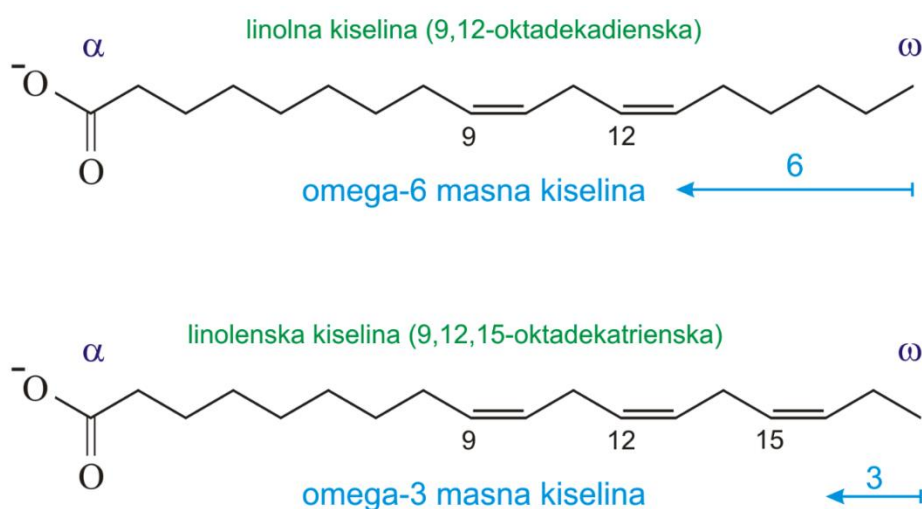


**Slika 6** Strukturna formula molekula dokosapentaenske kiseline (DPA), eikosapentaenske kiseline (EPA) i dokosaheksaenske kiseline (DHA)

Esencijalne masne kiseline (EMK) su masne kiseline koje organizam ne može sintetizirati iz razloga što ljudsko tijelo nema enzim koji razara dvostruke veze masnih lanaca većih od 10 ugljikovih atoma stoga se moraju unositi prehranom. Pripadaju grupi polinezasićenih masnih kiselina sa 18, 20 i 22 C atoma s dvije do šest dvostrukih veza u cis-konfiguraciji. Jedne od najpoznatijih esencijalnih masnih kiselina su linolna, linoleinska i arahidonska masna kiselina. U svim biljnim uljima, a posebno u ulju suncokreta, najzastupljenija je linolna kiselina u udjelu do 75 %. Linolenska kiselina je zastupljena u sojinom ulju od 4 do 10 %, dok se arahidonska nalazi samo u životinjskim mastima i to u jako malim količinama od 0,3 do 1,0 % (Čorbo, 2008).



Esencijalne masne kiseline djeluju pozitivno na ljudsko zdravlje i bitne su za metabolizam. Sudjeluju u funkcioniranju živčanog sustava, mrežnice i mozga te su ključne za kognitivnu funkciju mozga, pamćenje, vid i dr. Utvrđeno je da Eskimi, koji konzumiraju isključivo meso i ribu, ne obolijevaju od srčanog udara jer ih štite omega – 3 masne kiseline. Dodaju se u prehrambene namirnice poput npr. hrane za dojenčad. Zbog nedostatka esencijalnih masnih kiselina može doći do dermatoze, periferne neuropatije i gubitka vode. Preporučeni dnevni unos iznosi 15 do 20 % od ukupno unesene energije, tj. za odrasle 50 g/dan, a djecu 15 g/dan. (Jašić, 2009)



Slika 7 Strukturne formule linolne i linolenske masne kiseline (Generalić, 2018.)

## 2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU JESTIVIH BILJNIH ULJA

Mnoge sjemenke i plodovi koriste se kao sirovine za proizvodnju jestivih biljnih ulja. Uljarice su jedne od najraširenijih kultiviranih biljaka u svijetu, a suncokret, soja i repica spadaju među najrasprostranjenije u svijetu. One uljarice koje sadrže veću količinu ulja u zrnju ili plodu (od 15 do 70 %) predstavljaju glavne sirovine za proizvodnju ulja. Sirovine koje se koriste za dobivanje ulja moraju imati minimalan sadržaj ulja koji omogućava njihovo ekonomsko izdvajanje te uljarica mora biti pogodna za masovnu proizvodnju. Ulja i masti možemo podijeliti prema porijeklu sirovine koje su dobivene iz mesnatog dijela ploda i prema podrijetlu sjemena na osnovu dominantnih masnih kiselina.

Primjeri ulja i masti iz mesnatog dijela ploda:

- ♣ Palmino ulje,
- ♣ Maslinovo ulje,
- ♣ Ulje avokada itd.

Primjeri ulja i masti iz sjemena ili ploda prema dominantnim masnim kiselinama:

- ♣ ulja oleinske i linolne kiseline (kukuruzne klice, suncokretovo ulje, sezamovo ulje i dr.),
- ♣ ulja linolenske kiseline (konoplja, soja, lan i dr.),
- ♣ ulja palmitinske kiseline (pamukovo ulje, palmino ulje i dr.),
- ♣ masti palmitinske i stearinske kiseline (shea – maslac, kakao maslac i dr.),
- ♣ laurinske masti i ulja (uljana palma, kokosov orah i dr.).

Primjeri ulja i masti prema podrijetlu biljke:

- ♣ ulja iz leguminoza (kikiriki, soja i dr.) i
- ♣ ulja krstašica (repica, slačica- senf) (Čorbo, 2008).

Prema tehnološkom postupku proizvodnje, biljna ulja se mogu podijeliti na:

- ♣ Rafinirana ulja,
- ♣ Hladno prešana ulja i
- ♣ Djevičanska ulja (MPŠVG, 2019).

Rafinirana biljna ulja dobivaju se postupkom rafinacije dviju ili više vrsta sirovih jestivih ulja (sojino, repičino, suncokretovo i sl.). Takva ulja u trgovini moraju, na temperaturi od 20 °C, biti bistra, svojstvene (zlatnožute boje), blaga i ugodna okusa i mirisa, bez stranih mirisa i okusa ili okusa na užeglost. Umjesto podataka o osnovnim sirovinama na deklaraciji treba biti istaknut naziv proizvoda – jestivo rafinirano biljno ulje (Pašić, 2010). Neka od jestivih rafiniranih ulja na našem tržištu su suncokretovo ulje, repičino ulje, sojino ulje, rafinirano maslinovo ulje, ulje kukuruznih klica, i ona u svom sastavu ne smiju sadržavati više od 3 % ostalih jestivih ulja.

Hladno prešana ulja su proizvodi dobiveni od prikladnih sirovina, samo mehaničkim postupcima, na primjer prešanjem, bez primjene topline. Postupak čišćenja ili bistrenja također se može izvesti ispiranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Djevičanska ulja su proizvodi dobiveni od prikladnih sirovina, mehaničkim postupcima, na primjer prešanjem, uz primjenu topline. Postupak čišćenja ili bistrenja također se može izvesti ispiranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Hladno prešana i djevičanska ulja moraju ispunjavati sljedeće zahtjeve:

- ♣ da su karakteristične boje,
- ♣ da su miris i okus karakteristični za vrstu sjemena ili ploda, bez stranog i / ili užeglog mirisa i okusa,
- ♣ ne sadrži više od 2 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina),
- ♣ da peroksidni broj ne prelazi 7 mmol O<sub>2</sub> / kg ulja,
- ♣ ne sadrže više od 0,4 % vode i hlapljivih tvari pri temperaturi od 105 °C,
- ♣ sadržavati najviše 0,05 % netopljivih nečistoća i
- ♣ da hladno prešana ulja ne sadrže više od 0,15 mg/kg stigmastadiena (MPŠVG, 2019).

### 2.2.1. Mak

Mak (lat. *Papaver somniferum*) je jedna od najstarijih biljaka porijeklom iz Azije gdje se i danas najviše uzgaja. Jednogodišnja biljka, visine 1 metar. Na vrhu stabljike, u čahuri, nalazi se sjeme koje može biti svjetlo obojeno tzv. bijeli mak ili crno obojeno, tzv. plavi mak što najviše ovisi o sorti. Sije se u proljeće ili u jesen. Prinos sjemena ovisi o vremenu sijanja, pa tako prinos proljetnog sjemena maka iznosi 500 – 700 kg/ha dok je prinos jesenskog maka za 30 – 40 % veći. Ovisno od sorte i mjesta uzgoja sjemenka maka sadrži 40 – 55 % ulja, 20 – 25 % proteina, ima visoki sadržaj željeza i magnezija. Uzgaja se radi dobivanja određenih alkaloida koji predstavljaju osnovu pojedinih lijekova te zbog neposredne primjene u jestive svrhe ili za dobivanje jestivog ulja. U strogo kontroliranim industrijskim uvjetima iz suhих čahura maka se izdvajaju razni alkaloidi od kojih su najznačajniji: morfij (0,4 -1,5 %), narkotin (0,3 – 1,0 %), papaverine (0,3 – 1,0 %), kodein, tebain (0,3 – 0,5 %) i narcelin. Čisto sjeme maka bi trebalo biti bez alkaloida, a ako se u sjemenu maka dokaže prisutnost alkaloida tada takvo sjeme nije dovoljno čisto. Mak se koristi i za potrebe pekarske i konditorske industrije.



**Slika 8** Izgled maka (lat. *Papaver somniferum*) (Web 1.)

Postoji više vrsta maka, a najpoznatije su vrtni mak, poljski mak, žuta kamenjarka, orijentalni mak, islandski mak, kalifornijski mak i iranski mak.

Vrtni mak (lat. *Papaver somniferum*) uzgaja se kao poljoprivredni usjev da bi se proizvelo sjeme za ljudsku uporabu, opijum za uporabu u medicinske svrhe te za stvaranje alkaloida (tebaina i oripavina) koje farmaceutska industrija prerađuje u lijekove poput hidrokodona i oksikodona. Popularan je i u vrtlarstvu zbog svojih cvjetova živopisnih boja (ružičasta, narančasta, plava, bijela i crvena).

Poljski mak (divlji mak, lat. *Papaver rhoeas*) raste pored puteva, na livadama i poljima. Najčešće boje koje se pojavljuju su tamnocrvena i svjetlo crvena, a nešto rjeđe bijela boja. Sjemenke ove vrste maka su crne boje i mogu se konzumirati, najčešće kao sastojak kruha. Koristio se za giht i bolove u tradicionalnoj narodnoj medicini, a od latica poljskog maka pripremao se sirup koji se davao djeci da lakše i brže zaspu.

Žuta kamenjarka (velški mak, lat. *Papaver cambricum*, sinonim *Meconopsis cambrica*) cvjeta između svibnja i srpnja te može narasti između 30 – 60 cm. Cvijet je narančaste ili žute boje sa četiri latice te se uzgaja kao vrtna biljka. Raste na vlažnim i stjenovitim područjima.

Orijentalni mak (lat. *Papaver orientale*) je jednogodišnja biljka koja cvate ljeti. Boje latica mogu varirati, a najčešće su crvene, narančaste, žute, bijele pa čak i ljubičaste. Središnji dio cvijeta je tamnoplave boje. Uspijeva rasti u djelomičnoj sjeni ili na suncu čija je pH vrijednost tla od 6,5 do 7,5. Sije se nakon što prođe mraz. Ne podnosi prekomjerno zalijevanje i presađivanje.

Islandski mak (lat. *Papaver nudicaule*) je višegodišnja biljka. Uzgaja se kao dvogodišnja. Cvjetovi su mirisni i veliki u obliku zdjelice. Latice su u nijansama žute, narančaste, ružičaste, krem i bijele boje, a postoje i dvobojne sorte.

Kalifornijski mak (lat. *Eschscholzia californica*) potječe iz Kalifornije, Oregona, Nevade i Arizone, a kod nas se isključivo uzgaja kao ukrasna biljka. Može narasti do 1,5 metara. Cvetovi su krupni s četiri latice koje mogu biti žute ili narančaste boje. Sije se u rano proljeće te mu je pogodna topla klima.

Iranski mak (perzijski mak, lat. *Papaver bracteatum*) je višegodišnja biljka sa velikim crvenim cvjetovima koja može narasti do 1,2 metra. U blizini latica ima crne mrlje. Iranski mak se uzgaja kako bi se proizveo tebain koji se pretvara u kodeinske i polusintetičke opijate, uključujući hidrokodon, hidromorfon, oksikodon i oksimorfan. Ne sadrži opojne alkaloide (morfij, kodein i dr.) u značajnim količinama (Vrtlarica, 2021).



**Slika 9** Sjemenke maka

### Sastav i fizikalno - kemijske karakteristike ulja u sjemenkama maka

Mak je bogat vitaminima. Izvrstan je izvor tiamina (0,85 mg što čini 56 % RDA), piridoksina (0,4 mg što čini 22 % RDA), folne kiseline (35 µg što čini 17 % RDA), riboflavina (0,2 mg što čini 12 % RDA) i vitamina E (1,1 mg što čini 11 % RDA). Što se tiče minerala, mak je odličan izvor mangana (6,8 mg što čini 270 % RDA), bakra (1,6 mg što čini 180 % RDA), kalcija (1448 mg što čini 145 % RDA), fosfora (849 mg što čini 106 % RDA), magnezija (331 mg što čini 95 % RDA), željeza (9,4 mg što čini 94 % RDA) i cinka (10,2 mg što čini 68 % RDA).

Količina od 100 g sjemenki maka sadrži 30,8 g nezasićenih masnih kiselina od toga 30,5 g linolne kiseline, 10 g vlakana i 89 mg fitosterola.

U **Tablici 3** prema različitim autorima prikazane su osnovne fizikalno – kemijske karakteristike makovog ulja poput relativne gustoće, indeksa refrakcije ( $n^{20}$  i  $n^{40}$ ), viskoziteta, jednog broja, saponifikacijskog broja i točke skrutnjavanja.

Prema **Tablici 4** u ulju maka najviše prevladavaju nezasićene masne kiseline (linolna i oleinska masna kiselina) dok zasićenih masnih kiselina ima jako malo ili u tragovima (palmitinska i stearinska masna kiselina). Što se tiče ukupnih zasićenih masnih kiselina one iznose 13 %, a prevladavaju polinezasićene masne kiseline u udjelu od 73,4 % (Wagner i sur., 2003).

Iz sjemenke maka, postupkom hladnog prešanja, dobije se 35 do 50 % kvalitetnog jestivog ulja. Takvo ulje je svjetlo žute boje, svježeg mirisa i dobrog okusa. Ulje koje se izdvaja prešanjem iz sjemenki maka na visokim temperaturama ima veće iskorištenje ulja, međutim, takvo ulje je tamnije boje i senzorska svojstva su lošija te se kao takvo najčešće koristi u tehničke svrhe (lakovi, sapuni, boje, maziva i dr.).

Nakon prešanja sjemenki maka dobije se pogača koja sadrži 25 – 35 % proteina, te se koristi kao stočna hrana. Zbog vrlo brzog podlijeganja kvarenju pogača se skladišti u suhim i hladnim prostorijama u vremenskom periodu od nekoliko tjedana. Zbog toksičnosti i stvaranja ovisnosti pogača maka se u stočnoj hrani koristi u količini ispod 10 % (Karleskind, 1996).

Posljednjih godina raste broj ljudi koji koriste makovo ulje u kuhinji, a u Indiji, Pakistanu i Turskoj je odavno poznato i primijenjeno za pripremu jela. Smatra se dijetetskim proizvodom ako je dobiveno postupkom hladnog prešanja te tada ima naziv hladno prešano ulje.

**Tablica 3** Osnovne fizikalno – kemijske karakteristike ulja u sjemenkama maka

POKAZATELJI	(Karleskind, 1996.)	(Bockisch, 1998.)	(Kiss, 1998.)
Relativna gustoća (t°C/voda °C)	T = 20 °C 0,925 – 0,928	T = 40 °C 0,908 – 0,911	T = 15 °C 0,924 – 0,937
Indeks refrakcije n <sup>20</sup> n <sup>40</sup>	1,475 – 1,476 -	- 1,467 – 1,470	1,474 – 1,480 -
Viskozitet (cP); 20°C	51 - 62	-	-
Jodni broj (g/100g)	130 -143	189 - 194	132 - 157
Saponifikacijski broj (mgKOH/g)	188 -195	-	188 – 198
Točka skrutnjavanja (°C)	-15 do -20	-15 do -20	-15 do -20

**Tablica 4** Sastav masnih kiselina ulja iz sjemenki maka (%)

Masna kiselina	(Földesi, 1997.) Rusija	Földesi, 1997.) Indija	(Wagner i sur., 2003.)	(Karleskind, 1996.)	(Kiss, 1988.)
Palmitinska	7,8 – 9,6	8,9 – 21,5	11,6	9 – 11	8,2
Stearinska	1,7 – 2,4	1,4 – 10,8	1,4	1 – 2	1,5
Oleinska	14,7 – 16,2	13,2 – 36,8	11,8	13 – 18	18,4
<b>Linolna</b>	<b>72,2 – 75,0</b>	<b>41,0 – 68,0</b>	<b>72,6</b>	<b>69 – 77</b>	<b>71,2</b>
Linolenska	-	-	0,8	<3,5	-
Ukupno zasićene masne kiseline (SFA)	-	-	13	-	-
Mononezasićene masne kiseline (MUFA)	-	-	13,6	-	-
Polinezasićene masne kiseline (PUFA)	-	-	73,4	-	-
Odnos PUFA/SFA	-	-	5,6	-	-

U **Tablici 5** prikazan je sadržaj i sastav neosapunjivih tvari u ulju sjemenki maka. Tijekom skladištenja sjemenki maka, mora se voditi računa da ne dođe do mehaničkog oštećenja ukoliko su sjemenke maka namijenjene proizvodnji hladno prešanog ulja. Wagner i sur. (2003) su ustanovili da se oksidacijska stabilnost ulja u slučaju 10 % oštećenih sjemenki smanjila za oko 50 %, a u slučaju 50 % oštećenih sjemenki čak za 82 % u periodu od 175 dana pri 40 °C.

**Tablica 5** Sadržaj i sastav neosapunjivih tvari u ulju sjemenki maka (Karleskind, 1996)

POKAZATELJI	VRIJEDNOST
Sadržaj neosapunjivih tvari (g/kg)	5 – 15
Sadržaj ukupnih starola (mg/kg)	<b>2750</b>
<b>Sastav sterola (% od ukupnih sterola)</b>	
Campesterol	22
$\beta$ -sitosterol	68
Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)	<b>140 – 150</b>
<b>Sastav tokoferola (izražen u %)</b>	
$\alpha$ -tokoferol	17
$\gamma$ -tokoferol	83
Ugljikovodici (mg/100g)	160
Triterpen alkoholi (mg/100g)	35



### Najveći proizvođači maka

Prema podacima iz 2019. godine najvećim proizvođačem maka smatra se Turska (27288 tona) s izvozom od 31,8 %, dok je Indija najveći uvoznik s 23,1 % (**Tablica 7**). Proizvodnja sjemenja maka u svijetu 2019. godine bila je oko 29713 tona na 56094 hektara, od toga u Europi je proizvodnja bila 1092 tone na oko 1001 hektar.

Prema podacima iz 2016. godine (**Tablica 6**) najvećim proizvođačem sjemenki maka smatra se Češka s oko 28.000 tona, slijedi ju Turska s oko 18 tisuća tona, Španjolska (13 tisuća tona), Mađarska i Francuska (5.700 tona). Uz navedene, u „Top 10” ulaze i Slovačka, Njemačka, Austrija, Palestina. Također, Češka se smatra i svjetskim uzgajivačem sjemenki maka, te zemljom koja određuje cijenu maka na tržištu. U Češkoj se sjeme maka uzgaja najviše za prehrambenu industriju. Prema podacima iz 2019. godine, Češka je po izvozu od 21,8 % odmah nakon Turske (**Tablica 7**).

Iz **Tablice 6** je vidljivo da je proizvodnja sjemenki maka u Hrvatskoj u 2010. godini bila najveća (4421 tone), a 2012. godine najmanja (1509 tona). Potrebe za proizvodnjom sjemenki maka u Hrvatskoj su veće od domaće proizvodnje, a taj se nedostatak podmiruje uvozom od 0,38 % (**Tablica 7**). Prema podacima Ministarstva poljoprivrede u 2018. g. bilo je 17 uzgajivača maka koji su uzgajali na oko 25 hektara. U 2019. godini bilježi se rast, odnosno bio je 21 uzgajivač maka, a površine pod makom su bile oko 70 hektara. Prema Pravilniku o uvjetima za uzgoj konoplje, načinu prijave uzgoja maka te uvjetima za posjedovanje opojnih droga u veterinarstvu (MPŠVG, 2012; 2016) i prema Pravilniku o provedbi izravne potpore poljoprivredi i IACS mjera ruralnog razvoja za 2021. godinu (MPŠVG, 2021a; 2021b) u Hrvatskoj sav mak koji se uzgaja mora se prijaviti poljoprivrednoj inspekciji, i to 30 dana od datuma sjetve, zbog sadržaja alkaloida u tobolcima maka.

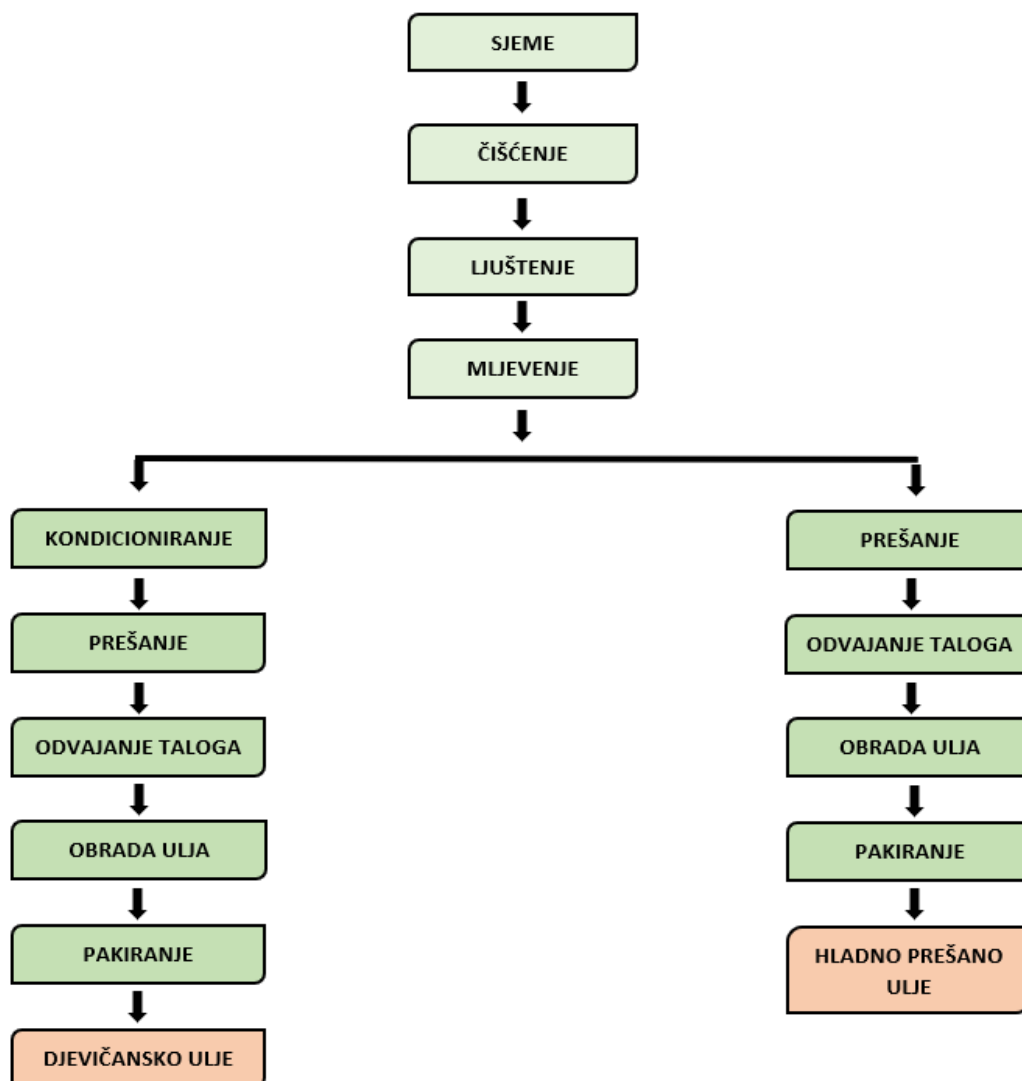
**Tablica 6** Svjetska proizvodnja maka od 2008. do 2017. godine izraženo u tonama (FAO, 2020)

ZEMLJA	GODINA PROIZVODNJE MAKA									
	2017.	2016.	2015.	2014.	2013.	2012.	2011.	2010.	2009.	2008.
Austrija	1799	2464	1734	1293	1078	1098	1614	1740	1504	1567
Bugarska	608	607	584	500	525	500	500	1000	600	500
Hrvatska	2681	2899	3541	4308	3198	1509	2256	4421	3349	1710
Češka	20048	28574	26743	24665	13911	12814	26918	23690	32692	49248
Francuska	5204	5822	6000	6000	6000	6000	6000	6311	7658	5720
Njemačka	3104	3083	2836	3000	3200	3200	3000	2874	2828	2807
Mađarska	3000	3356	9866	9350	4850	4700	8156	7410	3458	3362
Nizozemska	541	560	562	448	303	311	461	655	700	1010
Makedonija	32	90	64	75	63	91	233	297	504	186
Palestina	1683	1664	1645	1627	1608	1661	1404	590	2100	2099
Rumunjska	1849	1835	1820	1806	1791	1777	1762	1747	1823	1708
Srbija	1039	1040	1015	1000	1000	1000	1000	1000	900	1000
Slovačka	1958	3354	2707	1827	853	296	887	878	832	1215
Španjolska	11900	11800	12000	11000	12000	11000	8000	7850	7000	6500
Turska	15244	18205	30730	16223	19244	3844	45077	36910	34194	10834
<b>UKUPNO:</b>	<b>70690</b>	<b>85353</b>	<b>101847</b>	<b>83122</b>	<b>69624</b>	<b>49801</b>	<b>107268</b>	<b>97373</b>	<b>100142</b>	<b>89448</b>

**Tablica 7** Svjetski izvoz i uvoz sjemenki maka (Simoës i Hidalgo, 2011)

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

### 2.2.2. Proizvodnja hladno prešanog ulja



**Slika 10** Blok shema proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja (Dimić, 2005)

Hladno prešana ulja dobivaju se prešanjem sjemenki ili plodova uljarica na temperaturi do 50 °C i biološki su vrijedan proizvod. Konzumiraju se direktno bez rafinacije. Hladno prešana ulja su po okusu intenzivnija te ih se količinski dobiva manje za razliku od industrijskih ulja koja se proizvode na visokim temperaturama uz primjenu različitih otapala da bi se dobilo što je moguće više ulja. Industrijska ulja su manje kvalitete.

Osnovni preduvjet za proizvodnju hladno prešanog ulja je osigurati sirovinu odgovarajuće kvalitete. Proces proizvodnje hladno prešanog ulja obuhvaća dvije faze. Prije samog postupka proizvodnje hladno prešanog ulja, treba se pripremiti sirovina za izdvajanje ulja. Sirovina se čisti, ljušti i melje. Ovisno o vrsti sirovine, postupci ljuštenja i mljevenja nisu potrebni, npr. za

uljarice jako sitnog zrna, a da bi dobili što kvalitetnije finalno ulje, može se provesti i postupak čišćenja, odnosno bistrenja sirovog ulja i to isključivo pranje vodom, taloženjem, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Svrha **čišćenja** je odstranjivanje nečistoća koje mogu imati štetno djelovanje na uskladištene sjemenke. Mogu onečistiti dobiveno ulje, pogaču ili sačmu te prouzročiti štete na uređaju za preradu sjemenki. Druga faza proizvodnje je izdvajanje ulja mehaničkim putem.

Prije same tehnološke operacije ljuštenja, sjemenke se sortiraju po veličini jer se svaka frakcija ljušti zasebno. **Ljuštenje** sjemenki je proces u kojem se ljuska odvaja od jezgre. Jezgra uljarice je bogata uljem i ostalim hranjivim sastojcima te ide na proces daljnje prerade. Funkcija ljuske je da zaštiti sjemenku od nepovoljnih klimatskih uvjeta i vanjskih štetnika. Sadrži mali udio lipida i drugih celuloznih i hemiceluloznih tvari koje nisu pretežno značajne u prehrani. Svrha postupka ljuštenja sjemenki je poboljšanje kvalitete ulja i pogače te porast kapaciteta i iskorištenja preše. Metode koje se koriste za ljuštenje dijele se na biološke, kemijske i mehaničke. Biološke se najmanje koriste dok se mehaničke najviše koriste pogotovo za industrijske pogone. Mehaničke metode obuhvaćaju dvije operacije. Prva operacija je razbijanje ljuske i oslobađanje jezgre udaranjem zrna o čvrstu podlogu, pri čemu ljuska puca i odvaja se od jezgre. Oslobađanje jezgre može se vršiti gnječenjem sirovine na gumenim valjcima, rezanjem pomoću mlinskog kamena, lomljenjem u pločastim mlinovima. Druga operacija je odvajanje ljuske od jezgre na principu čišćenja sa prosijavanjem i provjetravanjem. Ove dvije tehnološke operacije se provode zasebno ili u istom stroju. Na taj način može se vršiti ljuštenje sjemena suncokreta, pamuka, koštice buče itd (Čorbo, 2008).

**Mljevenje** je tehnološki proces koji je obavezan bez obzira koja operacija ide nakon ljuštenja. Mljeti se mogu čitave sjemenke sa ljuskama ili samo njihove jezgre (Čorbo, 2008). Primjenjuje se kao pomoćna tehnološka operacija kod obrade pogače i sačme. Svrha mljevenja je razaranje stanične stijenke bilnog tkiva zbog lakšeg izdvajanja ulja te postizanje optimalne veličine čestica da bi prerada bila što uspješnija. Kod mljevenja je važna optimalna veličina čestica i nije ista za sve sirovine. Ovisi o veličini stanične stijenke, čvrstoći, strukturi i debljini. Sitne čestice omogućavaju lakše zagrijavanje, bolje prodiranje vode te bržu difuziju kod ekstrakcije s otapalima i odvajanja ulja tijekom prešanja. Presitne čestice otežavaju cijeđenje ulja i difuziju. Najčešće korišteni uređaji za mljevenje sjemenki uljarica su mlinovi na valjke čija

izvedba može biti s jednim ili dva para, tri (trovaljci) ili pet (petovaljci) valjaka. Promjer između valjaka se određuje prema veličini sjemena uljarice koja se melje i finoćom mljevenja.

**Prešanje** je proces kojim se izdvaja ulje iz sjemenki uljarica. Predstavlja ekstrakciju materijala. Jedna je od najstarijih metoda koja se danas naveliko usavršava i primjenjuje. Češće je korištena nego ekstrakcija otapalima. Ulje nakon prešanja mora zadržati svoja prirodna svojstva, mora imati manje nepoželjnih sastojaka tako da se prilikom rafinacije može obrađivati blagim sredstvima te ulje mora imati dobru kvalitetu i senzorska svojstva koja su karakteristična onoj uljarici koja se preša. Proces se izvodi češće na pužnim nego na hidrauličnim prešama. Stupanj djelovanja kontinuiranih pužnih preša koje rade kao predpreše je oko 50 – 60% u odnosu na sadržaj ulja, a kod završnih preša može iznositi čak i 80 – 90% (Dimić i Turkulov, 2000).

Najstariji uređaji koji se koriste za proizvodnju biljnih ulja su hidraulične preše. Danas se najviše koriste za preradu plodova masline i bučinih koštica. Za mehanizam djelovanja hidrauličnih preša vrijedi Pascalov zakon (tlak u tekućinama se širi na sve strane podjednako odnosno primjenom malih sila stvaraju se visoki tlakovi). Pužne preše, koje se još nazivaju i kontinuiranim prešama, su zamijenile hidraulične preše. Sastoje se od kućišta, vodoravnog puža na glavnoj osovini, koša oko puža, uređaja za punjenje i doziranje materijala te uređaja za regulaciju debljine pogače. Temelj rada pužnih preša je pužnica koja transportira sjemenke iz slobodnog, većeg i zatvorenog prostora u manji. Time se smanjuje promjer kućišta što rezultira u povećanju tlaka i cijedenju ulja. Sirovinu treba pripremiti prije samog prešanja.

Postupak pripreme sirovine za prešanje:

- ♣ bubrenje bjelančevina eleoplazme zagrijavanjem samljevenog sjemenja te vlaženjem i sušenjem,
- ♣ pucanje staničnih stijenki i odvajanje ulja od bjelančevinastog dijela stanice (Rac, 1964).

Zbog velikog trenja između materijala i preše dolazi do povećanja temperature prilikom prešanja. Temperatura sirovog ulja kod proizvodnje hladno prešanih ulja ne smije prijeći 50 °C. Prešanje je potrebno provoditi pri niskom tlaku ili je potrebno primijeniti preše posebne konstrukcije (Bockish, 1998).

**Odvajanje taloga i obrada ulja** odnosno čišćenje sirovog ulja provodi se nakon prešanja zbog nečistoća koje sadrži sirovo ulje (vodu, sluzne tvari, razne netopljive nečistoće). Nečistoće mogu nepovratno narušiti senzorska svojstva i kvalitetu ulja, a metode koje se koriste za njihovo uklanjanje iz ulja su taloženje (sedimentacija), filtracija (pomoću filter preše) i centrifugalni separator. Najjednostavniji način odvajanja netopljivih nečistoća je sedimentacija. Princip je takav da se netopljive čestice koje su teže od ulja, talože na dno. Proces je jako spor i može trajati od nekoliko dana pa do nekoliko mjeseci. Procesom filtracije, sirovo ulje se propušta kroz filter koji može biti od tkanine lana, vune, pamuka ili sintetičkih vlakana, te na njemu zaostaju nečistoće. Za filtriranje ulja koriste se filter preše, vibracijska sita i centrifugalni separatori. Filter preše su jednostavnije konstrukcije, bolje za rukovanje i imaju veliku površinu dok se vibracijska sita i centrifugalni separatori koriste za odvajanje grubog taloga. Kod centrifugalnih separatora brzina filtracije je veća zbog centrifugalne sile koja pospješuje brzinu taloženja za razliku od filter preša kod kojih je brzina filtracije manja.

Jestiva biljna ulja i masti su jako osjetljivi prehrambeni proizvodi, te se moraju pakirati u određenu **ambalažu i skladištiti** pri određenim uvjetima. Kvaliteta ulja se mijenja tijekom skladištenja zbog utjecaja temperature, svjetlosti, kisika i drugih čimbenika. Prostorije koje su namijenjene za skladištenje moraju biti suhe, prozirane, bez direktnog svjetla i toplinski izolirane. Temperatura u takvom skladištu mora se održavati između 3 do 5 °C da bi se proizvod mogao čuvati duže vrijeme. Na temperaturama od 18 °C period čuvanja proizvoda u skladištu je kraći. Ambalaža u koju se pakira ulje ili mast mora omogućiti interakciju s proizvodom, potpuno zaštititi proizvod, mora se lako otvarati, mora imati dobra fizikalno – mehanička svojstva, mora biti otporna na plinove, vodenu paru, otopine i svjetlost, treba imati termokemijsku otpornost kod prerade i punjenja te odgovarajuću deklaraciju. Ambalaža u koju se pakira jestivo ulje može biti od stakla (bezbojnog, zelenog ili smeđeg), polimera (najčešće PET) i kombiniranih materijala. Jestiva ulja, prije nego što se pune u malu ambalažu, drže se u inox rezervoarima koji ga štite od nepovoljnih vanjskih čimbenika.

**Pakiranje** je tehnološki proces stavljanja proizvoda u ambalažu, popraćeno operacijama pripreme, odmjeravanja, zatvaranja, etiketiranja, obilježavanja pojedinačnih i skupnih pakiranja, etiketiranja i paletizacije (Čorbo, 2008). Putem deklaracije na ambalaži, potrošači dobivaju sve informacije o proizvodu. Deklaracija mora biti istinita, čitljiva, uočljiva, razumljiva i regulirana Pravilnikom.



Slika 11 Laboratorijska pužna preša SPU 20

### 2.3. VRSTE KVARENJA JESTIVIH BILJNIH ULJA

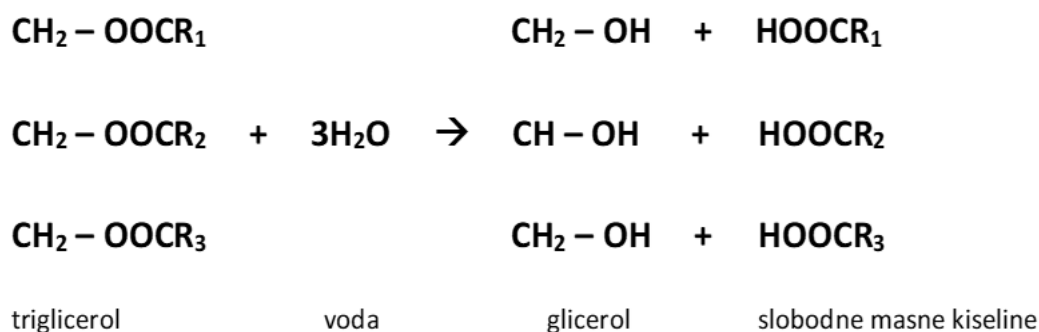
Jestiva ulja i masti, kao i drugi prehrambeni proizvodi, podliježu nepoželjnim promjenama poput enzimskih i mikrobioloških procesa te kemijskim reakcijama koji imaju za posljedicu kvarenje masti. Koja vrsta kvarenja i u kojem stupnju će nastupiti ovisi o vrsti ulja i o uvjetima čuvanja. Kada nastupi kvarenje ulja, dolazi do organoleptičkih promjena kao što su promjena boje i mirisa, gubi se prehrambena vrijednost namirnice, dolazi do gubitka vitamina i provitamina, esencijalnih masnih kiselina te se gube biološki aktivne tvari i dr. Takva ulja i masti se ne koriste u ljudskoj prehrani jer su štetna po zdravlje ljudi, nego se koriste u tehničke svrhe. Svojstva kvalitete jestivih biljnih ulja i masti je potrebno sačuvati od trenutka proizvodnje pa sve do potrošnje. S obzirom na uzrok kvarenja, postoji više vrsta kvarenja poput enzimskog i mikrobiološkog te kemijskog kvarenja.

### 2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja biljnih ulja

Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja dijele se na:

- ♣ hidrolitičku razgradnju i
- ♣  $\beta$  – ketooksidaciju

Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja biljnih ulja i masti javljaju se u uvjetima koji su pogodni za njihov razvoj poput određene temperature, pH sredine i vode. Djelovanje lipolitičkih enzima uz prisustvo vode uzrokuje hidrolizu triacilglicerola uz oslobađanje jedne, dvije ili tri molekule masnih kiselina i glicerola, a kao posljedica dolazi do povećanja slobodnih masnih kiselina (SMK) u ulju što je vidljivo na **Slici 12** (Čorbo, 2008).



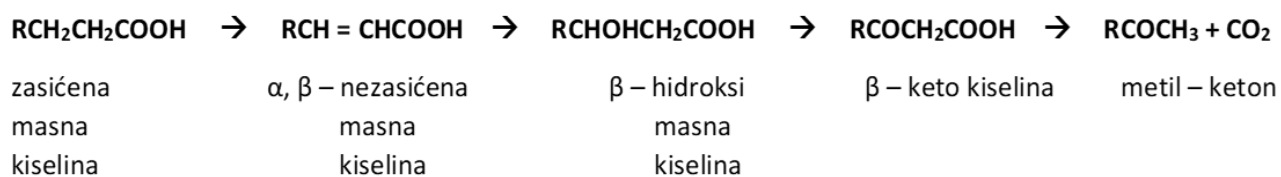
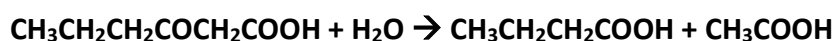
**Slika 12** Hidroliza triacilglicerola (Čorbo, 2008)

Optimalna aktivnost lipaze iznosi 45 °C, proces se ubrzava na temperaturi do 55 °C, a do inaktivacije enzima dolazi pri temperaturama iznad 80 °C i -20 °C. Hidrolitička razgradnja je karakteristična za ulja i masti u samoj sirovini, maslacu, margarinu, životinjskom masnom tkivu te u nekim proizvodima koji sadrže veći postotak vode poput mesnih i mliječnih proizvoda. Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima u rafiniranim jestivim biljnim uljima dozvoljen je sadržaj slobodnih masnih kiselina do 0,3 %, a kod životinjskih masti do 0,75 % (MPŠVG, 2019). Sav višak slobodnih masnih kiselina odstranjuje se u procesu rafinacije kako ne bi došlo do njihovog povećanja u gotovom ulju. Same po sebi, slobodne masne kiseline nisu štetne za ljude ali štetno djeluju na ulje. Smanjuju oksidacijsku stabilnost ulja, imaju prooksidativno djelovanje (svojom karboksilnom skupinom ubrzavaju razgradnju hidroperoksida i stvaraju sekundarne produkte oksidacije ulja) te s metalnih dijelova opreme i tankova potiču prelazak



metalnih iona u ulje. Produkti hidrolitičkog kvarenja su ketoni, koji uljima daju neugodan miris i okus (stran, kiseli i sapunski) (Čorbo, 2008).

Mikrobiološko kvarenje odnosi se na sve vrste ulja i proizvode koji sadrže dosta masti.  $\beta$  – ketooksidacija je reakcija koja je karakteristična za biljna ulja i masti koje sadrže slobodne masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca. Uročnici ovog kvarenja su gljivice roda *Aspergillus* i *Penicillium* te bakterije *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Na **Slici 13** prikazana je reakcija  $\beta$  – ketooksidacije u kojoj u prisustvu kisika iz zraka, mikroorganizmi napadaju zasićene masne kiseline (metilensku grupu u  $\beta$  – položaju) te nastaju  $\beta$  – keto kiseline kao primarni produkti reakcije i metil ketoni kao sekundarni produkti reakcija. U slučaju prisustva vode, umjesto metil ketona, iz  $\beta$  – keto kiseline mogu nastati dvije masne kiseline (maslačna i octena masna kiselina) što je vidljivo iz reakcije:



**Slika 13** Reakcija  $\beta$  – ketooksidacije

$\beta$  – ketooksidaciju možemo spriječiti sterilizacijom, pasterizacijom, prilagodbom pH-sredine do 5 ili dodavanjem nekih aditiva (Lelas, 2008).

### 2.3.2. Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja

#### Vrste kemijskih procesa kvarenja:

- ♣ Autooksidacija,
- ♣ Termooksidacija,
- ♣ Fotooksidacija,
- ♣ Reverzija.

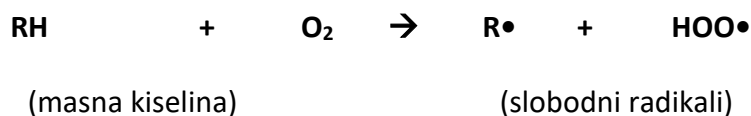
#### Autooksidacija

Autooksidacija ulja je veoma složen proces koji uključuje veliki broj međusobno povezanih reakcija. Nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline iz ulja i masti. Autooksidacija je prema mehanizmu lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala koja se odvija u više faza (inicijacija, propagacija i terminacija). Slobodni radikali su atomi, ioni ili molekule koji imaju jedan ili više nesparenih elektrona u svojoj strukturi.

#### Faze autooksidacije ulja:

##### 1. PRVA FAZA OKSIDACIJE – INICIJACIJA

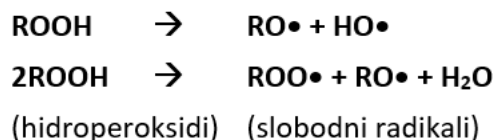
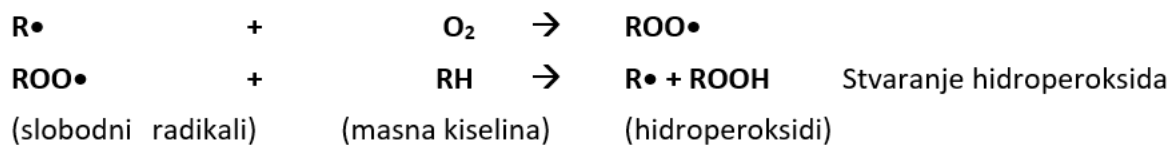
Prva faza oksidacije je početak procesa autooksidacije ulja. Kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline i stvaraju se slobodni radikali (R•). U ovoj fazi još ne nastaju hidroperoksidi te je zbog toga ova reakcija usporena.



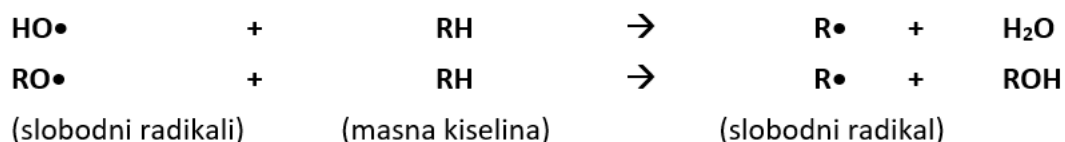
##### 2. DRUGA FAZA OKSIDACIJE – PROPAGACIJA

Slobodni radikali (R•) koji su nastali u prvoj fazi inicijacije reagiraju sa kisikom i tvore peroksi radikale (ROO•). Oni oduzimaju vodik molekuli masne kiseline i oslobađaju nove radikale masnih kiselina (R•) i hidroperoksidi (ROOH). Hidroperoksidi, kao primarni produkti

oksidacije, dalje se razgrađuju pod utjecajem temperature na slobodne radikale ( $R\bullet$ ,  $ROO\bullet$  i dr.) i sekundarne produkte oksidacije (Čorbo, 2008).



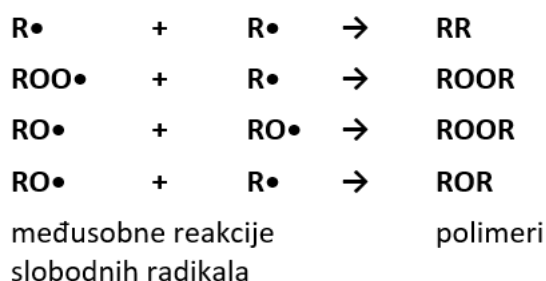
Razgradnja hidroperoksida



**Slika 14** Tijek druge faze oksidacije (propagacija) (Čorbo, 2008)

### 3. ZAVRŠNA FAZA OKSIDACIJE – TERMINACIJA

Terminacija je završna faza procesa autooksidacije gdje nastali radikali mogu dalje reagirati međusobno tako da stvaraju polimere koji su stabilni i neaktivni. Na taj način može završiti proces autooksidacije ili se mogu usporiti reakcije.



**Slika 15** Završna faza oksidacije (terminacija) (Čorbo, 2008)

**Tablica 8** Čimbenici koji utječu na proces autooksidacije ulja (Pašić, 2010)

UBRZAVANJE AUTOOKSIDACIJE	USPORAVANJE AUTOOKSIDACIJE
prisutnost O <sub>2</sub>	odsutnost O <sub>2</sub>
povišena temperatura	niža temperatura
svjetlost	odsutstvo svjetla
prisutnost metala (Cu, Mn, Fe,...)	odsudstvo metala
prooksidansi (pigmenti, slobodne masne kiseline, sekundarni produkti oksidacije)	antioksidansi, sinergisti

### Termooksidacija

Tijekom zagrijavanja ulja npr. prženja hrane na temperaturama iznad 150 °C dolazi do termooksidacijskih promjena pri čemu nastaju cikličke masne kiseline, dimeri, polimeri, oksipolimeri i drugi spojevi (Vidyasagar i sur., 1974). Što je veći postotak nezasićenih masnih kiselina u ulju ili masti to nastaje više produkata termooksidacije tijekom zagrijavanja. Način odvijanja termooksidacije ovisi o vrsti ulja, temperaturi te vremenu zagrijavanja. Brojne studije pokazuju da veliki stupanj oksidacije i zagrijavanje ulja može štetno djelovati na zdravlje ljudi zbog mogućnosti nastajanja kancerogenih spojeva (Huang i sur., 1990; Ancin Azpillicueta, 1991). Indeks refrakcije, specifična težina, viskozitet i boja ulja su fizikalna svojstva ulja koja se mijenjaju tijekom prženja dok od kemijskih pokazatelja dolazi do porasta udjela slobodnih masnih kiselina, broja osapunjenja, peroksidnog broja, a jodni broj se smanjuje (Tyagi i Vasishtha, 1996). Ulje se više ne može koristiti za upotrebu ako se jodni broj snizi za 5 %.

### Fotooksidacija

Fotooksidacija je reakcija koja nastaje zbog aktivnog kisika pod djelovanjem svjetla pomoću nekog prooksidansa poput klorofila. Jako je bitno pravilno skladištiti ulje u prikladnoj ambalaži koja će spriječiti utjecaj direktnog svjetla.

### Reverzija

Reverzija je kemijska promjena u ulju koja se javlja nakon kraćeg vremena skladištenja gdje se javlja neugodan miris i okus na sirovinu, travu, gumu, ribu i dr. Najviše je karakteristična za sojino i repičino ulje. Postoji nekoliko teorija o uzroku reverzije poput npr. oksidacije linolenske kiseline, oksidacija izolinolenske kiseline, oksidacijski polimeri, neosapunjive tvari i fosfatidne reakcije.

## 2.4. STABILIZACIJA JESTIVIH BILJNIH ULJA

S obzirom na oksidacijsko kvarenje, jestiva biljna ulja mogu se stabilizirati, odnosno poboljšati dodatkom prirodnih i sintetskih antioksidansa i sinergista. Dodaju se radi produljenja trajnosti proizvoda te zbog usporavanja ili sprječavanja kvarenja koja uzrokuju neugodan miris i okus te narušavaju senzorska svojstva ulja.

### 2.4.1. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijski spojevi koji u većoj ili manjoj mjeri usporavaju oksidacijsko kvarenje biljnih ulja i masti te se dodaju u vrlo malim koncentracijama. Oni koji se koriste u prehrambene svrhe moraju zadovoljiti određene uvijete: mora biti topljiv u uljima i mastima, ne smije uzrokovati strani miris, okus ili boju ulja zagrijavanjem niti dužim skladištenjem, mora biti aktivan dodatkom u vrlo malim koncentracijama, antioksidacijsko djelovanje u ulju mora biti preneseno i na proizvod koji sadrži to ulje ili mast, ne smije biti preskup i treba se jednostavno identificirati i odrediti u proizvodima. Održivost masti povećava se 3 do 6 puta dodatkom antioksidansa u koncentraciji od 0,005 do 0,02 %. Oksidacija se ne može spriječiti kada je antioksidans dodan u mast u kojoj je već nastupila oksidacija. Djelovanje antioksidansa može se prikazati reakcijama:



Na slobodni radikal masne kiseline ( $\text{R}\bullet$ ) ili na slobodni radikal peroksida ( $\text{ROO}\bullet$ ) veže se vodik (H) iz antioksidansa (AH).



Na slobodni radikal ( $\text{ROO}\bullet$  ili  $\text{R}\bullet$ ) veže se slobodni radikal antioksidansa ( $\text{A}\bullet$ )

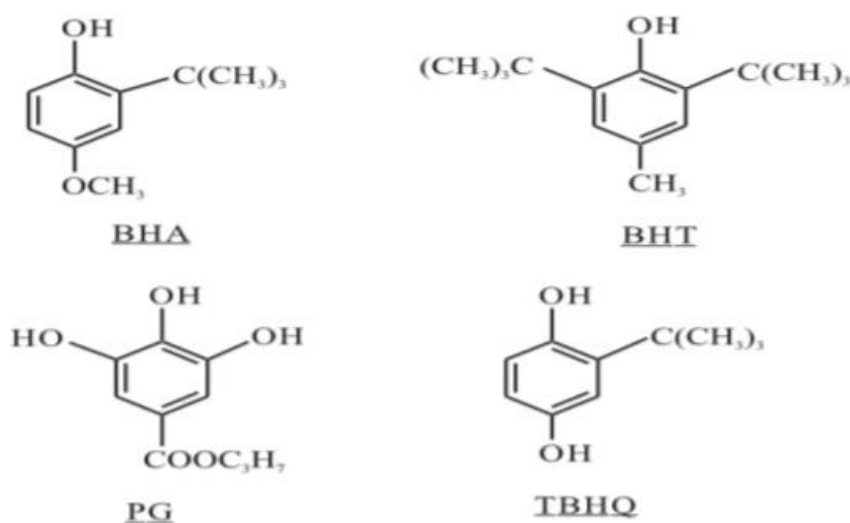
Da bi neki kemijski spoj bio antioksidans, jedan od uvjeta je lako oslobađanje atoma vodika. Najveći broj antioksidansa je fenolnog tipa zbog posjedovanja aktivnog vodikovog atoma. Postoje prirodni i sintetski antioksidansi.

#### Prirodni antioksidansi

Prirodni antioksidansi dobivaju se ekstrakcijom iz začinskih biljaka poput ružmarina, zelenog čaja, papra, origana, timijana i dr. Te biljke sadrže aktivne tvari koje imaju jaka antioksidacijska djelovanja. Jedni od najznačajnijih su tokoferoli, karotenoidi, različiti biljni ekstrakti poput ekstrakta ružmarina, kadulje, timijana, zelenog čaja i dr. (Moslavac i sur., 2014).

### Sintetski antioksidansi

Sintetski antioksidansi moraju zadovoljiti određene uvijete da bi se mogli koristiti kao antioksidansi. Ne smiju biti toksični, moraju biti vrlo aktivni pri niskim koncentracijama (0,01 – 0,02 %) te se moraju koncentrirati na površini masne ili uljne faze (Belitz, Grosch, Schieberle, 2004). Jeftiniji su od prirodnih antioksidansa. Od sintetskih antioksidansa najpoznatiji su butilhidroksianisol (BHA), butilhidroksitoluen (BHT), tert – butilhidrokinon (TBHQ), propil galat (PG), butil galat (BG), oktil galat (OG) i dodecil galat (DG). Maksimalno dozvoljena koncentracija za BHA iznosi 0,02 %, a za ostale antioksidanse 0,01 % (Čorbo, 2008).



Slika 16 Prikaz strukturnih formula najčešćih sintetskih antioksidansa (Schmeling, 2015)

#### 2.4.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijske tvari koje same po sebi nemaju antioksidacijsko djelovanje već se dodaju uz neki antioksidans da bi produžili njegovo djelovanje 1 – 3 puta. Imaju tri načina djelovanja u biljnom ulju. Vežu i inaktiviraju tragove metala te isključuju njihovo prooksidacijsko djelovanje na proces autooksidacije ulja i masti, daju svoj vodikov atom radikalu antioksidansa te ga tako regeneriraju, reduciraju i produžuju vrijeme njegovog djelovanja te se vežu na slobodni radikal antioksidansa i sprječavaju njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Najčešće korišteni sinergisti uz antioksidanse su octena kiselina, askorbinska kiselina, limunska kiselina, lecitin, askorbil palmitat i monoizopropil citrat. Sinergisti se u praksi dodaju u količini od 0,005 do 0,02 % uz antioksidans.

## 2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE JESTIVIH BILJNIH ULJA

Stupnjem oksidacije jestivih biljnih ulja i masti određuje se kvaliteta biljnih ulja, vremenski period skladištenja i upotreba u ljudskoj prehrani. Primjenjuje se i kombinira više metoda koje daju vrijednost primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja. Metode koje se primjenjuju mogu se podijeliti na organoleptičke, odnosno senzorske metode zatim kemijske i fizikalne metode.

### **Organoleptičke metode (senzorske metode)**

Senzorske metode baziraju se na pojavi neprijatnog užeglog mirisa koji nastaje zbog sekundarnih produkata oksidacije ulja (hlapljivi karbonilni spojevi, tj. aldehidi i ketoni). Osim mirisa, provjerava se i boja i okus. Kao metoda ne može se primjenjivati samostalno jer nije dovoljna za konačnu ocjenu proizvoda. Ocjenu proizvoda daju panel ispitivači te se ocjenjivanje provodi u posebnim uvjetima.

### **Kemijske metode**

Kemijske metode su sastavni dio svakog ispitivanja pa tako i ovog. Svrha kemijskih metoda je provođenje stupnja čistoće jestivih biljnih ulja i masti, identifikacija proizvoda te kakvoća proizvoda. Određuju se i kontroliraju već prirodno prisutne tvari u ulju i mastima. Kemijske metode mogu se podijeliti na metode kod kojih se određuju primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi i peroksidi) te metode kod kojih se određuju sekundarni produkti oksidacije (hlapljivi karbonilni spojevi koji nastaju razgradnjom primarnih produkata). Najčešće primjenjivani kemijski pokazatelji kvalitete biljnih ulja i masti su: peroksidi broj (Pbr), TBK vrijednost (tiobarbiturna kiselina), anisidinski broj (AB), Totox broj odnosno oksidacijska vrijednost ulja (OV) i dr.

**Tablica 9** Prikaz kemijskih metoda za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja i masti (Dimić, Turkulov, 2000)

ANALITIČKA METODA: Kemijske metode	ISPITIVANI PARAMETAR
Peroksidni broj (Pbr)	Hidroperoksidi, peroksidi
TBK test (broj)	Malonaldehid
Karbonilni broj	Svi spojevi sa karbonilnom skupinom
Anisidinski broj (AB)	Svi isparljivi karbonilni spojevi (2 – enail, 2,4 – dieni)
Kreis-ov test	Epoksaldehidi i acetali
Kemijska luminiscencija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Oksidacijska vrijednost (OV)	Ukupni sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije

### Fizikalne metode

Od fizikalnih metoda, upotrebljavaju se UV – spektrofotometrija, IR – spektrofotometrija, NMR (nuklearna magnetska rezonancija), Fluorescencija, GC – plinska kromatografija, indeks refrakcije, dielektrična konstanta, polarografija i kulonometrija. Više o fizikalnim metodama prikazano je u **Tablici 10**.

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

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



## 2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST BILJNIH ULJA

Vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od autooksidacije predstavlja oksidacijsku stabilnost, odnosno održivost biljnih ulja. Bitno je njeno poznavanje da bi se moglo unaprijed odrediti vrijeme tijekom kojeg se proizvodi mogu sačuvati bez promjene kvalitete. Metode koje se koriste temelje se na namjerno izazvanoj ubrzanoj oksidaciji ulja utjecajem temperature i zraka. Metode koje se koriste za određivanje oksidacijske stabilnosti, tj. održivosti biljnih ulja su: Schaal Oven test (Oven test), AOM test (Swift test), test održivosti na 98 °C i Rancimat test.

### **Schaal Oven test ili Oven test**

Ovo je najjednostavnija i najprimjenjivija metoda koja se koristi za određivanje održivosti jestivih biljnih ulja. Ovim testom uzorci se najprije zagriju na temperaturu od 60 do 63 °C te se u nekom vremenskom periodu (danima) prate senzorske promjene ulja koje su nastale oksidacijskim kvarenjem. Izražava se kao vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremenskog perioda (obično 4 dana ili češće). Prate se organoleptičke promjene mirisa i okusa. Ispitivanjima je ustanovljeno da jedan dan Schaal Oven testa odgovara održivosti ulja 6 – 12 dana pri temperaturi od 20 °C (Dimić i Turkulov, 2000; Moslavac i sur., 2014).

### **AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test**

Kod ove metode uzorci ulja se zagrijavaju u Swift uređaju na temperaturi od 97,8 °C kroz koje se propuhuje struja pročišćenog zraka. Uzorci se uzimaju u određenom vremenskom periodu i određuje se peroksidni broj. Test traje sve dok se ne postigne granična vrijednost peroksidnog broja od 5 mmol O<sub>2</sub>/kg. Metoda je standardizirana i reproducibilna, te se smatra da jedan sat održivosti u uvjetima Swift testa odgovara oko 20 sati održivosti pri sobnoj temperaturi (Dimić, 2005).

### **Test održivosti pri 98 °C**

Ovo je modificirana i brza metoda u sušioniku na 98 °C koja se razvila zbog nedostataka Swift uređaja. Rezultati koji su dobiveni ovim testom daju nam približni podatak za procjenu stvarne održivosti ispitivanog uzorka. Ispitivanja su dokazala da jedan sat testa održivosti na 98 °C odgovara 10 do 15 dana čuvanja uzorka pri sobnoj temperaturi (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Moslavac i sur., 2020).

### **Rancimat test**

Za potrebe ovog testa koristi se Rancimat uređaj kojim se u uzorak ulja konstantno dovodi zrak odgovarajuće brzine uz povišenu temperaturu (100 °C, 110 °C, 120 °C) da bi se ubrzalo oksidacijsko kvarenje. Mjerenjem porasta vodljivosti indirektno se može pratiti tijekom oksidacije ulja. Ovom metodom se dobije induksijski period (IP) koji predstavlja broj sati koji je potreban da analizirani uzorak ulja dosegne peroksidni broj (Pbr) u vrijednosti od 5 mmol O<sub>2</sub>/kg. Određuje se na temelju količine izdvojenih kratko lančanih hlapljivih organskih kiselina koje su uvedene u demineraliziranu vodu i mjerenjem porasta vodljivosti, na indirektnan način prati se tijekom oksidacijskog kvarenja ulja. Na otpornost ispitivanog ulja prema oksidaciji pokazuje dobivena vrijednost induksijskog perioda (vrijeme u satima). Održivost ulja veća je što je vrijednost induksijskog perioda veća (Čorbo, 2008; Moslavac i sur., 2010).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenke maka na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog makovog ulja primjenom pužnice dubine navoja 5 mm i pužnice dubine navoja 10 mm. Procesni parametri koji su se mjerili su: veličina otvora za izlaz pogače (mm), temperatura grijača glave preše (°C), frekvencija elektromotora (Hz) i vrijeme prešanja (min.). Cilj je bio odrediti koja od dvije korištene pužnice daje bolje rezultate u proizvodnji ulja. Potrebno je odrediti udio ulja u sjemenkama maka i u pogači metodom po Soxhlet-u da bi utvrdili efikasnost proizvodnje ulja tijekom prešanja, odnosno iskorištenje ulja. Osim toga, ispitat će se održivost makovog ulja dodatkom 4 različita antioksidansa primjenom testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C. Ukupno je bilo 6 uzoraka, od toga jedan kontroli bez dodatka antioksidansa. Prirodni i umjetni antioksidansi, te sinergist koji su korišteni tijekom ispitivanja su: tert-butilhidrokinon (TBHQ) u koncentraciji od 0,01%, ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less CS), ekstrakt jabuke i mješavina tokoferola u koncentracijama od 0,15%, te sinergist 0,01% limunska kiselina. Cilj je bio istražiti koji je od antioksidanasa najpogodniji za porast održivosti hladno prešanog makovog ulja. Test se proveo praćenjem promjene vrijednosti peroksidnog broja svakih sat vremena do 5 mmol O<sub>2</sub>/kg (ukupno je trebalo šest sati). Prije samog ispitivanja održivosti makovog ulja određeni su osnovni parametri kvalitete ulja primjenom standardnih metoda (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća, udio vlage i isparljivih tvari).

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Materijali

##### 3.2.1.1. Sjemenke maka

Sirovina koja je korištena u proizvodnji hladno prešanog ulja je sjemenka maka podrijetlom iz OPG-a Vučemilović. Sirovina je očišćena i osušena te skladištena u vrećama zapremnine 10 kg. U laboratoriju je korišteno 6 kg maka koje je prešano laboratorijskom kontinuiranom pužnom prešom kapaciteta prerade uljarica 20 kg/h i snage elektromotora 1,5 kW. Korištene su dvije vrste pužne osovine (pužnice). Jedna manje dubine navoja 5 mm i jedna veće dubine navoja 10 mm.

### 3.2.1.2. Hladno prešano makovo ulje

Tijekom prešanja sjemenke maka pužnom prešom mjerili su se procesni parametri prešanja, volumen i temperatura sirovog ulja i masa pogače. Sirovo makovo ulje dobiveno iz svakog pokusa prešanja je raspodijeljeno u staklenke nakon čega se taložilo u vremenskom periodu od 14 dana na sobnoj temperaturi u tamnom prostoru. Nakon toga je provedena vakuum filtracija da bi se uklonio talog iz sirovog makovog ulja. Takvo filtrirano hladno prešano makovo ulje čuvano je u hladnjaku na 4 °C do ispitivanja osnovnih parametara kvalitete ulja i provedbe testa održivosti na 98 °C uz dodatak različitih antioksidanasa.



**Slika 17** Sjemenke maka (5 kg) raspoređene su u posude po 0,5 kg prije prešanja



**Slika 18** Pužnice s dvije različite dubine navoja (5 mm i 10 mm) korištene kod prešanja



**Slika 19** Prešanje laboratorijskom pužnom prešom i izlaz sirovog ulja i pogače



**Slika 20** Priprema isprešanog makovog ulja za taloženje i pogača



**Slika 21** Taloženje krupnih čestica u sirovom ulju maka tijekom 14 dana na sobnoj temperaturi u tamnom prostoru



**Slika 22** Uklanjanje sitnih krutih čestica iz sirovog makovog ulja s vakuum filtracijom



Slika 23 Filtrirano hladno prešano makovo ulje (čuvanje na 4 °C)

### 3.2.1.3. Antioksidansi i sinergisti

Antioksidansi koji su korišteni za ispitivanje održivosti hladno prešanog makovog ulja i njihov udio:

- ♣ ekstrakt jabuke (65% EtOH, 24h, 10 g u 50 mL) 0,15 %,
- ♣ ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less® CS) 0,15 %,
- ♣ ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less® CS) 0,15 % i 0,01 % limunske kiseline,
- ♣ mješavina tokoferola 0,15 % i
- ♣ tert – butilhidrokinon (TBHQ) 0,15 %.

#### Ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less® CS)

**Oxy'Less® CS** je prirodni ekstrakt ružmarina koji se proizveden u Francuskoj, u tvornici NATUREX. Dobiven je od listova ružmarina *Rosmarinus officinalis L.* Topljiv je u vodi, bež boje te je u praškastoj formulaciji. Udio karnosolne kiseline iznosi 18 – 22 %, suhi ekstrakt 92 – 98 %, zaštitni faktor (PF) je veći od 12 %. U eksperimentalnom dijelu primijenjen je u udjelu od 0,15 % kao zaseban antioksidans, te u istom udjelu pomiješan sa 0,01 % limunske kiseline (sinergist).



### **Limunska kiselina (sinergist)**

Kemijska formula limunske kiseline je  $C_6H_8O_7$ . Dobro topljiva u vodi, kisela okusa. Prisutna je u mnogim vrstama voća. U eksperimentalnom dijelu korišteno je 0,01 % limunske kiseline pomiješane sa 0,15 % ekstrakta ružmarina (Oxy'Less® CS).

### **Mješavina tokoferola**

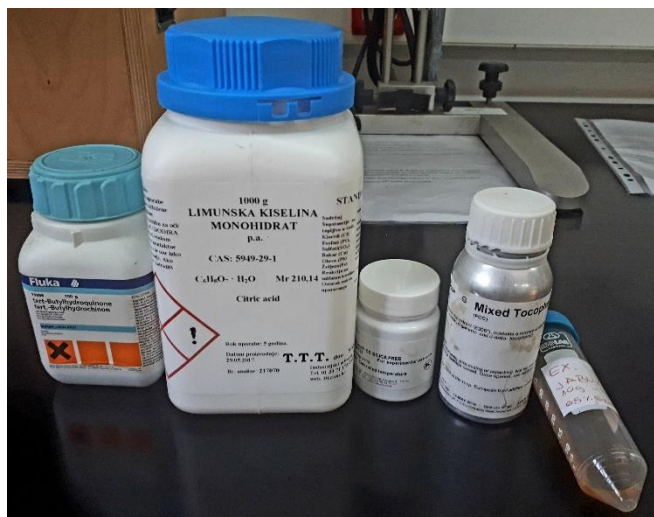
Tokoferoli se prirodno nalaze u biljnim uljima. Služe kao sredstvo za stabilizaciju boja. Sprječavaju oksidaciju polinezasićenih masnih kiselina. Industrijski se dobivaju ekstrakcijom iz biljnih sjemenki npr. kukuruzne, suncokretove, sojine, pšenične klice. Kao mješavina sastoji se od 0 – 15 %  $\alpha$ -tokoferola, manje od 5 %  $\beta$ -tokoferola, 55 – 75 %  $\gamma$ -tokoferola i 20 – 30 %  $\delta$ -tokoferola, a minimalni udio tokoferola je 95 %. U eksperimentanom dijelu korišteno je 0,15 % miješanog tokoferola računato na masu ulja.

### **Ekstrakt jabuke**

Prirodni je antioksidans. Dobiva se od voća i kore jabuke. U prehrambenoj industriji se naveliko koristi kao dodatak hrani. Glavni aktivni sastojci ekstrakta jabuke su polifenoli, tj. floretin i florizin. U eksperimentalnom dijelu pripremljen je sa 65 % etanolan, 24 sata (10 grama ekstrakta jabuke u 50 mL EtOH). U eksperimentalnom dijelu korišten je u udjelu od 0,15 %.

### **Tert-butilhidrokinon (TBHQ)**

Umjetni je antioksidans i često se kombinira sa BHA (butilhidroksianisol). Proizveden je kemijskom sintezom. Učinkovito stabilizira sirova biljna ulja i masti životinjskog podrijetla. U Hrvatskoj je dozvoljen tek 2008. godine kada je i izašao novi Pravilnik. Stabilan je prilikom primjene na visokim temperaturama. Ima dobru topljivost. Upotrebljava se tijekom transporta ili skladištenja proizvoda na bazi ulja i masti (Wanasundara P. K. J. P. D.,2005).



Slika 24 Upotrijebljeni antioksidansi

### 3.2.2. Metode

#### 3.2.2.1. Određivanje ulja po Soxhlet-u u sjemenkama maka i u pogači

Jedan od osnovnih parametara za procjenu kvalitete je udio ulja u sjemenu uljarice. Metode koje se koriste za određivanje ulja su propisane nacionalnim ili međunarodnim normama. Ekstrakcija ulja po Soxhletu je metoda propisana normama. Kao organsko otapalo koristi se heksan ili petroleter. Aparatura se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila. Kontinuirana ekstrakcija se provodi do iscrpljenja pripremljene uljarice na način da se na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja ekstraktor sa tuljkom u kojem je uzorak, doda se otapalo i stavi u hladilo. Vrijeme ekstrakcije je propisano metodom ili brojem prelijevanja ekstraktora. Po završetku ekstrakcije otapalo se predestilira u istoj aparaturi, a zaostalo ulje u tikvici se važe i suši.

Tikvica po Soxhletu s nekoliko kuglica za vrenje mora se prethodno osušiti na temperaturi 100 – 102 °C jedan sat, zatim se hladi u eksikatoru 30 minuta te se nakon toga važe na analitičkoj vagi (**Slika 25**). Nakon izdvajanja nečistoća uzima se uzorak za analizu. Na analitičkoj vagi se odvaže u tuljak za ekstrakciju oko 5 g samljevenog uzorka. Kod mljevenja treba paziti da ne dođe do zagrijavanja uzorka, istiskivanja ulja i da niti jedna sjemenka ne zaostane nesamljevena. Nakon toga uzorak se zatvori vatom, stavi u ekstraktor koji se spoji sa hladilom i tikvicom. Pomoću lijevka ulije se oko 150 mL petroletera sa gornje strane hladila. Doda se još malo otapala tako da ukupna količina otapala ne prijeđe  $\frac{3}{4}$  volumena tikvice. Na vodenoj kupelji se provodi zagrijavanje. Ulje se ekstrahira tijekom zagrijavanja kada otapalo dođe u dodir s uzorkom tako da pare otapala dolaze u hladilo, hlade se i slijevaju u ekstraktor (**Slika**

26). Kada se ekstraktor napuni otapalom, koje u sebi sadrži ekstrahirano ulje, do gornjeg nivoa cijevi otapalo se prelije u tikvicu. Ovisno od uzorka koji se analizira, ekstrakcija traje od 3 do 6 sati. Da bi bili sigurni, da je ekstrakcija završena, tijekom ekstrakcije uzme se kap ili dvije otapala pomoću staklenog štapića i prenese na filter papir. Ako na filter papiru zaostane masna mrlja ekstrakcija je završena. Onoga trenutka kada se otapalo prelije u tikvicu prestaje ekstrakcija. Aparatura se skine sa kupelji, izvadi pincetom tuljak te ponovno sastavi aparatura, otapalo predestiliramo u ekstraktor i prije nego što se otapalo prelije u tikvicu izlijemo iz ekstraktora. Na kupelji se otpari zaostalo otapalo u tikvici, zatim se tikvica sa uljem suši 1 sat u sušioniku na 105 °C, hladi i važe.

Udio ulja se izračunava prema **formuli (2)**:

$$\text{Udio ulja} = \frac{(a-b) \times 100}{c} (\%) \quad (2)$$

gdje je:

a – masa tikvice sa uljem (g),

b – masa prazne tikvice (g),

c – masa ispitivanog uzorka (g).



**Slika 25** Vaganje tikvice sa nekoliko kuglica za vrenje na analitičkoj vagi



Slika 26 Određivanje ulja po Soxhlet-u

### 3.2.2.2. Određivanje vode u sjemenkama maka i pogači

Voda u sjemenu uljarica određuje se standardnom metodom ISO 665 (1991) u sušioniku pri temperaturi od  $103 \pm 2$  °C. Uzorak se melje u mlinu do veličine 2 mm kod pripreme sjemena srednje veličine poput npr. soje, a sitno sjeme poput maka se analizira bez prethodnog postupka mljevenja.

Izvaže se 5 g uzorka (cijelog ili samljevenog) u prethodno osušenu i izvaganu posudicu (**Slika 27**). U zagrijani sušionik (103 °C) stavi se posudica s podigutim poklopcem. Nakon 2 sata sušenja, posudica sa zatvorenim poklopcem se stavlja u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Nakon hlađenja u eksikatoru posudica sa podigutim poklopcem ponovno se stavlja u sušionik na sušenje 1 sat. Ponovno se provodi hlađenje i vaganje uzorka. Sušenje se ponavlja (po 1 sat) do konstantne mase, onosno dok razlika između dva uzastopna mjerenja ne bude najviše 0,005 g. Razlika između paralela ne smije biti veća od 0,5 %.

Udio vode u sjemenkama i pogači izražava se u postocima (%), a izračunava prema **formuli (3)**:

$$\% \text{ vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (3)$$

gdje je:

$m_0$  – masa prazne posudice (g),

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

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

Kao rezultat uzima se srednja vrijednost dva paralelna određivanja.



**Slika 27** Vaganje uzorka sjemenke na analitičkoj vagi

### 3.2.2.3. Izračunavanje stupnja djelovanja preše

Prinos prešanog ulja, odnosno stupanj djelovanja preše može se izračunati na temelju udjela ulja u sirovini i dobivenoj pogači.

Količina sirovog ulja dobivenog prešanjem računa se prema **formuli (4)** (Dimić, 2005.):

$$U = U_o - U_p \times \left(\frac{a}{b}\right) (\%) \quad (4)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%),

U<sub>o</sub> – udio ulja u sirovini (%),

U<sub>p</sub> – udio ulja u pogači (%),

a – suha tvar u sirovini (%),

b – suha tvar u pogači (%).

Stupanj djelovanja prešanja računa se prema **formuli (5)**:

$$P = \left(\frac{U}{U_o}\right) \times 100 (\%) \quad (5)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%),

U<sub>o</sub> – udio ulja u sirovini (%).

### 3.2.2.4. Određivanje peroksidnog broja po Wheeleru

Peroksidni broj (Pbr) se koristi za ispitivanje primarnih produkata oksidacije ulja (hidroperoksidi i peroksidi), te je jedan od pokazatelja stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Jodometrijska metoda je standardna metoda ISO 3960 (2007) za određivanje peroksidnog broja. Osnova metode je sposobnost peroksida da oslobodi jod iz otopine kalijeva jodida. Zatim se određuje titracijom s otopinom natrij tiosulfata. Peroksidni broj predstavlja cm<sup>3</sup> 0,002 M otopine natrij tiosulfata koji je potreban za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g ulja iz kalij jodida.

U Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL odvažuje se oko 1 g ulja s točnošću +/- 5 mg. Doda se 10 mL smjese ledene octene kiseline i kloroforma. Kada se ulje otopi, iz birete se doda 0,2 mL otopine KI (kalijev jodid). Mućka se rukom točno jednu minutu. Nakon toga se razrijedi sa 20 mL predhodno prokuhane i ohlađene destilirane vode. Zatim se doda 0,5 mL otopine škroba i titrira sa 0,01 M otopinom  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Slijepa proba se radi na isti način samo bez ulja.

Peroksidni broj se izračunava prema **formuli (6)**:

$$\text{PEROKSIDNI BROJ} = \frac{(a-b) \times 5}{c} \quad (6)$$

gdje je:

a – mL 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utrošeni za glavnu probu,

b – mL 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utrošeni za slijepu probu i

c – masa uzorka (g).



**Slika 28** Određivanje peroksidnog broja

### 3.2.2.5. Određivanje udjela vlage u ulju

Količina vlage je važan pokazatelj kvalitete sirovih, hladno prešanih, djevičanskih i rafiniranih biljnih ulja. Kvaliteta ulja može se narušiti zbog hidrolitičkih promijena koje nastaju zbog prisustva vlage u ulju što dovodi do porasta udjela slobodnih masnih kiselina, a samim time i do povećanja kiselosti ulja. U slučaju veće količine vlage u ulju može doći do zamućenja ulja što bi smanjilo estetsku vrijednost ulja.

Metoda se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri točno definiranim uvjetima te dolazi do gubitka mase koja se onda utvrđuje mjerenjem. U ovom eksperimentu je korištena standardna metoda ISO 662 (2016).

U prethodno osušenu, ohlađenu u eksikatoru i izvaganu staklenu posudicu sa poklopcem izvaže se 5 – 10 g uzorka. Zatim se u zagrijan sušionik na 103 +/- 2 °C stavi posudica s podignutim poklopcem i suši dva sata. Nakon sušenja posudica sa zatvorenim poklopcem se stavlja u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Nakon hlađenja slijedi vaganje uzorka. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja se (uz dosušivanje od 30 minuta) sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja ne bude manji od 0,002 g.

Udio vlage u ulju izračunava se prema **formuli (7)**:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (7)$$

gdje je:

$m_0$  – masa staklene posudice (g),

$m_1$  – masa staklene posudice s uzorkom prije sušenja (g) i

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



**Slika 29** Sušenje uzorka ulja u sušioniku 2 sata



### 3.2.2.6. Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Kiselost jestivih biljnih ulja je posljedica hidrolize triacilglicerola u prisustvu lipolitičkih enzima i vode. Izražena je kao udio slobodnih masnih kiselina (SMK) i ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja. Udio slobodnih masnih kiselina može se izraziti kao kiselinski broj, kiselinski stupanj ili postotak oleinske kiseline. Kiselinski stupanj je mL 1 M KOH (ili NaOH) potrebnog za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100 g masti ili ulja. Prema standardnoj metodi ISO 660 (1996) određuju se nastale slobodne masne kiseline. Metoda je temeljena na principu titracije s otopinom natrij hidroksida (NaOH).

Odvaž se 5 g ulja (+/- 0,01 g) u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 mL. Doda se 50 mL neutralne smjese etera i etanola, promućka, zatim se doda nekoliko kapi otopine fenolftaleina ili alkalij plavila 6 B i filtrira sa 0,1 %-tnom otopinom NaOH do promijene boje. Razlika između analiziranih paralela titracije ne smije biti veća od 0,1 mL.

Udio slobodnih masnih kiselina izračunava se prema **formuli (8)**:

$$\% \text{ SMK} = \frac{10 \times b}{a} \times 0,282 \text{ (\% oleinska kiselina)} \quad (8)$$

gdje je:

a – masa uzorka (g) i

b – mL 0,1 M KOH.

### 3.2.2.7. Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

U sirovom ulju netopljive nečistoće predstavljaju mehaničke nečistoće, a to mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci kao što su djelovi biljke uljarice. Osim toga, mogu se naći u uljima i mastima razne smole, ugljikohidrati, Ca-sapuni, tvari s dušikom, oksidirane masne kiseline, laktoni masnih kiselina, hidroksi masne kiseline i njihovi gliceridi. Karakteristika ovih spojeva je da se ne otapaju u organskim otapalima kao što se otapaju trigliceridi (ulja i masti). Udio netopljivih nečistoća je definiran Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. U ulju dobre kvalitete udio netopljivih nečistoća često je niži od 0,03 %.

Najprije je potrebno osušiti stakleni lijvak sa sinteriranim dnom za filtriranje u sušioniku pri temperaturi od 103 °C, 30 minuta, ohladiti u eksikatoru i izvagati. 20 grama uzorka i 100 mL organskog otapala petroletera doda se u Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL s brušenim grlom i

čepom. Zatvori se i dobro promućka. Ostavi se da stoji 20 do 30 minuta na 20 °C. Zatim se primjenjuje vakuum filtracija kroz stakleni lijevak sa sinteriranim dnom uz ispiranje taloga istom vrstom otapala. Netopljivi talog koji je zaostao na filteru suši se do konstantne mase, hladi i važe.

Udio netopljivih nečistoća se računa prema **formuli 9**:

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (9)$$

gdje je:

$m_0$  – masa uzorka, u gramima,

$m_1$  – masa osušenog filter-lijevka, u gramima i

$m_2$  – masa filter-lijevka s nečistoćama nakon sušenja, u gramima.

### 3.2.2.8. Priprema uzorka s antioksidansima

U čašice od 100 mL doda se unaprijed određena količina antioksidansa. Nakon toga se dodaje 50 g makovog ulja (**Slika 30**). Za kontrolni uzorak se uzima hladno prešano makovo ulje. Uzorci (**Slika 31**) se zagrijavaju na temperaturi od 70 °C, te se uz miješanje održava ta temperatura 30 minuta. Temperatura ne smije prijeći 80 °C. Tako pripremljeni uzorci stavljaju se u sušionik tip AL – 01 – 04. Primjenom testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C prate se uzorci ulja svakih 1 sat i analizira peroksidni broj (Pbr) koji pokazuje stupanj oksidacijskog kvarenja.



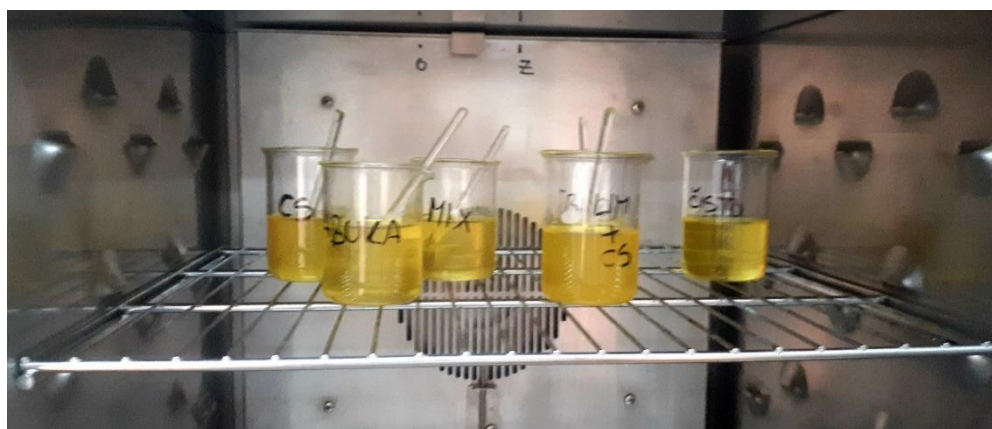
**Slika 30** Priprema uzorka ulja za ispitivanje oksidacijske stabilnosti



Slika 31 Zagrijavanje makovog ulja sa dodanim antioksidansima

### 3.2.2.9. Primjena testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C

Primjenom testa oksidacijske stabilnosti uzorci ulja sa i bez dodanog antioksidansa se zagrijavaju u sušioniku na 98 °C (Slika 32 i Slika 33). Nakon toga se prati promjena vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) i senzorske promjene nastale oksidacijskim kvaranjem ulja (Slika 34). Uzorkovanje se provodi svakih sat vremena. Rezultat ispitivanih uzoraka prikazan je kao peroksidni broj (mmol O<sub>2</sub>/kg) tijekom 6 sati provedbe testa.



Slika 32 Pripremljeni uzorci u sušioniku za početak testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C



Slika 33 Primjena sušionika za provedbu testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C



Slika 34 Priprema uzorka za analizu peroksidnog broja (Pbr) nakon zagrijavanja u sušioniku

## **4. REZULTATI**

U **Tablici 11** prikazano je šest uzoraka sjemenke maka, svaki po 0,5 kg, kod kojih su ispitivani različiti procesni parametri (veličina otvora za izlaz pogače tzv. nastavak, temperatura grijača glave preše i frekvencija elektromotora) koji su se koristili tijekom prešanja pužnicom dubine navoja 5 mm. Udio ulja u sjemenkama maka je 40,20 %, a udio vode 5,65 %.

**Tablica 11** Utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenke maka na iskorištenje hladno prešanog ulja

<b>DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 5 mm</b>						
<b>Masa polazne sirovine (kg)</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Broj uzorka</b>	1	2	3	4	5	6
<b>Nastavak N (mm)</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
<b>Temperatura glave preše (°C)</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>100</b>
<b>Frekvencija elektromotora (Hz)</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>Vrijeme prešanja (min)</b>	2,19	2,46	2,39	1,59	3,55	2,41
<b>Volumen sirovog ulja (mL)</b>	210	220	225	220	230	230
<b>Temperatura sirovog ulja (°C)</b>	45	46	48,5	48	48	50
<b>Volumen finalnog ulja (mL)</b>	170	180	165	155	180	167
<b>Masa pogače (g)</b>	293,94	290,97	287,29	295,60	285,69	290,27
<b>Udio ulja u pogači (%)</b>	13,79	13,23	12,86	14,25	11,79	12,39
<b>Udio vode u pogači (%)</b>	8,74	8,54	8,50	8,17	8,59	8,23
<b>Stupanj djelovanja preše (%)</b>	76,02	77,21	77,97	75,26	80,05	78,97

U **Tablici 12** prikazano je šest uzoraka sjemenke maka, svaki po 0,5 kg, kod kojih su ispitivani različiti procesni parametri (veličina otvora za izlaz pogače tzv. nastavak, temperatura glave preše i frekvencija elektromotora) koji su se koristili tijekom prešanja pužnicom dubine navoja 10 mm.

**Tablica 12** Utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenke maka na iskorištenje hladno prešanog ulja

<b>DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 10 mm</b>						
<b>Masa polazne sirovine (kg)</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Broj uzorka</b>	7	8	9	10	11	12
<b>Nastavak N (mm)</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
<b>Temperatura glave preše (°C)</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>100</b>
<b>Frekvencija elektromotora (Hz)</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>Vrijeme prešanja (min)</b>	1,36	1,33	1,42	1,23	2,31	1,58
<b>Volumen sirovog ulja (mL)</b>	202	206	206	215	216	221
<b>Temperatura sirovog ulja (°C)</b>	43	44	45	48	48	52
<b>Volumen finalnog ulja (mL)</b>	153	156	160	152	175	172
<b>Masa pogače (g)</b>	314,30	314,06	302,30	311,67	297,45	302,05
<b>Udio ulja u pogači (%)</b>	18,71	18,00	15,64	16,12	13,62	12,59
<b>Udio vode u pogači (%)</b>	8,50	8,55	8,72	8,32	8,49	8,27
<b>Stupanj djelovanja preše (%)</b>	65,38	66,99	72,15	71,26	76,45	78,57

U **Tablici 13** prikazane su dobivene vrijednosti osnovnih parametara kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja i dane su maksimalne vrijednosti propisane Pravilnikom.

**Tablica 13** Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja

PARAMETRI KVALITETE MAKOVOG ULJA	REZULTATI	PRAVILNIK (MPŠVG, 2019)
Peroksidni broj (Pbr) (mmol O <sub>2</sub> /kg)	0	max. 7
Slobodne masne kiseline (SMK) (%)	0,28	max. 2
Netopljive nečistoće (NN) (%)	0,26	max. 0,05
Udio vlage (%)	0,081	max. 0,4

**Tablica 14** Utjecaj dodatka antioksidanasa (prirodni, sintetski) i sinergista na promjene održivosti hladno prešanog makovog ulja određenog primjenom testa oksidacije stabilnosti na 98 °C

OKSIDACIJSKA STABILNOST - TEST NA 98°C	Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)						
	0. SAT	1. SAT	2. SAT	3. SAT	4. SAT	5. SAT	6. SAT
Uzorak bez dodanog antioksidansa	0	0,73	1,19	1,97	2,93	3,98	<b>4,68</b>
Uzorak + 0,01 % tert-butilhidrokinon (TBHQ)		0,25	0,24	0,50	0,49	0,49	<b>0,49</b>
Uzorak + 0,15 % ekstrakt ružmarina (Oxy´Less® CS)		0	0,25	0,49	0,50	0,50	0,74
UZORAK + 0,01 % limunske kiseline i 0,15 % ekstrakt ružmarina (Oxy´Less® CS)		0	0,25	0,49	0,48	0,50	0,50
Uzorak + 0,15 % ekstrakt jabuke		0,48	0,97	1,96	2,99	3,49	3,87
Uzorak + 0,15 % mješavina tokoferola		0,97	1,85	2,36	2,93	4,35	4,48



## **5. RASPRAVA**

Na iskorištenje i kvalitetu ulja značajan utjecaj ima udio vode i ulja u sjemenkama maka. Standardnom metodom (ISO 665:1991) dobiven je udio vode u sjemenkama maka u iznosu od 5,65 %, a metodom po Soxhlet-u dobiven je udio ulja od 40,20 % u sjemenkama maka. Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog makovog ulja prikazani su u **Tablicama 11 i 12**.

Tijekom hladnog prešanja sjemenki maka, primjenom pužnice dubine navoja od 5 mm, ispitivanjem utjecaja različitih veličina otvora za izlaz pogače, temperature grijača glave preše i frekvencije elektromotora na volumen i temperaturu sirovog ulja, volumen finalnog ulja, masu pogače, udio ulja i vode u pogači te stupanj djelovanja preše dobiveni su rezultati prikazani u **Tablici 11**.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 10$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 210 mL sirovog ulja temperature 45 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 170 mL. Masa dobivene pogače iznosi 293,94 g. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 13,79 % zaostalog ulja i 8,74 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 76,02 %, dok je vrijeme prešanja 2,19 minuta.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 8$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 220 mL sirovog ulja temperature 46 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 180 mL. Masa dobivene pogače iznosi 290,97 g. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 13,23 % zaostalog ulja i 8,54 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 77,21 %, dok je vrijeme prešanja 2,46 minuta.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 225 mL sirovog ulja temperature 48,5 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 165 mL. Masa dobivene pogače iznosi

287, 29 g. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 12,86 % zaostalog ulja i 8,50 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 77,97 %, dok je vrijeme prešanja 2,39 minuta.

Kod ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (brzina pužnice) (20, 30, 40 Hz) na iskorištenje ulja dobiveni su sljedeći rezultati.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 40$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 220 mL sirovog ulja temperature 48 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 155 mL. Masa dobivene pogače iznosi 295,60 g. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 14,25 % zaostalog ulja i 8,17 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 75,26 %, dok je vrijeme prešanja 1,59 minuta.

Prešanjem sjemenki maka kod procesnih parametara  $F = 30$  Hz ( $T = 80$  °C,  $N = 6$  mm) dobiveno je 225 mL sirovog ulja, a nakon sedimentacije i vakuum filtracije 165 mL hladno prešanog makovog ulja, uz zaostatak ulja u pogači 12,86 %.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 20$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 230 mL sirovog ulja temperature 48 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 180 mL. Masa dobivene pogače iznosi 285,69 g. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 11,79 % zaostalog ulja i 8,59 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 80,05 %, dok je vrijeme prešanja 3,55 minuta.

Tijekom ispitivanja utjecaja temperature grijača glave preše (80 °C, 100 °C) kod parametara  $N = 6$  mm,  $F = 30$  Hz dobiveni su sljedeći rezultati.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 100$  °C, dobiveno je 230 mL sirovog ulja temperature 50 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 167 mL. Masa dobivene pogače iznosi 290,27 g. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 12,39 % zaostalog ulja i 8,23 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 78,97 %, dok je vrijeme prešanja 2,41 minuta.

Prešanjem sjemenki maka kod parametara, kod niže temperature glave preše  $T = 80$  °C dobiven je volumen sirovog ulja 225 mL i finalnog ulja 165 mL.

Tijekom hladnog prešanja sjemenki maka, primjenom pužnice dubine navoja od 10 mm, ispitivanjem utjecaja različitih veličina otvora za izlaz pogače, temperature grijača glave preše i frekvencije elektromotora na volumen i temperaturu sirovog ulja, volumen finalnog ulja, masu pogače, udio ulja i vode u pogači te stupanj djelovanja preše dobiveni su rezultati prikazani u **Tablici 12**.

Ispitivanjem utjecaja veličine nastavka za izlaz pogače ( $N = 6, 8, 10$  mm) dobiveni su sljedeći rezultati.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 10$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 202 mL sirovog ulja temperature 43 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 153 mL. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 18,71 % zaostalog ulja i 8,50 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 65,38 %, dok je vrijeme prešanja 1,36 minuta.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 8$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature zagrijavanja glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 206 mL sirovog ulja temperature 44 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 156 mL. Nakon mljevenja pogače i

ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 18,00% zaostalog ulja i 8,55% vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 66,99%, dok je vrijeme prešanja 1,33 minuta.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 206 mL sirovog ulja temperature 45 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 160 mL. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 15,64 % zaostalog ulja i 8,72 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 72,15 %, dok je vrijeme prešanja 1,42 minuta.

Kod ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (20, 30, 40 Hz) na iskorištenje makovog ulja dobiveni su rezultati koji ukazuju da se kod niže frekvencije elektromotora 20 Hz proizvela najveća količina sirovog ulja i hladno prešanog makovog ulja. Razlog tome je taj što se kod 20 Hz sirovina duže vrijeme nalazila u sustavu pod tlakom, te je dobiven veći volumen ulja. Također Kartika i sur. (2010) ističu da parametar  $F$  ima utjecaj na iskorištenje ulja, odnosno da se pri manjoj vrijednosti ovog parametra dobiva više ulja jer se stvaraju veći tlakovi te se iscjedi više ulja iz uljarice.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 40$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 215 mL sirovog ulja temperature 48 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 152 mL. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 16,12 % zaostalog ulja i 8,32 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 71,26 %, dok je vrijeme prešanja 1,23 minuta.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 20$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 80$  °C, dobiveno je 216 mL sirovog ulja temperature 48 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 175 mL. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 13,62 % zaostalog ulja i 8,49 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 76,45 %, dok je vrijeme prešanja 2,31 minuta.

Tijekom ispitivanja utjecaja temperature glave preše (80 °C, 100 °C) na iskorištenje makovog ulja dobiveni su rezultati.

Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 6$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 30$  Hz, i temperature grijača glave preše  $T = 100$  °C, dobiveno je 221 mL sirovog ulja temperature 52 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) u vremenu od 14 dana i vakuum filtracije, volumen proizvedenog hladno prešanog makovog ulja je iznosio 172 mL. Nakon mljevenja pogače i ispitivanja udjela zaostalog ulja u pogači te udjela vode dobiveno je: 12,59 % zaostalog ulja i 8,27 % vode. Stupanj djelovanja preše iznosi 78,57 %, dok je vrijeme prešanja 1,58 minuta. Vidljivo je da se prešanjem kod niže temperature glave preše (80 °C) proizvela manja količina sirovog i hladno prešanog ulja uz veći zaostatak ulja u pogači.

Upotrebom pužnica dubine navoja 5 mm i 10 mm, vidljivo je da se primjenom nastavka manjeg promjera postiže veći procesni tlak tijekom prešanja sjemenki maka, a rezultat toga je veće iskorištenje ulja i manji udio zaostalog ulja u pogači. Rac (1964) ističe da debljina pogače utječe na radni tlak u preši, tj. što je veličina otvora na glavi preše manja to je radni tlak veći. Također, analizom rezultata vidljivo je da se upotrebom nastavka većeg promjera stupanj djelovanje preše smanjuje.

Porastom temperature zagrijavanja glave preše i smanjenjem nastavka povećava se volumen i temperatura sirovog ulja. Porastom temperature zagrijavanjem glave preše povećava se procesni tlak što rezultira boljim cijedenjem ulja tijekom prešanja te se snižava viskoznost ulja što dovodi do većeg iskorištenja ulja tijekom prešanja. Također, Martinez i sur. (2013) ukazuju da temperatura prešanja značajno utječe na iskorištenje ulja.

Povećanjem frekvencije elektromotora na 40 Hz smanjuje se volumen sirovog i finalnog hladno prešanog makovog ulja. Također, porastom frekvencije elektromotora, odnosno brzine pužnice, smanjuje se stupanj djelovanja preše što rezultira većim udjelom zaostalog ulja u pogači. Pri manjim brzinama pužnice 20 Hz, masa sirovine se vremenski duže zadržava u pužnici pod tlakom što omogućuje efikasnije cijedenje ulja, odnosno bolje iskorištenje ulja.

Prema dobivenim rezultatima iz **Tablica 11 i 12** upotrebom pužnice dubine navoja 5 mm dobije se više sirovog i finalnog ulja, manja je masa i udio ulja pogače te je bolji stupanj djelovanja preše, ali je zato lošije vrijeme prešanja, tj. prešanje sjemenki maka traje duže. Podjednaka je temperatura sirovog ulja (+/- 2 °C) i udio vode u pogači.

Usporedbom korištenja pužnice dubine navoja 5 mm i 10 mm možemo reći da upotrebom pužnice 5 mm dobijemo bolje rezultate, tj. bolje iskorištenje ulja i efikasnost prešanja.

U **Tablici 13** prikazani su osnovni parametri kvalitete hladno prešanog makovog ulja koji su određeni standardnim metodama. Prema rezultatima ispitivanja, vrijednost peroksidnog broja (Pbr) iznosi 0 mmol O<sub>2</sub>/kg, udio slobodnih masnih kiselina (SMK) je 0,28 %, udio netopljivih nečistoća (NN) je 0,26 %, a udio vlage iznosi 0,081 %. Prema pravilniku o jestivim uljima i mastima (MPŠVG, 2019) hladno prešano makovo ulje nalazi se u granicama dozvoljenih vrijednosti. Udio netopljivih nečistoća ne odgovara Pravilniku prema kojem maksimalna vrijednost iznosi 0,05 %, dok je dobivena vrijednost u makovom ulju 0,26 %. Postupcima taloženja, filtriranja i centrifugiranja može se smanjiti udio netopljivih nečistoća, prema tome može se zaključiti da je hladno prešano makovo ulje dobre kvalitete. U svom istraživanju Moslavac i sur. (2016.) su utvrdili da hladno prešano makovo ulje premašuje maksimalno dozvoljenu vrijednost udjela slobodnih masnih kiselina (SMK) koji je iznosio 6,87 % što je puno veći iznos u odnosu na gore navedeno hladno prešano makovo ulje. Vjerojatni razlog toga je nepravilno skladištenje sirovine koji je doveo do hidrolitičke razgradnje kao vrste kvarenja ulja što rezultira porastom kiselosti ulja.

U **Tablici 14** prikazani su rezultati ispitivanja održivosti hladno prešanog makovog ulja, sa i bez dodanih antioksidansa i sinergista, primjenom testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C. Dobiveni rezultati su određeni mjerenjem vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) svakih sat vremena, kroz ukupno šest sati, odnosno do granice Pbr (5 mmol O<sub>2</sub>/kg).

Rezultati uzorka bez dodanog antioksidansa, odnosno kontrolni uzorak čistog makovog ulja pokazuje da se tijekom testa postepeno povećava vrijednost peroksidnog broja (Pbr) sa 0 mmol O<sub>2</sub>/kg na 4,68 mmol O<sub>2</sub>/kg. Slične vrijednosti su dobivene dodatkom prirodnog antioksidansa, mješavine tokoferola (0,15%), koji je prvi sat iznosio 0,97 mmol O<sub>2</sub>/kg, a šesti sat 4,48 mmol O<sub>2</sub>/kg.

Najbolju zaštitu od oksidacijskog kvarenja makovog ulja pokazao je sintetski antioksidans TBHQ (0,01 % tert-butilhidrokinon) gdje peroksidni broj nakon šest sati testa iznosi 0,49 mmol O<sub>2</sub>/kg. Slijede ga prirodni antioksidansi, 0,15 % ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® CS) i dodatak 0,01 % sinergista, odnosno limunske kiseline čiji peroksidni broj (Pbr) nakon šest sati iznosi 0,50 mmol O<sub>2</sub>/kg, te 0,15 % ekstrakt ružmarina (Oxy'Less® CS) čiji peroksidni broj (Pbr) nakon šest sati iznosi 0,74 mmol O<sub>2</sub>/kg. Možemo reći da od prirodnih antioksidansa, hladno prešano makovo ulje ima najbolju zaštitu od oksidacijskog kvarenja dodatkom 0,15 % ekstrakta ružmarina (Oxy'Less® CS) sa 0,01% limunske kiseline, a najslabije djelovanje ima dodatkom 0,15% mješavine tokoferola čiji peroksidni broj (Pbr) nakon šest sati iznosi 4,48 mmol O<sub>2</sub>/kg, te dodatak 0,15% ekstrakta jabuke čiji peroksidni broj (Pbr) nakon šest sati iznosi 3,87 mmol O<sub>2</sub>/kg .

Rezultati pokazuju da se dodatkom sinergista limunske kiseline uz ekstrakt ružmarina povećala otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju u odnosu na dodatak samog ekstrakta ružmarina.



## **6. ZAKLJUČCI**

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Veličina otvora glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje makovog ulja tijekom hladnog prešanja.
2. Primjenom nastavka manjeg promjera (6 mm) za izlaz pogače proizvedena je veća količina sirovog i finalnog hladno prešanog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači i veći stupanj djelovanja preše u odnosu na primjenu nastavka 10 mm i 8 mm.
3. Temperatura grijača glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje makovog ulja tijekom hladnog prešanja.
4. Porastom temperature glave preše tijekom prešanja sjemenki maka na 100 °C dobivena je veća količina sirovog i hladno prešanog ulja, niži udio zaostalog ulja u pogači te veći stupanj djelovanja preše.
5. Frekvencija elektromotora koja regulira brzinu pužnice utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenki maka.
6. Prešanjem sjemenki maka veće frekvencije elektromotora (40 Hz) dobije se manja količina finalnog makovog ulja uz porast udjela zaostalog ulja u pogači te je potrebno kraće vrijeme za proizvodnju hladno prešanog makovog ulja.
7. Prešanjem sjemenki maka manje frekvencije elektromotora (20 Hz) proizvedena je veća količina finalnog makovog ulja, zaostalog ulja u pogači ima manje te je potrebno duže vrijeme da se proizvede hladno prešano makovo ulje.
8. Dubina navoja pužnice koja se koristi u kontinuiranoj pužnoj preši utječe na iskorištenje makovog ulja tijekom hladnog prešanja.
9. Upotrebom pužnice manje dubine navoja (5 mm) dobije se veća količina sirovog i finalnog ulja, manja je masa i udio ulja u pogači te je bolji stupanj djelovanja preše, ali je zato duže vrijeme prešanja sjemenki maka.
10. Upotrebom pužnice veće dubine navoja (10 mm) dobije se manja količina sirovog i finalnog ulja, veća je masa i udio ulja u pogači te je slabiji stupanj djelovanja preše, ali je zato kraće vrijeme prešanja sjemenki maka.

11. Usporedbom osnovnih parametara kvalitete hladno prešanog makovog ulja s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (MPŠVG, 2019) utvrđeno je da je navedeno ulje dobre kvalitete uz nešto povišeni udio netopljivih nečistoća.
12. Primjenom testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C tijekom šest sati povećava se vrijednost peroksidnog broja iz sata u sat u svim uzorcima što ukazuje na porast oksidacijskog kvarenja ulja.
13. Upotrebom ispitivanih antioksidanasa povećava se stabilnost hladno prešanog makovog ulja.
14. Uzorak bez dodanog antioksidansa, čisto hladno prešano makovo ulje ima najlošiju oksidacijsku stabilnost kroz šest sati, što je očekivano.
15. Najbolju zaštitu od oksidacijskog kvarenja tj. najbolje antioksidacijsko djelovanje na hladno prešano makovo ulje postiže sintetski antioksidans TBHQ u udjelu od 0,01 %.
16. Od prirodnih antioksidanasa najbolje antioksidacijsko djelovanje na hladno prešano makovo ulje ima kombinacija 0,15 % ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less® CS) i 0,01 % limunske kiseline, te ekstrakt ružmarina u udjelu 0,15 % (tip Oxy'Less® CS) bez sinergista.
17. Najlošije antioksidacijsko djelovanje na hladno prešano makovo ulje od prirodnih antioksidanasa ima 0,15 % mješavina tokoferola i 0,15 % ekstrakta jabuke.

## **7. LITERATURA**

- Ancin Azpillicueta M.C, Martinez Ramirez M.T: *Grasas Aceites*, 42:22, 1991.
- Belitz HD, Grosch W, Schieberle P: *Food Chemistry*. Translation from the Fifth German Edition by M.M. Burghagen. Springer, Germany, 2004.
- Bockisch M: *Fats and oils handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Sarajevo, 2008.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi sad, 2005.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Generalić E: *Omega-3 masne kiseline*. Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. KTF – Split, 2018. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=omega-3+masne+kiseline> [02.09.2021.]
- FAOSTAT, Rome, 2020. <http://www.fao.org/> [09.09.2021.]
- Földesi D: *A mák (Papaver somniferum L.)*, Olaj Szappan Kozmetika, 46(3):93 – 97, 1997.
- Huang C.J, Lee H.J, Hau L.B: *Chung-Kuo Nung Yeh Hua Hsueh Hui Chih*, 175, 1990.
- ISO, International Standards Organisation: *Animal and vegetable fats and oils – Determination of peroxide value – Iodometric (visual) endpoint determination*. ISO 3960:2007.
- ISO, International Standards Organisation: *Animal and vegetable fats and oils – Determination of moisture and volatile matter content*. ISO 662:2016.
- ISO, International Standards Organisation: *Animal and vegetable fats and oils – Determination of acid value and acidity*. ISO 660:1996.
- ISO, International Standards Organisation: *Oilseeds – Determination of moisture and volatile matter content*. ISO 665:1991.
- Ivanov D: *Hemija hrane – Masne kiseline*, 2008.  
<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/masne-kiseline> [02.09.2021.]
- Jašić M: *Hemija hrane - Lipidi*. Tehnološki fakultet, Tuzla, 2009.  
<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/lipidi> [03.09.2021.]
- Karleskind A: *Oils and fats Manual*, Vol. 1, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

- Kartika, A, Pontalier, P.Y, Rigal, L: *Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step*. Ind. Crops Prod. 72, 297-304, 2010.
- Katalenić M: *Masti i ulja u prehrani*. Hrvatski časopis za javno zdravstvo, Vol 3(9), 2007.
- Kiss B: *A növényolaj-ipari és háztartás-vegyipari táblázatok*. Mezőgazdasági kiadó, Budapest, 1998.
- Lelas V: *Procesi pripreme hrane*. Golden marketing – Tehnička knjiga, Zagreb, 2008.
- Lukić S, Marić Zerdun I, Varga M, Maričević D, Krmpotić-Gržančić S: *Udžbenik kemije s dodatnim digitalnim sadržajima u osmom razredu osnovne škole*. Školska knjiga, 2020. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7b5e1fe5-86e2-4142-af6c-5197c4a08148/kemija-8/m04/j04/index.html> [25.08.2021.]
- Mandić M: *Znanost o prehrani*. Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2003.
- Martinez, M, Penci C, Marin A, Ribotta, P: *Screw press extraction of almond: Oil recovery and oxidative stability*. J. Food Eng. 72, 40-45, 2013.
- Moslavac T, Jokić S, Aladić K, Galović M, Šubarić D: *Proizvodnja hladno prešanog makovog ulja. Hranom do zdravlja: Hranom do zdravlja: 9. međunarodni znanstveno-stručni skup: 132-143, 2016.*
- Moslavac T, Jokić S, Pozderović A, Pichler A, Škof B: *Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog bučinog ulja. Glasnik zaštite bilja 6:70-79, 2014.*
- Moslavac T; Jokić S, Šubarić D, Aladić K, Konjarević A: *Utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost masti jazavca. Meso XXII:46-55, 2020.*
- Moslavac T, Pozderović A, Pichler A, Perl Pirički A, Volmut K, Benčić Đ: *Komparativna studija oksidacije stabilnosti različitih biljaka s rancimat metodom i oven testom. Glasnik zaštite bilja 4:74-82, 2010.*
- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: *Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o provedbi izravne potpore poljoprivredi i IACS-ovim mjerama ruralnog razvoja za 2021*. Narodne novine 52/21, 2021a.
- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: *Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o uvjetima uzgoja konoplje, načinu prijave uzgoja maka i uvjetima posjedovanja opojnih droga u veterinarskoj medicini*. Narodne novine 57/16, 2016.

- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Narodne novine 11/19, 2019.
- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: *Pravilnik o provedbi izravne potpore poljoprivredi i IAKS mjera ruralnog razvoja za 2021. godinu*. Narodne novine 23/21, 2021b.
- MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: *Pravilnik o uvjetima za uzgoj konoplje, načinu registracije uzgoja maka i uvjetima posjedovanja opojnih droga u veterini*. Narodne novine 18/12, 2012.
- Oštrić - Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Pašić M: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom tert-butilhidrokinona i prirodnih antioksidansa. *Specijalistički rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- Rac M: *Ulja i masti*. Privredni pregled, Beograd, 1964.
- Schmeling D.M: *Estudo da atividade antioxidante, hipolipidemiante, hipoglicemiante e antiobesidade de extratos de casca de noz-peca*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. <https://oec.world/en/profile/hs92/poppy-seeds> [09.09.2021.]
- Simoes AJG, Hidalgo CA: *The Economic Complexity Observatory: An Analytical Tool for Understanding the Dynamics of Economic Development*. Workshops at the Twenty-Fifth AAAI Conference on Artificial Intelligence, 2011. <https://oec.world/en/profile/hs92/poppy-seeds> [10.09.2021.]
- Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu*. Znanje, Zagreb, 1972.
- Tyagi V.K, Vasishtha A.K: *Changes in the Characteristics and Composition of Oils During Deep-Fat Frying*. J Am Oil Chem Soc., 73:499-506, 1996.
- Vidyasagar K, Arya S.S, Premavalli K.S, Parihar D.B, Nath H: *J. Food Sci. Technol*, 11, 73, 1974.
- Vrtlarica – sadnja i uzgoj biljaka <https://www.vrtlarica.hr/sadnja-uzgoj-maka/> [10.09.2021.]
- Wagner K.H., B. Isnardy, I. Elmadfa: *Effects of seed damage on the oxidative stability of poppy seed oil*. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 105:219 – 224, 2003.
- Wanasundara P. K. J. P. D, Shahidi F: *Antioxidants - Science, Technology and Applications*, Ch. 11:24-25, Canada, 2005.
- Izvor slike:  
Web 1:  
<http://www.naturalmedicinalherbs.net/pictures/wendys/papaversomniferum=opium-poppy.jpg> [02.09.2021.]