

# Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog lješnjakovog ulja sorte Trabizone

---

Tuba, Elena

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:109:503834>

Rights / Prava: [Attribution-ShareAlike 3.0 Unported/Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 3.0](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-23**

REPOZITORIJ

PTF OS

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**

**Elena Tuba**

**PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG LJEŠNJAKOVOG  
ULJA SORTE *TRABIZONE***

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2023.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

### Diplomski sveučilišni studij prehrambenog inženjerstva

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija ulja i masti

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

**Mentor:** prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*

**Pomoć pri izradi:** *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

### Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog lješnjakovog ulja sorte *Trabizone*

*Elena Tuba*, 0113145579

**Sažetak:** Lješnjakovo ulje je zlatno-žute boje, jedinstvenog okusa i visoke hranjive vrijednosti. U ovom diplomskom radu proizvedeno je hladno prešano ulje lješnjaka sorte *Trabizone* upotrebom kontinuirane pužne preše. Cilj ovog rada bio je ispitati iskorištenje ulja pri različitim procesnim parametrima. Ispitan je utjecaj temperature glave preše, frekvencije elektromotora preše te veličina otvora za izlaz pogače. Rezultati su pokazali najbolje iskorištenje ulje pri sljedećim procesnim parametrima: promjer otvora preše 8 mm, frekvencija elektromotora 22 Hz te temperatura glave preše 110 °C. Određeni su i osnovni parametri kvalitete dobivenog hladno prešanog ulja koji su bili u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. Proveden je i Schaal Oven test kojim je ispitana oksidacijska stabilnost dobivenog ulja, odnosno utjecaj antioksidanasa na održivost ulja. Korišteni su antioksidansi: ekstrakt ružmarina, ekstrakt zelenog čaja, askorbinska i limunska kiselina, mješavina tokoferola te propil galat. Najbolje antioksidacijsko djelovanje imao je ekstrakt ružmarina, pogotovo u kombinaciji s limunskom i askorbinskom kiselinom (sinergisti). Sastav masnih kiselina u lješnjakovom ulju određivan je metodom plinske kromatografije s FID detektorom.

**Ključne riječi:** lješnjakovo ulje, hladno prešanje, antioksidansi, oksidacijska stabilnost

**Rad sadrži:** 51 stranica  
12 slika  
10 tablica  
0 priloga  
31 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

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

**Datum obrane:** 28. rujna 2023.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

### Graduate program of 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. VIII held on May 22, 2023.

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

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

### **Production and Stabilization of Cold-Pressed Hazelnut Oil of the Trabizone Variety**

*Elena Tuba*, 0113145579

**Summary:** Hazelnut oil has a golden-yellow colour, a unique taste and high nutritional value. In this thesis, cold-pressed hazelnut oil of the Trabizone variety was produced using a continuous screw press. The aim of this work was to examine the utilization of oil at different process parameters. The influence of the temperature of the press head, the frequency of the electric motor of the press and the size of the opening for the cake outlet were tested. The best results were obtained with following process parameters: diameter of the press opening (N) 8 mm, electric motor frequency 22 Hz and press head temperature 110 °C. The basic quality parameters of the obtained cold-pressed oil were also determined and they were in accordance with Pravilnik o jestivim uljima i mastima. The Schaal Oven test was conducted, which tested the oxidation stability of the obtained oil, i.e. the influence of antioxidants on the sustainability of the oil. Used antioxidants: rosemary extract, green tea extract, ascorbic and citric acid, mixture of tocopherols and propyl gallate. Rosemary extract had the best antioxidant activity, especially combined with citric and ascorbic acid (synergists). The composition of fatty acids in hazelnut oil was determined by gas chromatography with FID detector.

**Key words:** Hazelnut oil, cold press, antioxidants, oxidation stability

**Thesis contains:** 51 pages  
12 figures  
10 tables  
0 supplements  
31 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

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

**Defense date:** September 28, 2023

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

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. MASTI I ULJA</b> .....	<b>4</b>
2.1.1. Sastav masti i ulja .....	4
2.1.2. Podjela masti i ulja .....	6
<b>2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU ULJA</b> .....	<b>7</b>
2.2.1. Lješnjak .....	7
2.2.2. Obrada lješnjaka .....	9
<b>2.3. ULJE LJEŠNJAKA</b> .....	<b>10</b>
<b>2.4. HLADNO PREŠANJE</b> .....	<b>11</b>
<b>2.5. KVARENJE ULJA I MASTI</b> .....	<b>15</b>
2.5.1. Enzimatsko i mikrobiološko kvarenje .....	15
2.5.2. Kemijske reakcije .....	16
<b>2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA</b> .....	<b>18</b>
2.6.1. Antioksidansi .....	18
2.6.2. Sinergisti .....	20
<b>2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST</b> .....	<b>20</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1. ZADATAK</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2. MATERIJAL I METODE</b> .....	<b>23</b>
3.2.1. Materijali .....	23
3.2.2. Proizvodnja ulja primjenom pužne preše .....	24
3.2.3. Određivanje udjela ulja u lješnjaku i pogači metodom po Soxhletu .....	26
3.2.4. Metoda određivanja udjela vlage u lješnjaku i pogači .....	27
3.2.5. Određivanje parametara kvalitete lješnjakovog ulja .....	28
3.2.6. Schaal Oven test .....	32
3.2.7. Sastav masnih kiselina .....	33
<b>4. REZULTATI</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2. OSNOVNI PARAMETRI KVALITETE ULJA</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3. SCHAAL OVEN TEST</b> .....	<b>38</b>
<b>4.4. SASTAV MASNIH KISELINA</b> .....	<b>39</b>
<b>5. RASPRAVA</b> .....	<b>40</b>
<b>6. ZAKLJUČCI</b> .....	<b>46</b>
<b>7. LITERATURA</b> .....	<b>49</b>

## **1. UVOD**

Suvremeno društvo pridaje veliku važnost prehrani i zdravlju, odnosno konzumaciji neprerađene i prirodne hrane. U tu kategoriju spadaju i hladno prešana ulja (Król i sur., 2021). Lješnjak zbog visokog sadržaja ulja predstavlja pogodnu sirovinu za proizvodnju hladno prešanog ulja (Jakobović i sur., 2020). Sam lješnjak izvrstan je izvor nezasićenih masnih kiselina, minerala i vitamina, ali i fitosterola kojima se pripisuju mnoga ljekovita svojstva. Tako fitosteroli sudjeluju u sprječavanju kardiovaskularnih bolesti i tumora, oleinska masna kiselina snižuje krvni tlak, sudjeluje u prevenciji srčanog i moždanog udara, vitamin E kao antioksidans sudjeluje u borbi protiv slobodnih radikala i sl. (Web 1).

Hladno prešanje podrazumijeva mehaničku ekstrakciju ulja iz sirovine, bez primjene topline ili otapala, zbog čega tako dobivena ulja sadrže mnoge bioaktivne spojeve (Teh i Birch, 2013).

Ulje lješnjaka jestivo je visokokvalitetno ulje bogato hranjivim tvarima. Karakterizira ga jedinstven orašasti miris i široki raspon pozitivnih utjecaja na zdravlje (Sun i sur., 2022). Najzastupljenije masne kiseline u lješnjakovom ulju su: oleinska, linolenska, palmitinska i stearinska, a druge su prisutne u manjim količinama (Jakobović i sur., 2020).

Biljna ulja najčešće se kvare procesom oksidacije do koje dolazi na nezasićenim lancima masnih kiselina. Vrijeme tijekom kojeg se mogu čuvati od procesa autooksidacije naziva se oksidacijska stabilnost ili održivost biljnih ulja. Stoga je za određivanje roka trajanja ulja potrebno poznavati stabilnost ulja, a ona se određuje metodama poput Rancimat testa i OSI indeks, Schaal oven-test i dr. (Čorbo, 2008).

U ovom radu proizvedeno je hladno prešano lješnjakovo ulje pri čemu je ispitan utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja. Određeni su osnovni parametri kvalitete ulja te je proveden Schaal Oven test pri 63 °C kojim je ispitana oksidacijska stabilnost ulja sa i bez dodatka antioksidanasa. Određen je i sastav masnih kiselina u dobivenom ulju metodom plinske kromatografije s FID detektorom.

## **2. TEORIJSKI DIO**



## 2.1. MASTI I ULJA

### 2.1.1. Sastav masti i ulja

Prema pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) ulja biljnog podrijetla su proizvodi koji se dobivaju iz sjemenki ili plodova biljaka. Sastoje se od triglicerida (triacilglicerola) masnih kiselina, a mogu sadržavati i neznatne količine drugih lipida kao što su fosfolipidi, voskovi, neosapunjive tvari, mono- i digliceridi te slobodne masne kiseline.

Dakle, masti i ulja se sastoje od:

- triacilglicerola,
- masnih kiselina i
- negliceridnih komponenti.

Triacilgliceroli su esteri masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola. Ovisno o broju masnih kiselina vezanih na molekulu glicerola, razlikujemo monoacilglicerole, diacilglicerole i triacilglicerole. Masti sadrže oko 1 % monoacilglicerola, a diacilglicerola do 3 %. Trigliceridi nastaju kondenzacijom jedne molekule glicerola i tri molekule masnih kiselina, uz izdvajanje tri molekule vode.

Glavni gradivni element acilglicerola, kao i drugih vrsta lipida: fosfolipida, glikolipida, voskova i sl., predstavljaju masne kiseline. Masne kiseline građene su od ugljikovodika s karakterističnom kiselinsko-karboksilnom skupinom COOH, imaju paran broj C-atoma (4 - 26), a prema broju C-atoma dijele se na nižemolekularne i višemolekularne, odnosno na:

- masne kiseline kratkog lanca (do 8 C-atoma),
- masne kiseline srednjeg lanca (od 8 do 12 C-atoma) te
- masne kiseline dugačkog lanca (više od 12 C-atoma).

Prema stupnju zasićenosti razlikujemo:

- zasićene i
- nezasićene masne kiseline.

Zasićene masne kiseline nemaju dvostrukih veza, dok nezasićene masne kiseline mogu imati jednu dvostruku vezu (mononezasićene) ili dvije do najviše šest dvostrukih veza (polinezasićene). **Tablice 1 i 2** daju neke najčešće zasićene i nezasićene masne kiseline.

**Tablica 1** Zasićene masne kiseline (Web 2)

NAZIV	FORMULA
Maslačna (butanska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Laurinska (dodekanska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristinska (tetradekanska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitinska (heksadekanska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearinska (oktadekanska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Arahidonska (eikosanoidna kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$

**Tablica 2** Nezasićene masne kiseline (Web 3)

NAZIV	FORMULA
Oleinska (9-oktadekaenska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolna (9,12-oktadekadienska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CHCH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenska (9,12,15-oktadekatrienska kiselina)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CHCH}_2)_7\text{COOH}$

Prema prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze razlikujemo cis-oblik i trans-oblik. Trans-oblici znatno su stabilniji, a nastaju termičkim tretiranjem ulja pri rafinaciji. Dakle, nerafinirana biljna ulja ne bi smjela sadržavati trans-oblike niti u tragovima. Trans-masne kiseline imaju nepovoljan utjecaj na pojavu ateroskleroze i koronarnih bolesti.

Esencijalne masne kiseline su one koje organizam ne može sam sintetizirati nego se moraju unositi prirodnim uljima i mastima. Spadaju u grupu polinezasićenih masnih kiselina s 18, 20 i 22 C-atoma i sadrže dvije do šest dvostrukih veza. Vrijedan su izvor energije, gradivni su elementi fosfolipida, strukturnih elemenata membrana stanica, sastojci su lipoproteina krvne plazme i dr. Esencijalne masne kiseline su: linolna,  $\alpha$ -linolenska i arahidonska.

U masnoćama koje su na sobnoj temperaturi u tekućem stanju, odnosno u biljnim uljima i mastima nekih morskih sisavaca, dominiraju nezasićene masne kiseline, dok su zasićene masne kiseline dominantne u masnoćama životinjskog porijekla, kao i u nekim masnoćama biljnog porijekla (kokosova i palmina mast), a koje su na sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju. Reaktivnost masnih kiselina određena je brojem i položajem dvostrukih

veza pa su nezasićene masti manje stabilne i podložnije procesima razgradnje oksidacijom u odnosu na zasićene masti.

Negliceridne komponente zastupljene su u udjelu 1 – 3,5 % u biljnim uljima i životinjskim mastima. Negliceridni sastojci su: karoteni, liposolubilni vitamini A, D, E i K, steroli, fosfatidi, pigmenti, voskovi, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi i ketoni te tragovi metala. Neki od navedenih sastojaka su poželjni i potrebno ih je sačuvati prilikom prerade, dok je druge potrebno maksimalno ukloniti (Čorbo, 2008).

### **2.1.2. Podjela masti i ulja**

Ovisno o tehnološkom postupku kojim se proizvode, ulja se razvrstavaju u sljedeće kategorije:

- rafinirana ulja,
- hladno prešana ulja i
- djevičanska ulja (NN 11/19).

Rafinirana ulja su ulja koja prolaze postupak rafinacije, a koji uključuje degumiranje, neutralizaciju, bijeljenje, dezodorizaciju i vinterizaciju. Ne moraju se nužno provesti sve operacije procesa rafinacije što zavisi o sastavu i stanju samog ulja (Rondanelli i sur., 2023). Svrha provođenja rafinacije je uklanjanje nepoželjnih sastojaka koji smanjuju održivost i senzorska svojstva ulja. Takvi sastojci mogu bit svojstveni za to ulje i topljivi u vodi (fosfolipidi, steroli, proteini, pigmenti i dr.), mogu nastati tijekom skladištenja u sirovini kao produkti razgradnje (slobodne masne kiseline, peroksidi, aldehidi, ketoni i dr.) ili mogu dospjeti u ulje iz opreme tijekom prerade (tragovi metala, pesticidi, otapala, sapuni i dr.). No, rafinacijom se uklanjaju i neki visoko vrijedni sastojci iz sirovog ulja poput vitamina i antioksidanasa, karotena, sterola, lecitina i sl. čime se utječe i na smanjenje stabilnosti samog ulja (Moslavac, 2020).

Hladno prešana ulja dobivaju se iz odgovarajućih sirovina, samo mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, bez primjene topline. Tako dobiveno ulje može se podvrgnuti postupku čišćenja, tj. bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Djevičanska ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, samo mehaničkim postupcima, ali uz primjenu topline. Čišćenje, odnosno bistrenje ulja može se provesti pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (NN 11/19).

## 2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU ULJA

Za proizvodnju biljnih ulja i masti koriste se sirovine koje su sastavni dio sjemenki i plodova, ali i tkiva kopnenih i morskih životinja. Među njima, glavne sirovine za proizvodnju biljnih ulja su uljarice koje sadrže 15 – 70 % ulja. Da bi se neka sirovina koristila za dobivanje ulja, mora imati minimalan sadržaj ulja koji omogućava njihovo ekonomsko racionalno izdvajanje te biljka mora biti pogodna za masovnu proizvodnju (Čorbo, 2008).

### 2.2.1. Lješnjak

Drvo lješnjaka *Corylus avellana L.* – običan europski lješnjak iz porodice *Betulaceae* daje plodove s visokim sadržajem ulja (Čorbo, 2008). Drvo lješnjaka može narasti do 6 m visine, listopadna je biljka sa 6 - 12 cm dugim listovima koji su mekani i imaju dlačice na obje površine te nazubljene krajeve (Bottone i sur., 2019). Plod lijeske je orah koji u drvenastom usplođu ima jednu sjemenku (Vrtodušić i sur., 2022). Lješnjaci rastu u grozdovima od po 1 do 12, a svaki je zasebno uklopljen u čašicu zelenog lisnatog pokrova koji obuhvaća oko tri četvrtine ploda (**Slika 1**). Cvjetovi se pojavljuju prije lišća, u rano proljeće, jednodomi su, odnosno muški i ženski cvjetovi rastu na istoj biljci. Muški cvjetovi rastu u obliku resa i blijedožute su boje, a ženski cvjetovi su vrlo mali i sakriveni u pupoljcima te su crvene boje (Bottone i sur., 2019).

Osnovni kemijski sastav jezgre lješnjaka dan je u **Tablici 3**. Udio zasićenih masnih kiselina u lješnjaku iznosi 4,5 %, udio mononezasićenih masnih kiselina je 45,7 %, a udio polinezasićenih masnih kiselina iznosi 7,9 % (Ros, 2010).

**Tablica 3** Osnovni kemijski sastav jezgre lješnjaka (Wetherilt i Pala)

Komponenta	Srednja vrijednost (%)	Interval variranja
Voda	4,8	3,8 – 5,7
Proteini	14,1	11,6 – 15,7
Ulje	61,5	53,7 – 66,3
Bezdušične ekstr. tvari	17,6	13,9 – 18,6
Pepel	2,0	1,7 – 2,4



**Slika 1** Plod lijeske (Web 4)

Konzumacija lješnjaka doprinosi boljem profilu lipida u krvi, a uz snižavanje lipoproteina, može imati i antiaterogeno djelovanje, tj. sprječavati nakupljanje masnih naslaga te tako poboljšati funkciju endotela (Sun i sur., 2022). Dakle, lješnjak predstavlja nutritivno bogatu namirnicu zbog visokog sadržaja masnih kiselina (pogotovo nezasićenih), proteina, aminokiselina, minerala, vitamina (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, niacina i  $\alpha$ -tokoferola) (Vrtodušić i sur., 2022), ali i L-arginina koji služi kao supstrat za proizvodnju dušikovog oksida te tako doprinosi održavanju zdravih razina krvnog tlaka (Rondanelli i sur., 2023). Zablježeni su još mnogi pozitivni utjecaji na ljudsko zdravlje (Vrtodušić i sur., 2022).

Prema nekim autorima, od ukupne količine proizvedenih jezgri lješnjaka 80 % se koristi u proizvodnji čokolade, 15 % u slastičarstvu, proizvodnji biskvita i kolača, a ostalih 5 % se konzumira bez ikakve prerade (stolna potrošnja). Odnosno oko 90 % proizvedenog lješnjaka namijenjeno je preradi, dok samo oko 10 % otpada na stolnu potrošnju (Vrtodušić i sur., 2022).

Lijeska je porijeklom iz Azije i Europe (Bottone i sur., 2019), a Turska je vodeći svjetski proizvođač lješnjaka (Vrtodušić i sur., 2022) sa oko 60 – 70 % svjetske proizvodnje (Jakobović i sur., 2020). Slijede ju Italija, Azerbajdžan, SAD, Čile i dr. Na jugoistoku Europe najviše se proizvodi u Srbiji, zatim u Hrvatskoj, Bugarskoj, Sloveniji i Rumunjskoj. Kontinentalni dijelovi Hrvatske, posebno obronci Papuka, Krndije i Bilogore te Osječko-baranjska županija, glavni su proizvođači lješnjaka u Hrvatskoj. Dakle, zbog brojnih nutritivnih i hranjivih vrijednosti te s time povezanim blagotvornim učincima na zdravlje ljudi, kao i njihov ekonomski potencijal, proizvodnja bilježi porast posljednjih godina (Vrtodušić i sur., 2022).

### 2.2.2. Obrada lješnjaka

Lješnjaci, kao i drugi orašasti plodovi, zbog visokog sadržaja lipida i vode (tijekom berbe), podložni su kvarenju što uzrokuje velike gubitke tijekom skladištenja. Da bi se to spriječilo, potrebna je pravilna provedba berbe, obrada nakon berbe (osobito sušenje) i skladištenje samog ploda. Berba plodova posebno je osjetljiva operacija jer je rizik od kontaminacije plodova tada najveći. Isto tako, važno je i pravilno određivanje vremena berbe zbog održanja visoke kakvoće plodova. Ovisno o namjeni, mogu se brati dok još nisu skroz zreli kada se koriste svježi ili u vrijeme fiziološke zrelosti kada se čuvaju i dalje prerađuju. Fiziološka zrelost lješnjaka prepoznaje se po tome da li klepeću unutar lupine što je znak da je jezgra odvojena od hiluma lupine. Isto tako, zreli lješnjak prepoznaje se po žuto-smeđoj boji te po tome da lako ispada iz ovoja. Kao i većina plodova lupinastih voćnih vrsta, bere se tako da ih se strese sa stabala (ili prirodno padnu) te se mehnički skupljaju pomoću strojeva s površine tla, a moguća je i ručna berba. Nakon berbe plodove je potrebno očistiti, klasirati te što prije osušiti. Sušenje se provodi u svrhu inhibicije enzima kako bi se povećala stabilnost plodova, odnosno spriječilo propadanje tijekom skladištenja. Različiti su načini sušenja, ali najčešće se upotrebljava sušenje u velikim sušarama s prisilnom cirkulacijom zraka. Tako osušeni lješnjak može se skladištiti. Jedan od glavnih ciljeva skladištenja je spriječiti, odnosno usporiti njihovu oksidaciju kojoj su podložni zbog visokog udjela nezasićenih masnih kiselina. Vlažnost zraka i temperatura glavni su parametri tijekom skladištenja. Prema nekim autorima relativna vlažnost zraka ne smije prelaziti 70 %, a preporučena temperatura za čuvanje lješnjaka kreće se od 0 °C do 5 °C pa čak i 10 °C. Ipak, lješnjaci se uglavnom čuvaju na sobnoj temperaturi zbog visokih troškova energije za hlađenje. Uočeno je da lupina lješnjaka pruža zaštitu protiv oksidacije lipida, uz uvjet skladištenja na niskim temperaturama. Zbog toga se preporuča uklanjanje lupine tek neposredno prije komercijalne upotrebe. Također je bitno zaštititi lješnjak od svjetlosti koja može dovesti do fotooksidacijske užeglosti. Stoga, najpogodniji za skladištenje lješnjaka smatraju se čelični ili betonski silosi, odnosno skladišta klasičnog tipa. U skladištima se lješnjak ambalažira u mrežaste, jutene ili polietilenske vreće, a mogu biti i širom rasuti. Kada se lješnjak komercijalizira ili namjerava koristiti kao jezgra potrebno je ukloniti lupinu. Samom uklanjanju lupine prethodi kalibracija, a lupina se odvaja na strojevima koji drobe lupinu na rotirajućim pločama sa specijaliziranim nazubljenjima između kojih prolazi lješnjak. Lupina se od jezgre odvaja u pneumatskom rotacionom uređaju za čišćenje, a razdvajanje je bazirano na razlici u specifičnoj težini lupine i jezgre gdje lupina ima manju

specifičnu težinu i odnosi ju struja zraka. Na kraju se provede i ručno odvajanje neobrađenog lješnjaka, većih komada lupine, pljesnive i oštećene jezgre i sl. Završni korak predstavlja ambalažiranje jezgre lješnjaka u vreće ili manju ambalažu (Vrtodušić i sur., 2022).

### 2.3. ULJE LJEŠNJAKA

Upotreba lješnjaka značajna je zbog okusa i teksture koju daju raznim proizvodima (Vrtodušić i sur., 2022), a pogodni su i za proizvodnju jestivih ulja zbog visokog sadržaja masnoće koju sadrže u sebi (52 – 78 %) (Jakobović i sur., 2020).

Ulje lješnjaka karakterizira zlatnožuta boja, vrlo ugodan miris i „slatkasti“ okus (Karleskind, 1996, Vaughan, 1977). Ovo ulje je “oleinskog” tipa po sastavu masnih kiselina, a sadrži oko 75 % mononezasićenih te 8 – 9 % zasićenih masnih kiselina. Sastav masnih kiselina dan je u **Tablici 4**, a trigliceridni sastav je sljedeći: OLL (2 – 9 %), OOL (14 – 27 %), OOO (40 – 60 %), POO (5 – 13 %) i SOO (2 – 6 %) (Karleskind, 1996).

**Tablica 4** Sastav masnih kiselina u ulju lješnjaka (%) (Dimić, 2005)

Masna kiselina	Wertherilt i Pala, u tisku	Karleskind, 1996	Propisi tehničke komisije, 1988	Zlatanov i Antova, 1998	Sun i ostali, 2022
Palmitinska C <sub>16:0</sub>	5,9 - 7,4	5 - 9	4,5 - 7,5	8,6	4,1 - 6,8
Stearinska C <sub>18:0</sub>	2,1 - 3,6	1 - 4	1,8 - 3,2	1,8	1,6 - 3,7
Oleinska C <sub>18:1</sub>	72,3 - 80	66 - 83	77 - 84	83,2	73,6 - 82,6
Linolna C <sub>18:2</sub>	9,8 - 17,7	8 - 25	6 - 14	1,5	9,8 - 16,6

Istraživanja su pokazala da sadržaj masnih kiselina u ulju ovisi o sorti korištenoj za proizvodnju, proizvodnim područjima ili metodama proizvodnje, ali sastav masnih kiselina je uglavnom nepromijenjen (Sun i sur., 2022). Takvo istraživanje proveli su Benitez-Sánchez i sur. (2003) koji su analizirali ulja dobivena iz lješnjaka uzgojenog u Turskoj, Italiji, Francuskoj i Španjolskoj. Rezultati njihovog istraživanja pokazali su različite lipidne profile ulja u ovisnosti od geografskog podrijetla sirovine od koje su dobivena. Također, lipidni profil ulja lješnjaka vrlo je sličan lipidnom profilu maslinovog ulja pa dolazi do slučajeva patvorenja maslinovog ulja lješnjakovim. Ova dva ulja razlikuju se po trigliceridima na temelju kojih se mogu odrediti patvorenja (Rondanelli i sur., 2023).

Osim korisnih masnih kiselina, ulje lješnjaka sadrži i druge biološki aktivne sastojke, kao i antioksidativne tvari. Tako, npr. ulje lješnjaka sadrži  $\alpha$ -tokoferol i  $\beta$ -sitosterol u većim količinama. Ti spojevi odgovorni su za antioksidativna svojstva, svojstva usporavanja starenja, poboljšanja imuniteta, sprečavanja ateroskleroze te ubrzanje razgranje i metabolizma kolesterola (Sun i sur., 2022). Ulje sadrži i vitamin A, vitamine B kompleksa, dobar je izvor selena koji sprječava starenje stanica te kalcija koji jača kosti, kosu i nokte. Fitosteroli smanjuju rizik od kardiovaskularnih bolesti, a omega-3 masne kiseline pomažu smanjenje kolesterola u krvi. Dakle, ulje lješnjaka osim što je vrlo hranjivo preporuča se i zbog toga što potiče regeneraciju tkiva i cirkulaciju te se smatra vrlo dobrim izvorom antioksidanasa (Rondanelli i sur., 2023).

Može se koristiti kao rafinirano ulje kao što se koristi u zemljama koje proizvode velike količine lješnjaka ili se može koristiti kao jestivo nerafinirano začinsko ulje kako se koristi u zemljama koje uvoze lješnjak (Karleskind, 1996, Vaughan, 1977). Koristi se u prehrani (Jakobović i sur., 2020) za salate, kolače, torte, kekse i slično, ali i u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji u kremama za suhu i osjetljivu kožu zbog hranjivih i protuupalnih svojstava (Rondanelli i sur., 2023).

#### **2.4. HLADNO PREŠANJE**

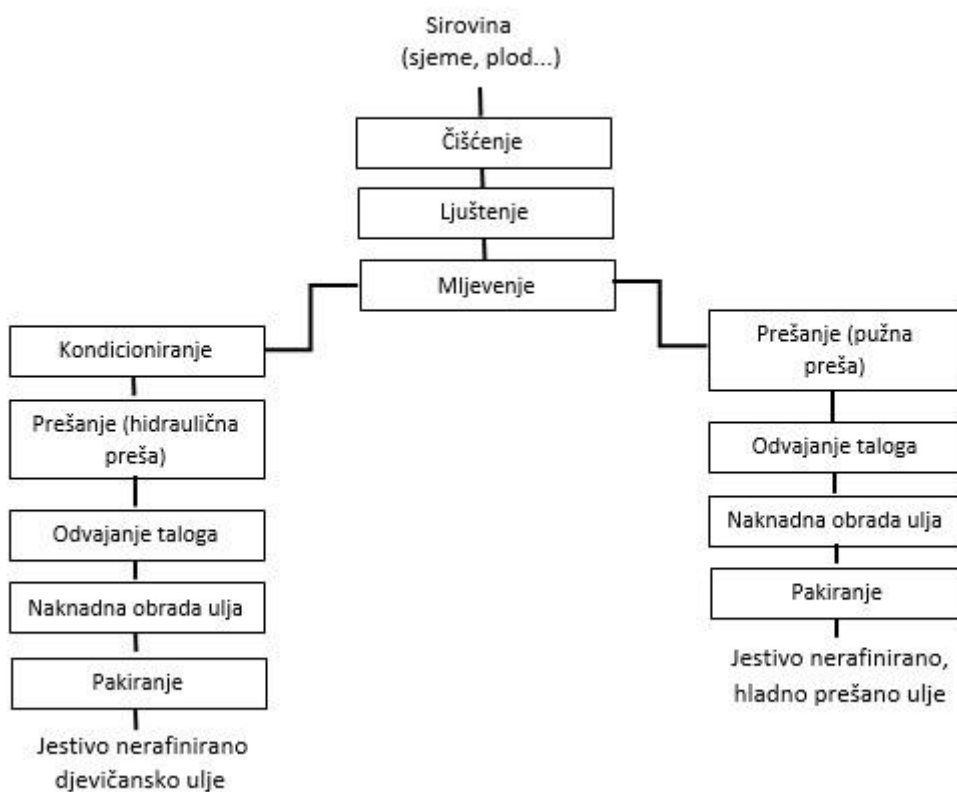
Postoje različite metode izdvajanja ulja iz sjemenki, odnosno biljnih plodova pa se tako biljno ulje može dobiti ekstrakcijom organskim otapalom, superkritičnim ugljikovim dioksidom (CO<sub>2</sub>), prešanjem pužnom ili hidrauličnom prešom (Čorbo, 2008). Način ekstrakcije ulja utječe na sadržaj i sastav spojeva koji imaju funkcionalna svojstva i doprinose oksidacijskoj stabilnosti ulja (Lužaić, 2021). Suvremeno društvo pridaje veliku pozornost prehrani i zdravlju, odnosno konzumaciji neprerađene i prirodne hrane (Król, i sur., 2021) pa tako tehnologija hladnog prešanja postaje poželjna alternativa „kemijskoj“ ekstrakciji ulja (Lužaić, 2021).

Prešanje je jedna od najstarijih metoda za dobivanje ulja (Čorbo, 2008), jednostavna je, ekološki prihvatljiva (Celenk i sur., 2018), ne koristi otrovna otapala i ne stvara otpadne vode (Lužaić, 2021) te zahtjeva upotrebu manje energije u odnosu na ostale metode. Ipak, prinos ulja je manji (Celenk i sur., 2018). Hladno prešana ulja imaju i kraći rok trajanja u odnosu na rafinirana zbog visokog sadržaja polinezasićenih masnih kiselina i prooksidativnih tvari (Lužaić, 2021).



Metoda prešanja podrazumijeva mehaničko izdvajanje ulja primjenom visokih tlakova (Moslavac, 2020) te isključuje primjenu topline i bilo kakvih otapala (Celenk i sur., 2017). Ulje se može dobiti bez prethodne obrade sjemena, hladnim postupkom ili postupkom u kojem se sjeme termički obrađuje, tj. kondicionira prije prešanja. Hladno prešanje podrazumijeva ekstrakciju ulja mehaničkim prešanjem sjemena gdje se ulje istiskuje mehaničkim pužnim prešama. Prešanje se provodi u jednoj ili dvije faze gdje se kod prešanja u dvije faze uljna pogača dobivena u prvom prešanju preša još jednom. Takvo dvofazno prešanje koristi se kada se želi postići najveći mogući prinos neke uljarice ili kada se želi ispitati učinak preše. Druga faza prešanja je obično energetski nepovoljna s obzirom na količinu dobivenog ulja pa se jednofazno prešanje češće primjenjuje. Razlikujemo dvije vrste preša za prešanje: hidrauličke i pužne. Hidrauličke preše su šaržne jer se prešanje prekida, a pužne preše su kontinuirane jer se prešanje ne mora prekidati. Danas se za dobivanje hladno prešanog ulja najčešće koriste pužne preše. Na **Slici 2** prikazana je blok shema proizvodnje nerafiniranih jestivih ulja, odnosno hladno prešanog i djevičanskog ulja.

Pužna preša sastoji se od dva dijela: elektromotora i uređaja za prešanje (**Slika 3**). Elektromotor je pogonski uređaj koji ima reduktor za smanjenje broja okretaja pužnice. Elektromotor može biti opremljen i frekvencijskim pretvaračem koji regulira broj okretaja elektromotora, a time i broj okretaja pužnice. Uređaj za prešanje čine lijevak za punjenje, kompresijska komora, pužnica, kompresijska glava i mlaznice. Sirovina koja se preša ulazi u kompresijsku komoru kroz lijevak. U kompresijskoj komori rotirajuća pužnica gura materijal prema kompresijskoj glavi, dolazi do smanjenja zračnosti između pužnice i kućišta, odnosno postupnog komprimiranja sirovine. Postepenim povećanjem tlaka gnječi se sirovina i iz nje oslobađa ulje koje istječe izvan preše kroz otvore postavljene na samom kraju kućišta, a kruti ostatak – uljna pogača nastavlja svoje kretanje u smjeru pužnice te kroz mlaznicu napušta prešu. Moguća je i nadogradnja preše grijačem kompresijske glave koje se preporuča za prešanje mekanih materijala poput oraha i lješnjaka te za sjemenke koje nemaju ljusku. Grijač se može koristiti i za brže zagrijavanje kompresijske glave na radnu temperaturu (Poje, 2021).



**Slika 2** Blok shema tehnološkog procesa proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja (Lužaić, 2021)



**Slika 3** Pužna preša

Tako dobiveno sirovo ulje sadrži sitnije ili krupnije dijelove sjemena ili plodova (jezgra, ljuska), kao i „masnu prašinu“, vodu i sluzave materijale koji narušavaju senzorska svojstva ulja. Uklanjanje tih nečistoća postiže se filtracijom, taloženjem ili centrifugiranjem (Lužaić, 2021).

Pužnice mogu biti različite izvedbe koje su prilagođene različitim vrstama sirovina pa se tako za prešanje tvrdih materijala koriste pužnice s plićim profilom, a za mekše materijale upotrebljavaju se pužnice dubljeg profila. Postoje i univerzalne pužnice koje se koriste za sve vrste materijala.

Kod hladnog prešanja od velike važnosti je temperatura sirovog ulja koje izlazi. Zbog trenja koje nastaje između samog materijala, između materijala i pužnice, materijala i kompresijske komore te materijala i kompresijske glave nastaje toplina. Toplina se akumulira kod kompresijske glave pa je to najtopliji dio preše. Potrebno je održavati što nižu temperaturu tijekom hladnog prešanja za dobivanje što kvalitetnijeg ulja. Prema nekim definicijama temperatura hladno prešanog ulja ne smije prelaziti 50 °C, iako važeći Pravilnik o jestivim uljima i mastima ne definira temperaturu kod hladnog prešanja.

Brojem okretaja pužnice, veličinom mlaznice i udaljenošću kompresijske glave od vijka određuju se glavni radni parametri preše koji utječu na rad preše, prinos ulja, radnu temperaturu i sl. (Poje, 2021).

Hladno prešana ulja imaju specifična senzorska svojstva, odnosno karakterističnu aromu, miris i okus na izvornu sirovinu (Vujasinović i sur., 2017). U ulju su zadržani bioaktivni spojevi poput esencijalnih masnih kiselina, fenola, flavonoida, tokoferola, tokotrienola, fitosterola i sl. (Moslavac i sur., 2023). Tokoferoli djeluju kao snažni antioksidansi, fenoli i flavonoidi imaju antimikrobna, protuupalna, antiaterogena, antioksidativna svojstva te mnoga druga (Teh i Birch, 2013). Dakle, hladno prešana ulja osim velike prehranbene vrijednosti, imaju značajna kemijska svojstva te mnoge zdravstvene benefite (Celenk i sur., 2018). Sve više se upotrebljavaju i u kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima (Król i sur., 2021).

Kao nusprodukt hladnog prešanja nastaje pogača u kojoj zaostaje određena količina ulja, proteini, minerali, vlakna i ostali sastojci (Moslavac i sur., 2023). Kada su Laskoš i sur. (2021) ispitali pogače dobivne iz nekoliko različitih uljarica i orašastih plodova, pogača lješnjaka imala je najveći udio ukupnih tokoferola, a dominantan je bio  $\alpha$ -tokoferol. Pogača se

upotrebljava u razne svrhe, kao hrana za životinje ili se prerađuje u brašno koje se koristi u prehrani ljudi (Poje, 2021).

## 2.5. KVARENJE ULJA I MASTI

Masnoće imaju ograničeno vrijeme trajanja, bilo da su sastavni dio neke sirovine ili prehrambenog proizvoda. Na njihovo kvarenje utječe vrsta sirovine, kemijski sastav, uvjeti prerade i skladištenja, a organoleptičke promjene i promjena hranjive vrijednosti ulja ili masti glavne su posljedice kvarenja. Kvarenjem se mijenja i gubi dio biološki aktivnih tvari poput esencijalnih masnih kiselina, vitamina, provitamina i sl., a nastaju i razgradni produkti koji uzrokuju neugodan miris i okus masnoća. Masnoće koje su podlegle kvarenju, štetne su za zdravlje te se kao takve ne upotrebljavaju u prehrani (Čorbo, 2008).

Ovisno o uzročnicima, razlikujemo dvije vrste kvarenja:

1. Enzimatski i mikrobiološki procesi
  - hidrolitička razgradnja i
  - beta-ketooksidacija.
2. Kemijske reakcije
  - autooksidacija,
  - termooksidacijske promjene i
  - reverzija.

### 2.5.1. Enzimatsko i mikrobiološko kvarenje

Enzimatsko i mikrobiološko kvarenje moguće je jedino uz prisutnost enzima ili mikroorganizama u povoljnoj sredini, odnosno uz odgovarajuće uvjete – sadržaj vode, određeni pH sredine i sl.

#### HIDROLITIČKA RAZGRADNJA

Hidrolitička razgradnja je zapravo reakcija hidrolize triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima uz prisutnost vode. Kod ove reakcije dolazi do razgradnje esterske veze i oslobađanja jedne, dvije ili tri molekule masnih kiselina. Kao posljedica razgradnje, dolazi do povećanja slobodnih masnih kiselina u ulju, odnosno kiselosti ulja ili masti, a istovremeno mogu nastati monogliceridi, digliceridi i glicerol (Moslavac, 2020). 45 °C optimalna je temperatura za

aktivnost lipolitičkih enzima (lipaze), dok se na temperaturi višoj od 55 °C proces ubrzava. Na temperaturi iznad 80 °C i ispod -20 °C enzim je inaktiviran.

Ovaj proces kvarenja pojavljuje se u samom masnom tkivu nakon klanja te se nastavlja tijekom njegova skladištenja. Javlja se u uljima i mastima u samoj sirovini, maslacu, margarinu, životinjskom masnom tkivu i sličnim mesnim i mliječnim proizvodima koji imaju veći udio vode. Produkti hidrolitičkog kvarenja su ketoni koji uzrokuju neugodan, stran, kiseo te sapunski okus i miris masnoća. Slobodne masne kiseline iz ulja uklanjaju se procesom rafinacije.

### **BETA-KETO OKSIDACIJA**

Uzročnici beta-ketooksidacije su mikroorganizmi, odnosno gljivice *Aspergillus* i *Penicillium* te bakterije *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Ova vrsta kvarenja karakteristična je za masti koje u svom sastavu imaju masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca (Čorbo, 2008). Ovdje mikroorganizmi uz prisutnost kisika iz zraka napadaju zasićene masne kiseline, odnosno metilensku skupinu u beta položaju prema karboksilnoj skupini. Primarni produkt je beta-keto kiselina, a sekundarni je metil-ke-ton ili dvije masne kiseline ukoliko je prisutna voda.

Rezultat ove vrste kvarenja je vrlo neugodan miris i okus poznat kao „miris užglosti“, a neke vrste mikroorganizama uzrokuju stvaranje žutog, crvenog i plavozelenog pigmenta koji mijenjaju boju mastima. Sprječavanje razvoja mikroorganizama te time i beta-ketooksidacije postiže se pasterizacijom, sterilizacijom, podešavanjem pH sredine ili dodatkom konzervanasa.

## **2.5.2. Kemijske reakcije**

### **AUTOOKSIDACIJA**

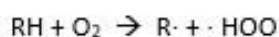
Autooksidacija masti je proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masnih kiselina, a uzrok je kisik iz zraka koji djeluje na nezasićene masne kiseline. Ovoj vrsti kvarenja podliježu sve vrste masti budući da sva ulja i masti sadrže nezasićene masne kiseline u većoj ili manjoj količini. Dakle, brzina reakcije uvjetovana je sastavom masti, uvjetima čuvanja, prisutnošću prooksidanasa i antioksidanasa. Reakciju ubrzavaju povišena temperatura, svjetlost i tragovi metala prisutni u ulju, odnosno prooksidansi, a usporavaju antioksidansi (Moslavac, 2020).

Autooksidacija je lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala koja se odvija u više faza. Inicijacija je prva faza kojom proces započinje, a gdje kisik iz zraka napada nezasićene masne

kiseline (RH) i daje slobodne radikale (R·). Slijedi druga faza, propagacija. Ovdje vezanjem O<sub>2</sub> na slobodne radikale masnih kiselina (R·), nastaju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO·). Primarni produkti oksidacije, hidroperoksidi, se pod utjecajem temperature dalje razgrađuju na slobodne radikale (RO·, ROO· i dr.) i ostale razgradne produkte oksidacije poput aldehida, ketona, masnih kiselina, oksid masnih kiselina, epoksida i dr. koji su zapravo sekundarni produkti oksidacije. Slobodni radikali su vrlo reaktivni te kao takvi napadaju nove lance masnih kiselina dajući nove hidroperoksidi i slobodne radikale. Lančana reakcija oksidacije nastavlja se sve dok slobodni radikali ne reagiraju međusobno, dajući inaktivne i stabilne polimere (ROOR, R-R). Zadnja faza kojom završava proces oksidacije naziva se terminacija. Oksidirana mast ima neugodan, užegli miris (Moslavac, 2020, Čorbo, 2008).

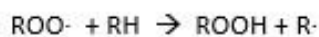
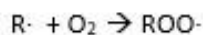
Tijek autooksidacije može se prikazati na sljedeći način:

Početak reakcije:



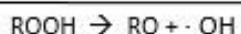
masna kiselina      slobodni radikali

Tijek reakcije:

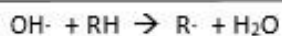


Stvaranje hidroperoksida

slobodni radikal    masna kiselina    hidroperoksid



hidroperoksid    slobodni radikal

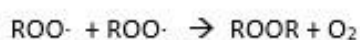
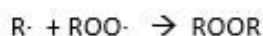
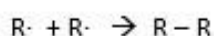


Razgradnja hidroperoksida



slobodni radikal    masna kiselina    slobodni radikal

Završetak reakcije:



Finalni produkti oksidacije

međusobne reakcije slobodnih radikala    polimeri

Oksidacijske promjene masti prate se velikim brojem metoda kojima se određuju produkti oksidacije. Niti jedna ne obuhvaća sve produkte razgradnje pa se primjenjuje više metoda za bolji uvid u stupanj oksidacije. Neke od metoda koje se primjenjuju odnose se na senzorska ispitivanja, određivanje peroksidnog i anisidinskog broja te specifične apsorbancije (R-vrijednost) (Čorbo, 2008).

#### **TERMOOKSIDACIJA**

Termooksidacija je vrsta kvarenja ulja ili masti do kojeg dolazi prilikom zagrijavanja ulja ili masti na temperaturama višim od 150 °C, odnosno prilikom prženja hrane. Stupanj promjena ovisi o vrsti masti te temperaturi i vremenu zagrijavanja. Dakle, u masti su već prisutni hidroperoksidi i njihovi razgradni produkti, tj. produkti oksidacije, uz koje nastaju i produkti termooksidacije poput cikličkih masnih kiselina, dimera i polimera triglicerida, oksipolimera i drugih spojeva. Produkti termooksidacije vrlo su nepoželjni stoga je bitno provoditi kontrolu kvalitete ulja tijekom prženja. Ukoliko se utvrde termooksidacijske promjene, ulje ili mast treba zamijeniti svježim. Ponekad su promjene vidljive pa tako dolazi do potamnjenja i porasta viskoziteta, a ponekad se moraju odrediti kemijskim ili fizikalnim metodama. Neke od tih metoda uključuju određivanje jodnog broja, kromatografske metode, određivanje indeksa refrakcije te ukupnih polimera. Termooksidacijske promjene mogu se usporiti dodatkom aditiva.

#### **REVERZIJA**

Reverzija je pojava karakteristična za sojino i repičino ulje, gdje se nakon kraćeg vremena čuvanja javlja neugodan miris. Miris podsjeća na sirovinu, ribu, a posebno je naglašen pri zagrijavanju ulja (Moslavac, 2020).

## **2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA**

### **2.6.1. Antioksidansi**

Antioksidansi su tvari koje inhibiraju, odnosno usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja (Moslavac i sur., 2010a). Djelovanje antioksidanasa može biti jače ili slabije, što ovisi o vrsti samog antioksidansa, u kojoj koncentraciji je dodan, vrsti masti i uvjeta čuvanja. U uljima i mastim dozvoljeno ih je dodavati u koncentraciji od 0,005 do 0,02 % (sintetski antioksidansi) čime se održivost povećava za 3 do 6 puta.

U biljna ulja nije potrebno dodavati antioksidanse jer već sadrže dovoljno prirodnih antioksidanasa pa da ne bi došlo do prooksidativnog djelovanja (Čorbo, 2008). U biljnim uljima, pogotovo hladno prešanima, prisutni su tokoferoli, fenoli i karoteni koji imaju antioksidativno djelovanje (Laskoš i sur., 2021). U životinjskim mastima nema prirodnih antioksidanasa pa im se moraju dodavati (Čorbo, 2008).

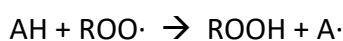
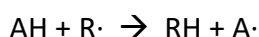
Razlikujemo prirodne i sintetske antioksidanse gdje su sintetski jeftiniji, a prirodni imaju snažnije djelovanje, efikasniji su i zdravstveno sigurniji (Moslavac i sur., 2010a). Od prirodnih antioksidanasa najpoznatiji su tokoferoli, antioksidansi dobiveni iz začina kao što je žalfija te ružmarin (Čorbo, 2008), ali i prirodne aminokiseline, dipeptidi, proteinski hidrolizati, fosfolipidi, anorganske soli, fenolni spojevi i sl. (Wijeratne i sur., 2006). Od sintetskih antioksidanasa najčešće se koriste butilhidroksianizol (BHA), butilhidroksitoluen (BHT), propilgalat (PG), butilgalat (BG) i dodecilgalat (DG), a dodaju se u koncentraciji od 0,01 do 0,02 % (Čorbo, 2008).

Antioksidansi koji se upotrebljavaju u prehrani moraju zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- dobro se otapaju u uljima i mastima,
- aktivno djeluju dodani u malim koncentracijama (0,001 – 0,02 %),
- ne uzrokuju stran okus, miris i boju ulja, ni nakon dužeg skladištenja ili zagrijavanja,
- antioksidacijsko djelovanje ne smije biti ograničeno samo na mast, već se mora prenjeti i na proizvod u kojem se mast nalazi,
- ne smiju biti preskupi, da ne povećavaju cijenu proizvoda te
- njihova identifikacija i određivanje u proizvodima mora biti jednostavno (Čorbo, 2008).

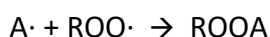
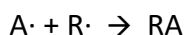
Mehanizam djelovanja antioksidanasa odvija se preko dvije reakcije:

1. Antioksidans (AH) daje vodik (H) koji se veže na slobodni radikal masne kiseline ili slobodni radikal peroksida (ROO·)



2. Slobodni radikal antioksidansa (A·) veže se na slobodni radikal masne kiseline (R·) ili slobodni radikal peroksida (ROO·)





Stoga, da bi neki spoj bio antioksidans, mora lako oslobađati vodik (H).

### 2.6.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali kada su dodani uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje do tri puta. Najčešće upotrebljavani sinergisti su: kiseline (limunska, askorbinska, vinska i octena) i lecitin. Dodaju se u udjelu 0,005 do 0,02 % (Čorbo, 2008), a djeluju na tri načina:

1. Vežanjem tragova metala inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje,
2. Doniraju vodikov atom (H) slobodnom radikalu antioksidansa ( $A\cdot$ ) te ga tako regeneriraju čime se produžuje vrijeme njegovog djelovanja,
3. Vežu se na radikal antioksidansa i sprječavaju njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Moslavac, 2020).

## 2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST

Oksidacijska stabilnost ili održivost biljnih ulja predstavlja vrijeme kroz koje se mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Bitno je poznavanje stabilnosti, odnosno održivosti ulja kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme tijekom kojeg se mogu sačuvati od jače oksidacije, bez promjena kvalitete, ali i za određivanje roka upotrebe ulja (Moslavac i sur., 2010a). Održivost ovisi o sastavu masnih kiselina u ulju (Čorbo, 2008).

Za određivanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti ulja, najčešće se koriste metode temeljene na ubrzanoj oksidaciji ulja, i to Rancimat test i OSI indeks, Schaal Oven test i AOM test (Moslavac i sur., 2010a).

### RANCIMAT TEST

Rancimat test je test ubrzane oksidacije ulja pri konstantnoj povišenoj temperaturi (100 °C, 110 °C, 120°C) uz konstantan dovod zraka određene brzine protoka u uzorak ulja. Pritom se određuje indukcijski period (IP) na temelju količine izdvojenih kratkolančanih hlapljivih organskih kiselina. Te izdvojene hlapljive kiseline uvode se u demineraliziranu vodu gdje se

preko porasta vodljivosti indirektno prati tijek oksidacijskog kvarenja. Vrijednost indukcijskog perioda (vrijeme u satima) daje informacije o otpornosti ulja prema oksidaciji, tj. što je indukcijski period duži to je bolja stabilnost ili održivost ulja.

### **SCHAAL OVEN TEST**

Schaal Oven test provodi se tako da se uzorci ulja drže u sušioniku pri konstantnoj temperaturi od  $63\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  kroz određeno vrijeme (sate, dane, tjedne) tijekom kojeg se prati porast peroksidnog broja (Čorbo, 2008) ili senzorskih promjena. Vrijednost jednog dana održivosti ulja sa Schaal Oven testom odgovara stvarnoj održivosti ulja 6 – 12 dana pri sobnoj temperaturi (oko  $20\text{ °C}$ ) (Moslavac i sur., 2010b).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je proizvesti hladno prešano ulje od lješnjaka sorte *Trabizone* te ispitati kvalitetu dobivenog ulja. Ispitati utjecaj parametara prešanja na količinu dobivenog ulja, odnosno kako projemna nastavka N, temperature glave preše i frekvencija elektromotora utječu na volumen i temperaturu dobivenog ulja. Određena je masa dobivenih pogača, ali i udio ulja i vode u pogači. Ispitana je kvaliteta dobivenog ulja, odnosno određen je peroksidni broj, udio slobodnih masnih kiselina, vlaga, udio netopljivih nečistoća, jodni broj i kiselinski broj.

Zadatak je bio i ispitati održivost, odnosno oksidacijsku stabilnost dobivenog ulja Oven testom pri 63 °C tijekom 10 dana. U testu održivosti korišteni su antioksidansi: ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS, mješavina tokoferola i sintetski antioksidans propil galat (PG), a kao sinergisti: limunska i askorbinska kiselina u kombinaciji sa zelenim čajem i ekstraktom ružmarina tipa OxyLess CS.

Sastav masnih kiselina u hladno prešanom lješnjakovom ulju određen je metodom plinaste kromatografije s FID detektorom.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Materijali

Za ovaj diplomski rad korišten je lješnjaka sorte *Trabizone* porijeklom s OPG-a Kolarek. Za proizvodnju hladno prešanog ulja korištena je jezgra lješnjaka za čije ljuštenje i čišćenje je korištena laboratorijska krckalica nakon čega je ručno odvojena ljuska od jezgre (**Slika 4**).



**Slika 4** Lješnjak prije i nakon krckanja (razbijanja ljuske)

**Antioksidansi:****Ekstrakt zelenog čaja**

Ekstrakt zelenog čaja proizveden je u tvrtci Podravka, a korišten u udjelu 0,1 % i 0,2 % te u kombinaciji s limunskom i askorbinskom kiselinom u udjelu 0,1 %.

**Mješavina tokoferola**

Mješavina tokoferola sastoji se od d-tokoferola (d-alfa, d-beta, d-gama i d-delta - tokoferola), a proizvođač je DSM Nutritional Products Ltd. Korištena je u udjelu 0,1 % i 0,2 %.

**Ekstrakt ružmarina OxyLess CS**

Ekstrakt ružmarina je dobiven iz listova ružmarina (*Rosmarinus officinalis L.*), u praškastom je obliku i bež boje, a proizvođač je tvrtka Naturex, Francuska. Korišten je samostalno u udjelu 0,1 % i 0,2 % te u kombinaciji s limunskom i askorbinskom kiselinom u udjelu 0,1 %.

**Propil galat**

Propil galat sintetski je antioksidans korišten u udjelu 0,01 %.

**Limunska i askorbinska kiselina**

Kiseline su proizvedene je u tvrtci T.T.T. d.o.o., Hrvatska. Korištene su kao sinergisti u udjelu 0,01 %.

**3.2.2. Proizvodnja ulja primjenom pužne preše**

Prešanje je obavljeno na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši proizvođača ElektroMotor-Šimon d.o.o. Tip preše je SPU 20, kapacitet 20 – 25 kg/h, a snaga elektromotora 1,5 kW (**Slika 5**). Izvagano je sedam uzoraka jezgre lješnjaka po 0,5 kg pa je prešanjem dobiveno hladno prešano ulje, ali i sedam uzoraka pogače različitog udjela vlage i sirova ulja (**Slika 6**). Sirovo ulje je tijekom prešanja skupljano u menzuru gdje su mjereni volumen i temperatura. Tako dobiveno sirovo ulje preneseno je u staklenke gdje je stajalo u tamnom prostoru 10 dana kako bi se istaložile krupne krute čestice. Nakon sedimentacije, vakuum filtracijom dobiveno je konačno hladno prešano lješnjakovo ulje (**Slika 7**). Pogača se isto tako skupljala i vagala, a potom se određivao udio ulja i vlage u njoj.



**Slika 5** Kontinuirana pužna preša



**Slika 6** Dobivena pogača i sirovo ulje



**Slika 7** Vakuum filtracija sirovog ulja

### 3.2.3. Određivanje udjela ulja u lješnjaku i pogači metodom po Soxhletu

Za određivanje udjela ulja u lješnjaku i pogači (nusproizvodu prešanja) korištena je metoda ekstrakcije ulja po Soxhletu (**Slika 8**), a kao otapalo korišten je petroleter. Aparatura za ovu metodu sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. 5 g samljevenog uzorka stavlja se u tuljak i zatvori vatom te stavlja u ekstraktor. Ekstraktor s tuljkom stavlja se na osušenu i izvaganu tikvicu, nakon toga dodaje se otapalo, pričvrsti hladilo te se kontinuirano provodi ekstrakcija do iscrpljenja uzorka. Zagrijavanje se provodi na vodenoj kupelji, a uslijed zagrijavanja otapalo isparava te njegove pare dolaze u hladilo, hlade se i slijevaju u ekstraktor pri čemu otapalo u kontaktu s uzorkom ekstrahira ulje iz njega. Ekstrakcija traje 3 – 6 sati što ovisi o vrsti uzorka. Kada je ekstrakcija završena, otapalo se predestilira, a ulje koje je zaostalo u tikvici se suši i potom važe.

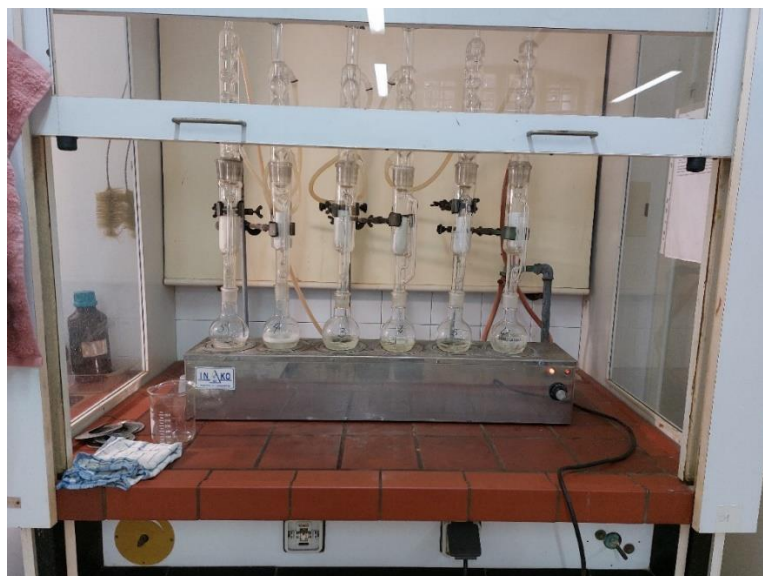
Formula za izračunavanje udjela ulja:

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

a – masa tikvice s uljem (g),

b – masa prazne tikvice (g),

c – masa ispitivanog uzorka (g).



**Slika 8** Ekstrakcija ulja po Soxhletu

### 3.2.4. Metoda određivanja udjela vlage u lješnjaku i pogači

Vlaga u lješnjaku i pogači određuje se metodom koja se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari. U prethodno osušene i izvagane metalne posudice izvaže se 5 g uzorka samljevenog lješnjaka, odnosno pogače. Potom se posudice s uzorkom stavljaju u sušionik gdje se sušenje provodi 2 h na temperaturi od  $103 \pm 2$  °C (**Slika 9**). Nakon sušenja, posudice se hlade u eksikatoru do sobne temperature, a nakon hlađenja posudice se važu uz ponavljanje postupka do konstantne mase, odnosno dok razlika između dva uzastopna mjerenja ne bude manja od 0,005 g.

Formula za izračunavanje udjela vode:

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

$m_0$  – masa prazne posudice (g),

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

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



**Slika 9** Posudice s uzorcima u sušioniku



### 3.2.5. Određivanje parametara kvalitete lješnjakovog ulja

Primjenom standardnih metoda u dobivenom hladno prešanom ulju lješnjaka određeni su sljedeći parametri kvalitete ulja:

- peroksidni broj,
- jodni broj,
- saponifikacijski broj,
- slobodne masne kiseline,
- vlaga i
- netopljive nečistoće.

#### Peroksidni broj

Peroksidni broj pokazatelj je stupnja oksidacijskog kvarenja ulja i masti, a određivanje peroksidnog broja najstarija je i najčešće primjenjivana metoda za određivanje primarnih produkata oksidacije ulja i masti. Ova jodometrijska metoda temelji se na sposobnosti peroksida da oslobode jod iz otopine kalij jodida, koji se zatim određuje titracijom s otopinom Na-tiosulfata. Rezultat se izražava u milimolovima ili miliekivalentima aktivnog kisika po kilogramu ulja ili masti.

Metoda se provodi tako da se 1 g ulja ili masti otopi u smjesi kloroforma i ledene octene kiseline, nakon jednoličnog otapanja ulja dodaje se otopina kalijevog jodida. Sve zajedno mućka se 1 minutu u zatvorenoj tikvici te razrijedi prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Kao indikator dodaje se otopina škroba, a odmah potom titrira s 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (natrij tiosulfat). Titracija je završena kada dođe do nestanka boje koja je postojana 15 sekundi (**Slika 10**). Istovremeno se provodi slijepa proba, ali bez ulja.

Formula za izračun peroksidnog broja:

$$\text{Peroksidni broj} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot 5}{m}$$

V<sub>0</sub> – volumen 0,01 M otopine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utrošen za titraciju slijepa probe (mL),

V<sub>1</sub> – volumen 0,01 M otopine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utrošen za titraciju uzorka ulja (mL),

m – masa uzorka (g).



Slika 10 Određivanje peroksidnog broja u ulju

### Jodni broj

Jodni broj mjera je nezasićenosti, odnosno prisutnosti nezasićenih masnih kiselina u ulju ili masti, a izražava se količinom joda koju veže 100 g ulja ili masti. Metoda se temelji na adiciji halogena na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina gdje se na mast ili ulje djeluje smjesom halogena, a nakon adicije višak halogena se odredi titracijom natrij tiosulfatom. Za određivanje jodnog broja korištena je metoda po Hanušu.

Metoda se provodi tako da se odvaži 0,2 g ulja i otopi u kloroformu. Doda se jodni monobromid, a zatim dobro promućka te ostavi da odstoji 30 minuta na tamnom mjestu u zatvorenoj Erlenmeyerovoj tikvici. Nakon toga dodaje se kalijev jodid i prethodno prokuhana i ohlađena destilirana voda te se provodi titracija natrij tiosulfatom do svijetložute boje. Kao indikator dodaje se par kapi otopine škroba te se nastavlja titracija do nestanka plave boje. Istovremeno se napravi slijepa proba, ali bez ulja.

Formula za izračun jodnog broja:

$$\text{Jodni broj (g/100g)} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 0,01269}{c} \cdot 100$$

$V_0$  – volumen 0,1 mol/L otopine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utrošen za titraciju slijepa probe (mL),

$V_1$  – volumen 0,1 mol/L otopine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utrošen za titraciju uzorka ulja (mL),

c – masa uzorka (g).

### Saponifikacijski broj

Saponifikacijski broj mjera je prosječne molekulske mase triacilglicerola u uzorku. Predstavlja mg KOH potrebnih za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti. Što je vrijednost saponifikacijskog broja niža to je viša prosječna molekulska težina triacilglicerola u uzorku. Iz čega izlazi da je saponifikacijski broj obrnuto proporcionalan prosječnoj molekulskoj masi masnih kiselina, tj. duljini njihovog lanca.

Metoda se provodi tako da se 2 g ulja ili masti otopi u otopini KOH. Tikvica se postavi na vodenu kupelj i na nju se postavi povratno hladilo. Saponifikacija se provodi 30 – 60 min, mjereći od trenutka ključanja. Tijekom kuhanja potrebno je često protresanje, a kuhanje je završeno kada smjesa postane bistra. Zatim se skine hladilo te u vrući uzorak stavlja par kapi fenolftaleina kao indikatora te se višak KOH titrira s 0,5 M HCl do nestanka crvene boje. Istovremeno se napravi slijepa proba, ali bez ulja.

Formula za izračun saponifikacijskog broja:

$$\text{Saponifikacijski broj (mg KOH/1 g)} = \frac{(a - b) \cdot 28,1}{m}$$

a – mL 0,5 M HCl utrošen za titraciju slijepa probe,

b – mL 0,5 M HCl utrošen za titraciju uzorka ulja,

m – masa uzorka (g),

1 mL 0,5 M HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH.

### Slobodne masne kiseline (SMK)

U ulju i masti nalazi se određena količina slobodnih masnih kiselina koje su produkti hidrolitičke razgradnje triacilglicerola. Njihov udio u ulju ovisi o sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, a izražava se kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj ili postotak SMK (% oleinske kiseline). Sve navedene vrijednosti dobivaju se istim postupkom određivanja i mogu se preračunati jedna u drugu.

Kiselinski broj označava mg KOH (NaOH) potrebnih za neutralizaciju SMK u 1 g ulja ili masti, dok kiselinski stupanj predstavlja mg KOH (NaOH) potrebnih za neutralizaciju SMK u 100 g ulja

ili masti. Postotak oleinske kiseline predstavlja maseni udio oleinske kiseline u ulju ili masti (g OLAC/100 g ulja ili masti).

Metoda se provodi tako da se 5 g masti ili ulja prelije s neutralnom smjesom etera i etanola, promućka i doda par kapi otopine fenolftaleina te titrira 0,1 M otopinom NaOH do promjene boje. Udio SMK u ulju izražen je kao postotak oleinske kiseline.

Formula za izračun udjela SMK:

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

V – volumen otopine NaOH utrošene za titraciju (mL),

c – koncentracija NaOH utrošenog za titraciju (0,01 mol/L),

M – molekulska masa oleinske kiseline (282 g/L),

m – masa uzorka (g).

### Vlaga u ulju

Važan pokazatelj kvalitete biljnih ulja je i količina vlage i hlapljivih tvari u ulju. Pri određenim uvjetima, zbog prisutnosti vlage u ulju, može doći do narušavanja kvalitete ulja uslijed hidrolitičke razgradnje, odnosno povećanja udjela slobodnih masnih kiselina. Uz to, može doći i do zamućenja ulja i promjene senzorskih karakteristika ulja.

Metoda se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri definiranim uvjetima. Uzorak se stavlja u prethodno osušenu i u eksikatoru ohlađenu staklenu posudicu sa poklopcem. Posudica s uzorkom stavlja se u sušionik na sušenje pri  $103 \pm 2$  °C tijekom 2 sata bez poklopca. Nakon sušenja posudica se ohladi u eksikatoru na sobnu temperaturu i izvaže. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja se do konstantne mase.

Formula za izračun udjela vlage:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

$m_0$  – masa staklene posudice (g),

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

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

### Netopljive nečistoće

Netopljive nečistoće u ulju su uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci, odnosno dijelovi biljke. Također, u uljima i mastima se mogu naći razni ugljikohidrati, tvari s dušikom, smole, Ca-sapuni, oksidirane masne kiseline i slično, a njihova karakteristika je da nisu topljivi u organiskim otapalima poput triglicerida.

Metoda se provodi tako da se stakleni lijevak sa sinteriranim dnom suši u sušioniku, ohladi u eksikatoru i važe. U Erlenmayer tikvicu važe se 20 g uzorka i doda se otapalo (petrol-eter). Promućka se u zatvorenoj tikvici i ostavi 20 – 30 minuta na 20 °C. Proveđe se vakuum filtracija sadržaja iz tikvice uz ispiranje više puta s manjom količinom otapala. Stakleni filter – lijevak s netopljivim talogom ostavi se neko vrijeme na zraku da otapalo ishlapi, a zatim se osuši u sušioniku pri 103 °C tijekom 1 sata, ohladi u eksikatoru i važe. Dосуšava se 30 min, hladi i važe sve do konstantne mase.

Formula za izračun količine netopljivih nečistoća:

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100$$

$m_0$  – masa uzorka (g),

$m_1$  – masa osušenog filter – lijevka (g),

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

#### 3.2.6. Schaal Oven test

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti proizvedenog hladno prešanog ulja lješnjaka korišten je Schaal Oven test. Oven test je jedan od najstarijih i najjednostavnijih za ispitivanje održivosti biljnih ulja. Ispitivanje se provodi tako da se uzorci ulja, u koje su dodani antioksidansi, drže u sušioniku pri konstantnoj temperaturi  $63 \pm 2$  °C i prati se porast peroksidnog broja ili promjene senzorskih svojstava.

Pripremljeno je 12 uzoraka tako da je u staklenu čašu izvagano pojedini antioksidans, odnosno antioksidans i sinergist te je jedan uzorak bilo čisto ulje (kontrolni uzorak). Na izvagani antioksidans dodano je 50 g ulja te su tako pripremljeni uzorci zagrijavani kroz 30 minuta na temperaturi od 70 °C do 80 °C, uz miješanje (**Slika 11**). Nakon toga uzorci ulja s antioksidansima

držani su na 63 °C u sušioniku kroz 10 dana (**Slika 12**). Oksidacijska stabilnost praćena je određivanjem peroksidnog broja svaki drugi dan.



**Slika 11** Zagrijavanje uzoraka kod pripreme antioksidanasa



**Slika 12** Sušionik zagrijan na 63 °C za provedbu testa

### 3.2.7. Sastav masnih kiselina

Određivanje sastava masnih kiselina u uzorcima ulja provedeno je metodom plinske kromatografije sa plameno-ionizacijskim detektorom. Prije analize provedena je transesterifikacija masnih kiselina u metilne estere masnih kiselina sa metanolnom otopinom KOH prema postupku opisanom u Prilogu B Uredbe Komisije br. 796/2002 (EZ, 2002). Uzorci

ulja (1 – 2 kapi) pomiješani su sa 4 mL n-heptana, promiješani na vortex miješalici 30 sekundi, zatim je dodano 0,2 mL 2 mol/L metanolne otopine kalijevog hidroksida i ponovno promiješano 30 sekundi. Nakon odvajanja slojeva, gornji heptanski sloj koji sadrži metilne estere masnih kiselina profiltriran je kroz membranski filter veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$  u vijalicu. Tako pripremljeni metilni esteri masnih kiselina analizirani su na plinskom kromatografu (Shimadzu GC-2010 Plus) opremljenom kapilarnom kolonom SH-FAMEWAX<sup>TM</sup> (Shimadzu, Kyoto, Japan) sljedećih karakteristika: 30 m duljina kolone; 0,32 mm unutarnji promjer i 0,25  $\mu\text{m}$  debljina filma nepokretne faze. Plin nosioc bio je dušik uz protok od 1,26 mL/min. Temperatura injektora iznosil je 240 °C, a volumen injektiranog uzorka 2  $\mu\text{L}$  uz omjer cijepanja 1:100. Početna temperatura kolone iznosila je 120 °C, a nakon 5 minuta programirano je povećavana do 220 °C brzinom 5 °C/min koja je zadržana narednih 20 minuta. Temperatura plameno-ionizacijskog detektora postavljena je na 250 °C. Identifikacija odijeljenih masnih kiselina u uzorcima analiziranih ulja provedena temeljem usporedbe vremena zadržavanja s vremenima zadržavanja masnih kiselina u certificiranom referentnom materijalu (Supelco F.A.M.E. Mix C4-C24) analiziranog pri istim uvjetima. Analiza uzorka ulja provedena je u tri ponavljanja. Udio masnih kiselina izražena je kao postotak (%) pojedine masne kiseline u odnosu na ukupno određene masne kiseline.

## **4. REZULTATI**



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

**Tablica 5** Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja jezgre lješnjaka

<i>Parametri prešanja</i>			<i>Sirovo i hladno prešano ulje</i>			<i>Pogača</i>		
<b>Nastavak N (mm)</b>	<b>Temp. glave preše (°C)</b>	<b>Frekv. (Hz)</b>	<b>Volumen sirovog ulja (mL)</b>	<b>Temp. sirovog ulja (°C)</b>	<b>Volumen finalnog ulja (mL)</b>	<b>Masa pogače (g)</b>	<b>Udio ulja u pogači (%)</b>	<b>Udio vode u pogači (%)</b>
16	90	27	181	36	105	318,66	53,58	4,75
11	90	27	250	38	137	260,15	50,13	5,25
8	90	27	288	40	160	231,80	44,60	5,59

**Tablica 6** Utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja jezgre lješnjaka

<i>Parametri prešanja</i>			<i>Sirovo i hladno prešano ulje</i>			<i>Pogača</i>		
<b>Nastavak N (mm)</b>	<b>Temp. glave preše (°C)</b>	<b>Frekv. (Hz)</b>	<b>Volumen sirovog ulja (mL)</b>	<b>Temp. sirovog ulja (°C)</b>	<b>Volumen finalnog ulja (mL)</b>	<b>Masa pogače (g)</b>	<b>Udio ulja u pogači (%)</b>	<b>Udio vode u pogači (%)</b>
8	90	27	288	40	160	231,80	44,60	5,59
8	100	27	330	49	275	180,35	14,84	8,35
8	110	27	370	51	310	171,43	14,04	8,56

**Tablica 7** Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje ulja tijekom prešanja jezgre lješnjaka

<i>Parametri prešanja</i>			<i>Sirovo i hladno prešano ulje</i>			<i>Pogača</i>		
<b>Nastavak N (mm)</b>	<b>Temp. glave preše (°C)</b>	<b>Frekv. (Hz)</b>	<b>Volumen sirovog ulja (mL)</b>	<b>Temp. sirovog ulja (°C)</b>	<b>Volumen finalnog ulja (mL)</b>	<b>Masa pogače (g)</b>	<b>Udio ulja u pogači (%)</b>	<b>Udio vode u pogači (%)</b>
8	90	22	339	45	270	166,12	15,01	8,35
8	90	27	288	40	160	231,80	44,60	5,59
8	90	32	330	46	210	203,63	33,40	6,68

## 4.2. OSNOVNI PARAMETRI KVALITETE ULJA

**Tablica 8** Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja u usporedbi s maksimalnim dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19)

Parametar kvalitete ulja	Rezultat	Max. vrijednost prema Pravilniku
Peroksidni broj, Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)	0	7
Slobodne masne kiseline, SMK (%)	0,48	2
Vlaga (%)	0,044	0,4
Netopljive nečistoće, NN (%)	0,037	0,05
Jodni broj, JB (g I <sub>2</sub> /100 g)	87,81	-
Saponifikacijski broj, SB (mg KOH/g)	208,67	-

## 4.3. SCHAAL OVEN TEST

**Tablica 9** Oksidacijska stabilnost hladno prešanog lješnjakovog ulja izražena peroksidnim brojem tijekom 10 dana porovođenja Oven testa održivosti na 63 °C

UZORAK	Peroksidni broj (mmol O <sub>2</sub> /kg)				
	0. dan	3. dan	5. dan	7. dan	10. dan
Ulje bez dodatka antioksidansa		1,32	2,48	5,07	8,33
Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) 0,1 %		0	0	0,23	0,46
Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) 0,2 %		0	0	0,23	0,45
Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) 0,1 % + Askorbinska kiselina 0,01 %		0	0	0	0,23
Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) 0,1 % + Limunska kiselina 0,01 %		0	0	0	0,23
Propil galat 0,01 %	0	0,23	0,48	0,48	0,95
Mješavina tokoferola 0,1 %		0,67	1,13	3,32	5,49
Mješavina tokoferola 0,2 %		0,46	1,08	1,80	4,76
Ekstrakt zelenog čaja 0,1 %		0,23	0,47	0,46	0,69
Ekstrakt zelenog čaja 0,2 %		0,23	0,47	0,46	0,69
Ekstrakt zelenog čaja 0,1 % + Askorbinska kiselina 0,01 %		0	0,23	0,22	0,45
Ekstrakt zelenog čaja 0,1 % + Limunska kiselina 0,01%		0,22	0,47	0,47	0,69

#### 4.4. SASTAV MASNIH KISELINA

**Tablica 10** Sastav masnih kiselina hladno prešanog ulja lješnjaka sorte *Trabizone*

<b>Masna kiselina</b>	<b>Udio (%)</b>
Palmitinska kiselina C <sub>16:0</sub>	6,09
Palmitoleinska kiselina C <sub>16:1</sub>	0,28
Stearinska kiselina C <sub>18:0</sub>	2,59
Oleinska kiselina C <sub>18:1c+t</sub>	83,39
Linolna kiselina C <sub>18:2n6c</sub>	7,53
Arahidinska kiselina C <sub>20:0</sub>	0,13

## **5. RASPRAVA**

Hladno prešano lješnjakovo ulje proizvedeno je iz osušene jezgre u kojoj je udio ulja bio 66,81 % i udio vode 3,64 %.

**Tablice 5 – 7** prikazuju rezultate ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja lješnjaka. Ispitivani procesni parametri su: veličina otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše i frekvencija elektromotora.

Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja jezgre lješnjaka prikazan je u **Tablici 5**. Korišteni su nastavci promjera 16 mm, 11 mm i 8 mm. Temperatura glave preše bila je 90 °C, a frekvencija elektromotora 27 Hz.

Prešanjem lješnjaka uz otvor glave preše  $N = 16$  mm, dobiveno je 181 mL sirovog ulja temperature 36 °C. Nakon sedimentacije ulja tijekom 10 dana i vakuum filtracije, volumen finalnog, odnosno hladno prešanog ulja iznosio je 105 mL. Dobiveno je 318,66 g pogače s udjelom vlage 4,75 % te udjelom zaostalog ulja 53,58 %.

Primjenom manjeg otvora glave preše,  $N = 11$  mm, dobiveno je 250 mL sirovog ulja temperature 38 °C. Nakon taloženja i vakuum filtracije dobiveno je 137 mL hladno prešanog ulja. Masa pogače iznosila je 260,15 g, udio vlage u pogači bio je 5,25 % te je udio zaostalog ulja u pogači bio 50,13 %.

Prešanjem uz najmanji promjer otvora glave preše,  $N = 8$  mm, proizvedeno je 288 mL sirovog ulja temperature 40 °C, a nakon taloženja i vakuum filtracije dobiveno je 160 mL hladno prešanog ulja. Masa dobivene pogače iznosila je 231,80 g, udio vlage u pogači bio je 5,59 %, a udio ulja u pogači iznosio je 44,60 %.

Dakle, prešanjem pri istim vrijednostima temperature glave preše i frekvencije elektromotora uz smanjenje otvora glave preše dobivene su veće količine ulja, odnosno korištenjem najmanjeg otvora glave preše  $N = 8$  mm dobiveno je najviše ulja. Najmanje ulja dobiveno je prešanjem kod  $N = 16$  mm. Isto tako sa smanjenjem otvora glave preše dobivena je i manja količina pogače. Najmanja količina pogače bila je kod prešanja s  $N = 8$  mm, a najveća kod  $N = 16$  mm. Što je količina dobivene pogače bila veća, to je u njoj bilo zaostalo više ulja i manje vlage.

**Tablica 6** pokazuje utjecaj temperature glave grijača preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja jezgre lješnjaka. Prešanje je provedeno uz konstantne vrijednosti otvora glave preše

$N = 8$  mm i frekvencije elektromotora 27 Hz, uz promjenu temperature glave preše. Temperature koje su korištene su: 90 °C, 100 °C i 110 °C.

Prešanjem jezgre lješnjaka na temperaturi glave preše 90 °C proizvedeno je 288 mL sirovog ulja, a nakon sedimentacije i vakuum filtracije dobiveno je 160 mL finalnog ulja. Temperatura sirovog ulja bila je 40 °C. Pri opisanim uvjetima dobiveno je i 231,80 g pogače s 44,60 % zaostalog ulja i 5,59 % vlage.

Prešanjem pri temperaturi glave preše 100 °C dobiveno je 330 mL sirovog ulja temperature 49 °C. Količina finalnog ulja nakon sedimentacije i vakuum filtracije bila je 275 mL. Dakle, dobiveno je više ulja u odnosu na prešanje kod 90 °C. Masa pogače bila je 180,35 g, udio ulja u pogači iznosio je 14,84 %, dok je udio vlage iznosio 8,35 %.

Prešanjem pri temperaturi glave preše 110 °C dobiveno je 370 mL sirovog ulja, odnosno 310 mL finalnog ulja, što je još više nego što je dobiveno prešanjem na 100 °C. Temperatura sirovog ulja iznosila je 51 °C, a dobiveno je i 171,43 g pogače s udjelom ulja 14,04 % i udjelom vlage 8,56 %.

Dakle, povećanje temperature glave preše utječe na veće iskorištenje ulja. Povećanjem temperature glave preše dobivene su veće količine ulja, tako je prešanjem kod 110 °C dobivena najveća količina ulja, a kod 90 °C je dobivena najmanja količina ulja. Isto tako, kod viših temperatura glave preše dobivene su manje količine pogača te su pogače imale manji udio zaostalog ulja i veći udio vlage.

Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje ulja tijekom prešanja prikazan je u **Tablici 7**. Otvor glave preše i temperatura glave preše bili su konstantni,  $N = 8$  mm i  $T = 90$  °C, dok je frekvencija elektromotora mijenjana i iznosila je 22 Hz, 27 Hz i 32 Hz.

Prešanjem kod frekvencije elektromotora 22 Hz dobiveno je 339 mL sirovog ulja temperature 45 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije količina finalnog, hladno prešanog ulja, bila je 270 mL. Dobiveno je 166,12 g pogače s udjelom ulja 15,01 % i udjelom vlage 8,35 %.

Prešanjem uz frekvenciju elektromotora preše 27 Hz dobiveno je 288 mL sirovog ulja, odnosno 160 mL finalnog ulja. Sirovo ulje bilo je temperature 40 °C, a masa pogače iznosila je 231,80 g. Udio ulja u pogači je iznosio 44,60 %, dok je udio vlage bio 5,59 %.

Kod frekvencije elektromotora 32 Hz dobiveno je 330 mL sirovog ulja temperature 46 °C, a količina finalnog ulja bila je 210 mL. Dobiveno je 203,63 g pogače s 33,40 % zaostalog ulja i 6,68 % vlage.

Dakle, prešanjem kod frekvencije 22 Hz dobivena je najveća količina sirovog, odnosno finalnog ulja, a najmanja količina ulja dobivena je kod 27 Hz. Isto tako kod 27 Hz dobivena je najveća količina pogače s najvećim udjelom zaostalog ulja u pogači i najmanjim udjelom vlage. Prešanjem kod 22 Hz dobiveno je najmanje pogače i ta pogača je imala najmanji udio ulja i najviši udio vlage.

Kvaliteta proizvedenog hladno prešanog ulja lješnjaka sorte *Trabizone* određena je ispitivanjem osnovnih parametara kvalitete ulja i rezultati su prikazani u **Tablici 8**. Peroksidni broj ispitivanog hladno prešanog lješnjakovog ulja bio je 0 mmol O<sub>2</sub>/kg, udio slobodnih masnih kiselina je iznosio 0,48 %, udio vlage je bio 0,044 %, a udio netopljivih nečistoća u ulju je bio 0,037 %. Jodni broj ispitivanog ulja iznosio je 87,81 g I<sub>2</sub>/100 g te je saponifikacijski broj bio 208,67 mg KOH/g. Dobivene vrijednosti parametara kvalitete ispitivanog ulja u skladu su s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) što znači da je ulje dobre kvalitete.

**Tablica 9** daje rezultate ispitivanja oksidacijske stabilnosti proizvedenog hladno prešanog ulja lješnjaka sorte *Trabizone* provedbom Schaal Oven testa održivosti na 63 °C tijekom 10 dana. Ispitivani su uzorci: hladno prešano ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak), ulje s 0,1 % ekstrakta ružmarina, ulje s 0,2 % ekstrakta ružmarina, ulje s 0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,01 % askorbinske kiseline, ulje s 0,1 % ekstrakta ružmarina i 0,01 % limunske kiseline, ulje s 0,01 % propil galata (sintetski antioksidans), ulje s 0,1 % mješavine tokoferola, ulje s 0,2 % mješavine tokoferola, ulje s 0,1 % ekstrakta zelenog čaja, ulje s 0,2 % zelenog čaja, ulje s 0,1 % ekstrakta zelenog čaja i 0,01 % askorbinske kiseline te ulje s 0,1 % zelenog čaja i 0,01 % limunske kiseline.

Oven test održivosti proveden je na 63 °C tijekom 10 dana. Tijekom 10 dana provedbe testa, održivost, odnosno oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog ulja praćena je određivanjem peroksidnog broja 3., 5., 7. i 10. dan, sve dok vrijednost peroksidnog broja u ulju



bez dodatka antioksidansa (kontrolnog uzorka) nije prešla 7 mmol O<sub>2</sub>/kg, koliko dopušta Pravilnik.

Početna vrijednost peroksidnog broja za hladno prešano ulje lješnjaka bila je 0 mmol O<sub>2</sub>/kg. Već 3. dan od postavljanja Oven testa uočen je porast peroksidnog broja, odnosno došlo je do određenih oksidacijskih promjena kod pojedinih uzoraka. Najveće i najbrže promjene događale su se u uzorku čistog ulja bez dodatka antioksidansa gdje je 3. dan određivanja peroksidni broj iznosio 1,32 mmol O<sub>2</sub>/kg te je svakim sljedećim određivanjem uočeno gotovo dvostruko povećanje vrijednosti peroksidnog broja od prethodnog, sve do 10. dana mjerenja kada je iznosio 8,33 mmol O<sub>2</sub>/kg.

U uzorcima s dodatkom antioksidanasa najveće i najbrže promjene bile su u uzorku s dodatkom 0,1 % mješavine tokoferola gdje je peroksidni broj već 3. dan mjerenja iznosio 0,67 mmol O<sub>2</sub>/kg, dok je zadnji dan mjerenja iznosio 5,49 mmol O<sub>2</sub>/kg. Slična situacija uočena je i kod uzorka s dodatkom 0,2 % mješavine tokoferola, gdje je oksidacija napredovala nešto sporije u odnosu na uzorak s 0,1 % istog antioksidansa. Najmanje promjene uočene su u uzorcima sa sinergističkim djelovanjem ekstrakta ružmarina i limunske kiseline, odnosno ekstrakta ružmarina i askorbinske kiseline gdje je uočeno identično djelovanje ovih sinergista. Tijekom 7 dana mjerenja nije došlo do oksidacijskih promjena, tek zadnjeg dana ispitivanja došlo je do minimalnih promjena gdje je peroksidni broj za navedene sinergističke parove iznosio 0,23 mmol O<sub>2</sub>/kg. Vrlo dobar učinak na zaštitu ulja od oksidacijskih promjena pokazao je ekstrakt ružmarina kada je korišten i sam, u udjelu 0,1 % i 0,2 %. Vrlo dobrim u zaštiti od oksidacije pokazao se i ekstrakt zelenog čaja korišten samostalno, u udjelu 0,1 % i 0,2 %, ali i kao sinergist s 0,01 % askorbinske i 0,01 % limunske kiseline. Ipak nešto bolju zaštitu zeleni čaj pokazao je u kombinaciji s askorbinskom kiselinom. Propil galat je u prvih 3 mjerenja pokazao slično djelovanje zelenom čaju, ali je 10. dan vrijednost peroksidnog broja bila ipak nešto viša. Antioksidansi ne bi smjeli mijenjati senzorska svojstva samog ulja u koje se dodaju kao zaštita od oksidativnog kvarenja. Dakle, boja, okus i miris ulja trebali bi biti nepromijenjeni. Dodatkom nekih antioksidanasa prilikom provođenja Oven testa, uočene su blage promjene. Ekstrakt zelenog čaja je promijenio boju ulja u crvenkasto – smeđu gdje je uzorak s 0,2 % zelenog čaja bio intenzivnije obojan od onog s 0,1 % zelenog čaja. Isto tako, zeleni čaj u kombinaciji s limunskom kiselinom dao je blago intenzivniju nijansu crvenkasto – smeđe boje od zelenog čaja u kombinaciji s askorbinskom kiselinom. Ekstakt ružmarina uzrokovao je blago zamućenje

ulja, a uzorak s 0,2 % ekstrakta ružmarina bio je najjaće zamućen. Provedbom testa tijekom 10 dana nije uočeno povećanje intenziteta navedenih promjena na uzorcima.

U **Tablici 10** prikazan je sastav masnih kiselina hladno prešanog lješnjakovog ulja sorte *Trabizone*. Dobiveni rezultati udjela masnih kiselina odgovaraju literaturnim podacima.

## **6. ZAKLJUČCI**

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja jezgre lješnjaka na iskorištenje ulja, osnovnih parametara kvalitete ulja te ispitivanja oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja lješnjaka sorte *Trabizone*, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Jezgra lješnjaka sadržavala je 66,81 % ulja i 3,64 % vlage.
2. Procesni parametri prešanja utječu na iskorištenje ulja.
3. Primjenom nastavka za izlaz pogače veličine 8 mm proizvedena je veća količina sirovog i hladno prešanog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači nego primjenom nastavka većeg promjera (11 mm i 16 mm).
4. Povećanjem temperature glave preše dolazi do većeg iskorištenja ulja. Prešanjem na 110 °C dobiveno je najviše ulja, dok je na 90 °C dobiveno najmanje. Udio zaostalog ulja u pogači bio je najniži prešanjem na 110 °C, a najviši kod 90 °C.
5. Frekvencija elektromotora utječe na iskorištenje ulja. Prešanjem na najnižoj frekvenciji 22 Hz dobiveno je najviše ulja, a ujedno je i udio zaostalog ulja u pogači bio najniži. Prešanjem na frekvenciji 32 Hz dobiveno je više ulja nego prešanjem na frekvenciji 27 Hz.
6. Najbolje iskorištenje ulja bilo je pri uvjetima promjera otvora preše 8 mm, frekvencije elektromotora 22 Hz te temperatura glave preše 110 °C.
7. Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog lješnjakovog ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, vlaga i netopljive nečistoće) u skladu su s dozvoljenim vrijednostima propisanim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. Dakle proizvedeno ulje je dobre kvalitete i u njemu nisu bili započeli oksidacijski procesi.
8. Provedbom Oven testa održivosti na 63 °C tijekom 10 dana, može se zaključiti da proizvedeno hladno prešano lješnjakovo ulje ima dobru oksidacijsku stabilnost.
9. Ekstrakt ružmarina u kombinaciji s limunskom i askorbinskom kiselinom pokazao je najbolju antioksidacijsku zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja.
10. Ekstrakt ružmarina korišten samostalno pokazao je najbolje antioksidacijsko djelovanje u odnosu na ekstrakt zelenog čaja, miks tokoferola i propil galat.
11. Dobro antioksidacijsko djelovanje pokazao je propil galat, kao i ekstrakt zelenog čaja, korišten samostalno ili uz sinergist askorbinsku i limunsku kiselinu.
12. Mješavina tokoferola pokazala je najslabiju zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja.
13. Svi upotrebljeni antioksidansi pokazali su zadovoljavajuće antioksidacijsko djelovanje.

14. Ekstrakt zelenog čaja uzrokovao je blage promjene boje ulja, a ekstrakt ružmarina blago zamućenje.
15. Sastav masnih kiselina hladno prešanog lješnjakovog ulja odgovara literaturnim podacima.

## **7. LITERATURA**

- Benitez-Sánchez PL, León-Camacho M, Aparicio M.: A Comprehensive Study of Hazelnut Oil Composition with Comparisons to Other Vegetable Oils, Particularly Olive Oil. *European Food Research and Technology* 218 (1): 13–19, 2003.
- Bottone A, Cerulli A, D'Urso G, Masullo M, Montoro P, Napolitano A, Piacente S.: Plant Specialized Metabolites in Hazelnut (*Corylus Avellana*) Kernel and Byproducts: An Update on Chemistry, Biological Activity, and Analytical Aspects. *Planta Medica* 85 (11/12): 840–855, 2019.
- Celenk VU, Pinar Gumus Z, Ustun Argon Z, Buyukhelvacigil M, Karasulu E: Analysis of Chemical Compositions of 15 Different Cold-Pressed Oils Produced in Turkey: A Case Study of Tocopherol Analysis. *Journal of the Turkish Chemical Society* 5 (1): 1-18, 2018.
- Čorbo S: Tehnologija ulja i masti. Bemust, Sarajevo, 2008.
- Dimić E: Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultet, Novi sad, 2005.
- Jakobović M, Šnajder I, Soldo T, Moslavac T, Kovačević J, Del Vechio J: Utjecaj sorte lješnjaka na iskorištenje ulja prešanjem pužnom prešom KOMET CA 59 G. *MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu* 22 (6), 484-490, 2020.
- Karleskind A: Oils and fats Manual. Volumen 1, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.
- Król K, Gantner M, Piotrowska A.: The Quality Characteristic and Fatty Acid Profile of Cold-Pressed Hazelnut Oils during Nine Months of Storage. *Agronomy* 11 (10): 2045, 2021.
- Laskoś K, Pisulewska E, Waligórski P, Janowiak F, Janeczko A, Sadura I, Polaszczyk S, Czyczyło-Mysza IM: Herbal Additives Substantially Modify Antioxidant Properties and Tocopherol Content of Cold-Pressed Oils. *Antioxidants* 10 (5): 781, 2021.
- Lužanić T: Mogućnosti i ograničenja proizvodnje hladno presovanog ulja i pogače od semena odabranih hibrida suncokreta najnovijeg sortimenta. Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet Novi sad, Univerzitet u Novom Sadu, 2021.
- Moslavac T: Tehnologija ulja i masti. Nastavni materijali, Prehrambeno - tehnološki fakultet Osijek, 2020.
- Moslavac T, Pozderović A, Pichler A, Volmut K: Utjecaj propil galata i ekstrakta ružmarina na oksidacijsku stabilnost smjese biljnih ulja. *Croatian journal of food science and technology* 2 (1): 18-25, 2010. a
- Moslavac T, Pozderović A, Pichler A, Peri Pirički A, Volmut K, Benčić Đ: Komparativna studija oksidacije stabilnosti različitih biljaka rancimat metodom i oven testom. *Glasnik zaštite bilja* 33 (4), 74-82, 2010. b
- Moslavac T, Jokić S, Šubarić D, Ostojčić M, Tomas S, Kovač M, Budžaki S: Influence of Drying, Pressing, and Antioxidants on Yield and Oxidative Stability of Cold Pressed Oils. *Kemija u Industriji* 72 (7-8): 433-442, 2023.
- Poje T: Oprema za hladno prešanje ulja na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima. *Glasnik zaštite bilja* 44 (3): 74-81, 2021.
- Propisi tehničke komisije: Commissione Technika, Italy, 1988.

- Rondanelli M, Nichetti M, Martin V, Claude Barrile G, Riva A, Petrangolini G, Gasparri C, Perna S, Giacosa A: Phytoextracts for Human Health from Raw and Roasted Hazelnuts and from Hazelnut Skin and Oil: A Narrative Review. *Nutrients* 15 (11): 2421, 2023.
- Ros E: Health Benefits of Nut Consumption. *Nutrients* 2 (7): 652–682, 2010.
- Sun J, Feng X, Lyu C, Zhou S, Liu Z: Effects of Different Processing Methods on the Lipid Composition of Hazelnut Oil: A Lipidomics Analysis. *Food Science and Human Wellness* 11 (2): 427–435, 2022.
- Sun J, Hu P, Lyu C, Tian J, Meng X, Tan H, Dong W: Targeted Lipidomics Analysis of Oxylipids in Hazelnut Oil during Storage by Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 70 ( 5): 1715–1723, 2022.
- Teh SS, Birch J: Physicochemical and Quality Characteristics of Cold-Pressed Hemp, Flax and Canola Seed Oils“. *Journal of Food Composition and Analysis* 30 (1): 26–31, 2013.
- Vaughan JG: The structure and utilization of oil seeds. Chapman and Hall Ltd, London, 1977.
- Vrtodušić R, Ivić D, Jemrić T, Vuković M: Hazelnut Postharvest Technology: A Review“. *Journal of Central European Agriculture* 23 (2): 423–454, 2022.
- Vujasniović V, Aleksandar F, Dimić S, Pastor K: Kvalitativne karakteristike i nutritivni značaj hladno prešanih ulja iz nekonvencionalne sirovine. *Uljarstvo* 48(1), 2017.
- Web 1: <https://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/ljesnjak> [11.9.2023.]
- Web 2: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=zasi%C4%87ena+masna+kiselina> [10.9.2023.]
- Web 3: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=nezasi%C4%87ena+masna+kiselina> [10.9.2023.]
- Web 4: <https://gardenerspath.com/plants/nut-trees/grow-hazelnut/> [10.9.2023.]
- Wetherit H, Pala M: Composition of hazelnuts and possible implications on health, paper in press.
- Wijeratne SSK, Amarowicz R, Shahidi F: Antioxidant Activity of Almonds and Their By-Products in Food Model Systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83 (3): 223, 2006.
- Zlatanov MD, Antova GA: Lipid composition of nuts from almond, hazelnut and walnut, Scientific Works HIFFI.Plovdiv, Vol. XLIII, Jubilee Scientific Conference „DFSTT-98“, pp. 1-5, 1998.