

Proizvodnja hladno prešanog ulja kajsije i stabilizacija s antioksidansima

Periša, Nikolina

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:109:551750>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Nikolina Periša

PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA KAJSIJE I STABILIZACIJA S
ANTIOKSIDANSIMA

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada je prihvaćena na XI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2021./2022. održanoj 23. rujna 2022.
Mentor: prof. dr. Sc. *Tihomir Moslavac*
Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

Proizvodnja hladno prešanog ulja kajsije i stabilizacija s antioksidansima

Nikolina Periša, 0113140205

Sažetak:

Prunus armeniaca L. (Rosaceae) ili kajsija je jestiva biljna vrsta uz koju se veže niz pozitivnih učinaka na zdravlje čovjeka. Sadrži plod koji se sastoji od mezokarpa i koštice, a unutar koštice nalazi se sjemenka. Postupkom prešanja sjemenki dobiva se sirovo ulje, a u ovom radu je ispitivana povezanost procesnih parametara (veličina otvora glave preše, temperatura glave preše, frekvencija elektromotora) na iskorištenje ulja. Također ispitivana je i oksidacijska stabilnost ulja, sa i bez dodatka antioksidanasa, Oven testom tijekom 10 dana testiranja. Promjene oksidacijske stabilnosti pratile su se određivanjem peroksidnog broja svakih 24 sata. Kao antioksidansi koristili su se ekstrakti ružmarina, zelenog čaja, gorušice, lavande i kadulje. Ispitivana je oksidacijska stabilnost macerata (ulje kajsije s različitim biljkama: sitni ružmarin, krupni ružmarin, lavanda, kadulja i gorušica). Najveće iskorištenje ulja dobiveno je kod procesnih parametara: nastavak za izlaz pogače 7 mm, temperatura glave preše 90 °C i frekvencija elektromotora 30 Hz. Najbolji antioksidacijski učinak pokazuje ekstrakt ružmarina i zelenog čaja. Macerat s kaduljom pokazuje najbolju oksidacijsku stabilnost.

Ključne riječi: ulje kajsije, hladno prešanje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi, macerati

Rad sadrži: 50 stranica
25 slika
7 tablica
18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 28. rujna 2023.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Food engineering

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI. held on September 23, 2022.

Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, full prof.

Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

PRODUCTION OF COLD PRESSED APRICOT OIL AND ITS STABILIZATION WITH ANTIOXIDANTS

Nikolina Periša, 0113140205

Summary:

Prunus armeniaca L. (Rosaceae) or apricot is an edible plant associated with numerous positive health effects. It contains fruit that is made of mesocarp and pit and inside of the pit is a kernel. Raw oil is obtained by pressing process and the aim of this study was to examine the connection of process parameters (hole size head presses, temperature of head presses, electric motor frequency) to the utilization of the oil. The oxidation stability of the oil, with or without added antioxidants, was also tested by the Oven test for 10 days. Changes of oxidative stability were monitored by determining the peroxide number every 24 hours. Rosemary, green tea, mustard, lavender and sage extracts were used as antioxidants. The oxidation stability of the macerate (apricot oil with various plants: small rosemary, large rosemary, lavender, sage and mustard) was tested. The highest oil extraction was obtained with following process parameters: hole size head presses 7 mm, temperature of head presses 90 °C and electric motor frequency 30 Hz. Rosemary extract and green tea extract showed the best antioxidant effect. Macerate with sage shows the best oxidation stability.

Key words: apricot oil, cold pressing, oxidation stability, antioxidants, macerate

Thesis contains: 50 pages
25 figures
7 tables
18 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Antun Jozinović, PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Tihomir Moslavac, PhD, full prof. | supervisor |
| 3. Ante Lončarić, PhD, associate prof. | member |
| 4. Stela Jokić, PhD, full 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 18, Osijek

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu te tehničarki gđi. Danieli Paulik na nesebičnom dijeljenju znanja, strpljenju i pomoći pri izradi diplomskoga rada. Najveću zahvalu dugujem svojoj obitelji, partneru i prijateljima. Hvala im što su se radovali za svaki položen ispit kao da je zadnji i bili najveća podrška i vjetar u leđa.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA	4
2.1.1. Sastav ulja	5
2.1.2. Koštice kajsije.....	8
2.2. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA	11
2.2.1. Priprema sirovine.....	12
2.2.2. Prešanje	14
2.2.3. Odvajanje netopljivih nečistoća	16
2.2.4. Pakiranje i skladištenje	17
2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA	18
2.3.1. Enzimsko i mikrobiološko kvarenje.....	18
2.3.2. Kemijski procesi	19
2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	19
2.4.1. Antioksidansi.....	19
2.4.2. Prooksidansi.....	20
2.5. ODRŽIVOST ULJA	20
2.5.1. Određivanje stupnja oksidacije ulja i masti	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. ZADATAK	24
3.2. MATERIJALI I METODE	24
3.2.1. Materijali.....	24
3.2.2. Metode	29
4. REZULTATI	36
5. RASPRAVA	42
5.1. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA	43
5.2. UTJECAJ DODATAKA ANTIOKSIDANSA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST ULJA	44
5.3. OKSIDACIJSKA STABILNOST MACERATA S ULJEM SJEMENKE KOŠTICE KAJSIJE	45
6. ZAKLJUČCI	46
7. LITERATURA	48

Popis oznaka, kratica i simbola

SMK – slobodne masne kiseline

Pbr – peroksidni broj

NN – netopljive nečistoće

PTF – Prehrambeno–tehnološki fakultet Osijek

DPPH – 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil

HCN – cijanovodična kiselina (eng. hydrogen cyanide)

1. UVOD

Kajsija je voćka koja je zastupljena u prehrani ljudi diljem svijeta. Koštica kajsije sadrži endokarp koji okružuje sjemenku, mesnati mezokarp i egzokarp odnosno kožicu ploda. Najčešće korišteni dio ove voćke upravo je mezokarp tzv. mesnati dio. S ciljem smanjenja otpada rađena su brojna istraživanja sastava koštica kajsije te su dobiveni podaci koji ukazuju na visok udio ulja i proteina u sjemenkama ovih koštica.

Upotrebom visokog tlaka dolazi do mehaničkog izdvajanja ulja iz sirovine. Ulje koje se dobiva na ovaj način naziva se sirovo ulje. Ono sadrži nečistoće koje su potencijalni uzročnici kvarenja te ih je potrebno ukloniti procesima taloženja i filtracije. Nakon uklanjanja nečistoća, dobiva se hladno prešano ulje. No, tu brige oko kvarenja ne prestaju. Naime, svako ulje koje se ne skladišti na ispravan način, podložno je kvarenju. Isto tako, svako ulje ima rok trajanja, a da bismo ga odredili, moramo biti dobro upoznati s održivosti ulja.

Održivost ili oksidacijska stabilnost ulja je vrijeme tijekom kojeg se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije. Za određivanje održivosti provode se metode koje se temelje na ubrzanoj oksidaciji ulja. Najčešće primjenjivane u praksi su Rancimat test, OSI indeks te Oven test.

Antioksidansi su tvari koje u malim koncentracijama značajno sprječavaju oksidaciju biljnih ulja. Imaju povoljan utjecaj na zdravlje budući da sprječavaju oksidacijski stres, a njihova primjena je porasla i u zaštiti hrane od oksidacije koja dovodi do kvarenja.

Zadatak ovog diplomskog rada bio je proizvesti hladno prešano ulje sjemenke koštice kajsije te utvrditi utjecaj parametara prešanja (veličina otvora glave preše, temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora) na iskorištenje ulja kao i parametre kvalitete proizvedenog ulja. Također će se provesti priprema tinktura i macerata te će se ispitivati oksidacijska stabilnost proizvedenog ulja s njihovim dodatkom kao i čistog hladno prešanog ulja.

U ovom istraživanju kao antioksidansi korišteni su: ružmarin sitni, ružmarin krupni, lavanda, kadulja, gorušica, ekstrakt ružmarina 0,2 % (Oxyless CS), ekstrakt zelenog čaja (Podravka 2) te tinkture 0,2 % gorušica, 0,2 % kadulja i 0,2 % lavanda.

Oksidacijska stabilnost ulja ispitivana je Oven testom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Glavni izvori masnoća u ljudskoj prehrani su namirnice biljnog i životinjskog podrijetla. Masnoće su dio mnogih sjemenki, kao i plodova biljaka, a nalaze se i u tkivima kopnenih i vodenih životinja (Čorbo, 2008).

Jestiva ulja i masti, zajedničkim imenom lipidi, su esteri masnih kiselina i alkohola glicerola, a sadrže i manje količine negliceridnih sastojaka (1-2%). Ovi organski spojevi su topljivi u organskim otapalima, a netopljivi u vodi. Prema agregatnom stanju, na temperaturi od 20 °C, dijele se na masti i ulja. Sve masti koje se pri navedenoj temperaturi nalaze u tekućem stanju nazivaju se uljima, a one u čvrstom stanju, mastima. Masti životinjskog podrijetla su uglavnom u čvrstom stanju, dok su biljne masti u tekućem stanju. Razlog postojanja masti u tekućem i čvrstom stanju je ovisnost o udjelu zasićenih i nezasićenih masnih kiselina.

Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19): „ Ulja su proizvodi koji se dobivaju iz sjemenki ili plodova biljaka, sastoje se od triglicerida masnih kiselina, a mogu sadržavati i neznatne količine drugih lipida kao što su fosfolipidi, voskovi, neosapunjive tvari, mono- i digliceridi i slobodne masne kiseline. ”

Jestiva ulja mogu se podijeliti u tri kategorije, a to su:

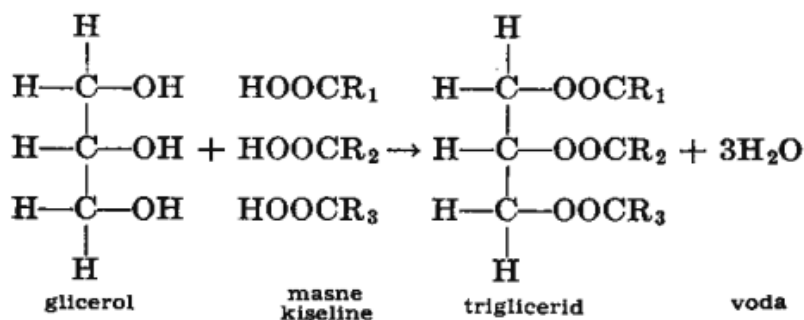
- rafinirana ulja,
- hladno prešana ulja,
- djevičanska ulja.

Rafinirana ulja su dobivena postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja. Glavna razlika između rafiniranih i nerafiniranih ulja je, osim u rafinaciji, to što nerafinirana ulja zadržavaju okus i miris na izvornu sirovinu (Dimić i sur., 1998). Pod jestiva nerafinirana ulja podrazumijevamo hladno prešana i djevičanska ulja. Hladno prešana ulja dobivaju se prešanjem odgovarajućih sirovina na temperaturi do 50 °C, ne prolaze postupak rafinacije, a od naknadnih postupaka dozvoljeno je provesti postupak čišćenja odnosno bistrenja vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Djevičanska ulja dobivaju se na sličan način, upotrebom

mehaničkih postupaka, ali uz upotrebu topline. Također je dozvoljeno provesti postupak čišćenja odnosno bistrenja identičan kao i kod hladno prešanih ulja (NN 11/19).

2.1.1. Sastav ulja

Triacilgliceroli ili trigliceridi su molekule nastale procesom esterifikacije molekule trovalentnog alkohola glicerola i masnih kiselina (**Slika 1**). U biljnim uljima, masne kiseline čine veći dio triglicerida (84-98 %) dok ostatak čine neosapunjive tvari, tzv. negliceridni sastojci. Triacilglicerol kao alkoholna komponenta može stvarati monoestere, diestere i triestere, koji se prema broju vezanih masnih kiselina nazivaju monoacilgliceroli, diacilgliceroli i triacilgliceroli (Čorbo, 2008).



Slika 1 Nastajanje triacilglicerola

Trigliceridi se dijele obzirom na sastav masnih kiselina na molekuli glicerola pa tako imamo jednostavne koji sadrže sve tri jednake masne kiseline i mješovite trigliceride sa sve tri različite masne kiseline na molekuli glicerola (Moslavac, 2020).

Masne kiseline su glavni gradivni elementi acilglicerola i drugih klasa lipida kao što su fosfolipidi, glikolipidi, voskovi i dr. Svaka masna kiselina ima različita svojstva po kojima je ona karakteristična (Čorbo, 2008). Nazivaju se još i monokarboksilnim kiselinama jer sadrže samo jednu karboksilnu skupinu. Ta karboksilna skupina nalazi se na jednom kraju lanca, dok se na drugom nalazi metilna skupina. Svojstva triglicerida ovise o molekulama masnih kiselina kao i o duljini njihova lanca i broju dvostrukih veza. Prirodne masne kiseline imaju paran broj C-atoma. Fizikalna svojstva masnih kiselina ovise o dužini lanca, stupnju nezasićenosti i razgranatosti lanca, a dijele se prema slijedećim osnovama:

Prema broju ugljikovih atoma:

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

Na osnovu nezasićenih veza:

- zasićene masne kiseline,
- nezasićene masne kiseline.

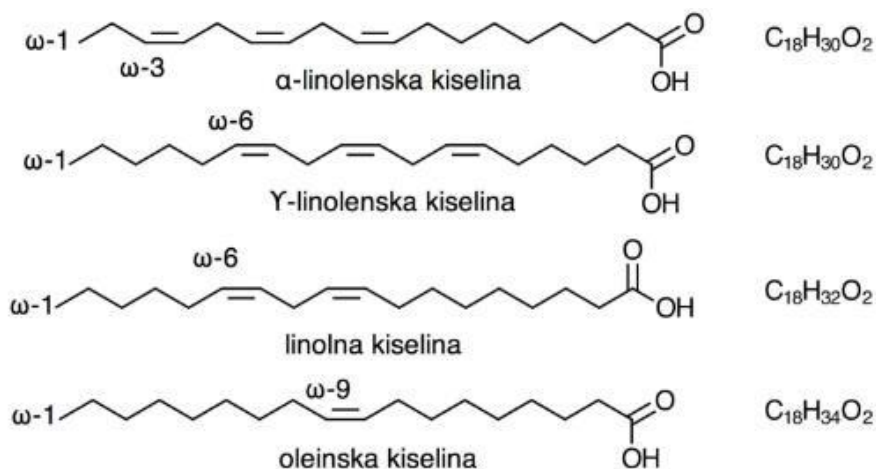
Prema prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze:

- cis oblik,
- trans oblik.

Zasićene masne kiseline sadržavaju samo jednostruke veze te imaju oblik ravnog štapića. Zovu se zasićene jer je kod njih svaki C atom zasićen vodikovim atomom. U prirodnim uljima najčešće dolaze zasićene masne kiseline sa 4 do 22 C atoma. Neke od najvažnijih nezasićenih masnih kiselina su: maslačna, kapronska, kaprilna, kaprinska, laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska, arahidska i behenijska. U biljnim i animalnim mastima najviše su raširene laurinska, miristinska, palmitinska i stearinska masna kiselina (Moslavac, 2020). Opća **formula (1)**

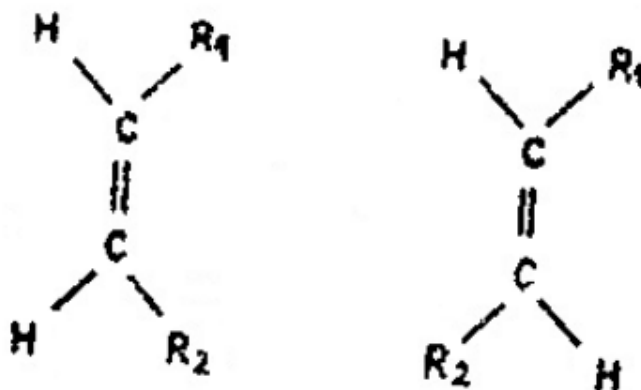


Nezasićene masne kiseline u molekuli sadrže jednu ili više dvostrukih veza (1-6). Mogu biti mononezasićene (jedna dvostruka veza) ili polinezasićene (od dvije do šest dvostrukih veza). Dvostruka veza se može nalaziti na različitim položajima u istoj nezasićenoj masnoj kiselini pa shodno tome postoje različite varijante te kiseline. Oleinska kiselina sadrži 18 C atoma i jednu dvostruku vezu te je značajno zastupljena u suncokretovom, maslinovom i repičinom ulju. Linolna kiselina, koja također sadrži 18 C atoma, ima dvije dvostruke veze. Obzirom da se prva dvostruka veza nalazi na 6 C atomu, naziva se i omega 6- masnom kiselinom (**Slika 2**). Zastupljena je u mnogim uljima, a neka od njih su suncokretovo i sezamovo ulje (Kurečić, 2016).



Slika 2 Nezasićene masne kiseline (Plantagea, 2013)

Već spomenuto, nezasićene masne kiseline se mogu pojaviti u cis i trans obliku (Slika 3). Trans oblik dvostruke veze je termodinamički stabilniji te je dvostruka veza manje aktivna. Nastaje prerađivanjem masti npr. procesom hidrogenacije ulja. Ovim procesom dolazi do smanjenja broja nezasićenih masnih kiselina uz povećanje zasićenih masnih kiselina. U prirodi se nezasićene masne kiseline pronalaze isključivo u cis obliku. Cis i trans oblici su po kemijskom sastavu isti, ali se razlikuju po fizikalnim svojstvima. Za trans oblik se može reći da je neprirodan te bi se konzumacija proizvoda koji sadrže trans masne kiseline trebala izbjegavati budući da isti djeluju nepovoljno na srce i krvožilni sustav (Dimić, 2005).



Slika 3 Cis (lijevo) i trans (desno) izomer nezasićene masne kiseline

Kod jestivih hladno prešanih biljnih ulja, obzirom na to da se ne primjenjuje nikakva rafinacija, niti je ulje izloženo utjecaju povišenih temperatura, trans masnih kiselina ne bi smjelo biti ni u tragovima (Dimić, 2005). Određivanje trans masnih kiselina je važno zbog određivanja kvalitete masti i kontrole procesa hidrogenacije. Primjenom termičkog tretmana tijekom rafinacije, postoji mogućnost nastajanja trans-izomera, što objašnjava izostanak istih u uljima proizvedenim hladnim prešanjem (Čorbo, 2008).

Esencijalne masne kiseline potrebno je unijeti hranom budući da ih naš organizam ne može sam sintetizirati. Najvažnije su linolna (omega 6 masna kiselina), α -linolenska (omega 3 masna kiselina) i arahidonska polinezasićena masna kiselina sa 18, 20 i 22 ugljikova atoma te dvije do šest dvostrukih veza cis-konfiguracije. Izvori ovih esencijalnih masnih kiselina su biljna ulja pa tako u suncokretovom pronalazimo linolnu, u sojinom linolensku dok se arahidonska nalazi samo u animalnim mastima (Čorbo, 2008).

Negliceridni sastojci čine tek 1-2 % udjela u ulju, a izuzetak su ulje soje i pamuka gdje je njihov udio od 3,5 do 4 %. Karotenoidi, liposolubilni vitamini, tokoferoli, steroli, fosfolipidi, pigmenti, voskovi, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi, ketoni i tragovi metala pripadaju skupini negliceridnih sastojaka. Neki od njih, poput karotenoida i liposolubilnih vitamina su vrlo poželjni, dok su tragovi metala i voskovi vrlo nepoželjni jer značajno smanjuju kvalitetu ulja. Važno je istaknuti tokoferole, poželjne negliceridne sastojke, za koje se smatra da su prirodno prisutni antioksidansi biljnih ulja. Najbolje antioksidacijsko djelovanje pokazuju izomerni oblici δ -tokoferol i γ -tokoferol. Ovi poželjni negliceridni sastojci su više prisutni u biljnim uljima nego u animalnim mastima što potvrđuje činjenicu da je animalna mast podložnija kvarenju (Moslavac i sur.,2019).

2.1.2. Koštice kajsije

Marelica ili kajsija, pripada rodu *Prunus* porodice *Rosaceae*. Stabla kajsije mogu biti 2-10 metara visine, a dostižu zrelost u rod nakon 3-4 godine. Usporedbom s drugim voćnim vrstama, otpornija je na biljne bolesti i štetnike (Zlatić, 2011). Plodovi sazrijevaju u lipnju, a u Hrvatskoj se beru od lipnja do kraja srpnja. Svježi plodovi koriste se kao stolno voće, a mogu se koristiti i kao sirovina

za preradu pri čemu je moguće dobiti sokove, džemove, pekmeze i kompote. Bogatog su sastava te obiluju šećerima, organskim kiselinama, vitaminima i mineralima (Zlatić, 2011). Ubraja se u koštuničavo voće, a osim koštice sadrži i žuti mesnati dio te narančastu tanku vanjsku kožu (**Slika 4**). Sjemenke koštice sadrže do 50 % ulja pa su svoju primjenu pronašle i u industriji ulja (Zhang i sur.,2020). Sadrže masne kiseline, tokoferole i terpenoidne fenolne spojeve koji pokazuju antioksidacijsko, antikarcinogeno, antimikrobno i protuupalno djelovanje. Dobiveno ulje, osim u prehrani, koristi se i u kozmetici za njegu kože, ali i liječenje kožnih bolesti poput akni. Slično bademovom ulju, lagane je teksture te se zbog slabe viskoznosti relativno brzo upija u kožu. Dokazano je i da štiti od UV zračenja. Zabilježeno je da pomaže i kod vaginalnih infekcija, ulcera, anoreksije i upale uha (Semwal i sur., 2023).



Slika 4 Plod marelice

Postoji oko tristo sorti marelica, a neke od njih se mogu podijeliti na:

Vodeće sorte:

- Grosse Fruhe (Velika rana),
- Magyar kajszi (Mađarska najbolja),
- Kecskai rozsa (Kečkemetska ruža).

Prateće sorte:

- Stark Early Orange,
- Čečensko zlato (Miljković, 1991).

Koštica kajsije su nusprodukt koji zaostaje nakon prerade ploda kajsije, a njegova sjemenka (**Slika 5**) sadrži veliku količinu ulja značajnog nutritivnog sastava. Također, koštice kajsije sadrže široku paletu bioaktivnih komponenti te pokazuju značajno antioksidacijsko djelovanje prvenstveno zbog sadržaja polifenola i karotenoida (Kurečić, 2016). Prema sastavu, sjemenka se sastoji od sjemenog omotača, endosperma i klice. Prema okusu se razlikuje njihova primjena u industriji pa se tako sjemenke slatkog okusa koriste u konditorskoj industriji dok se gorke sjemenke koriste u proizvodnji ulja. Sadržaj proteina varira od 23-28 %, a sadrže i osam različitih esencijalnih aminokiselina. U sjemenkama se mogu pronaći i određene količine mineralnih tvari poput fosfora, kalija, magnezija, natrija, željeza i cinka, a dobar su izvor i prehrambenih vlakana. Gorki okus dolazi od cijanogenog glikozida, zvanog amigdalina. Naziva se još i vitaminom B17 (iako nije vitamin), a koristio se i kao lijek protiv raka u alternativnoj medicini. Laboratorijskim istraživanjima dosad nije dokazano njegovo antikarcinogeno djelovanje. Europska unija odredila je gornju granicu HCN-a u sjemenkama kajsije, zbog mogućnosti njegovog toksičnog djelovanja. (Klapec i sur., 2022). Gorke kajsije imaju visoku razinu amigdalina dok slatke imaju znatno niže. Isto tako kod divljih koštica kajsije koncentracije HCN-a su znatno više (180-200 mg/100 g) u odnosu na domaće gorke sorte (11-12 mg/100 g) (Semwal i sur., 2023). Sadržaj ulja u sjemenkama je oko 50 %, a čine ga poli- i mononezasićene masne kiseline, posebno oleinska (60-70 %) te linolna (25-30 %) masna kiselina. Oleinska, mononezasićena masna kiselina, ima poseban značaj u ljudskoj prehrani budući da pomaže u snižavanju razine triglicerida, LDL-a te ukupnog kolesterola. Također održava ulje stabilnijim reducirajući pojavu oksidacije ulja. Linolna, esencijalna masna kiselina, pomaže u očuvanju zdravlja raznih funkcija u organizmu te rast i razvoj organizma (Zlatić, 2011).



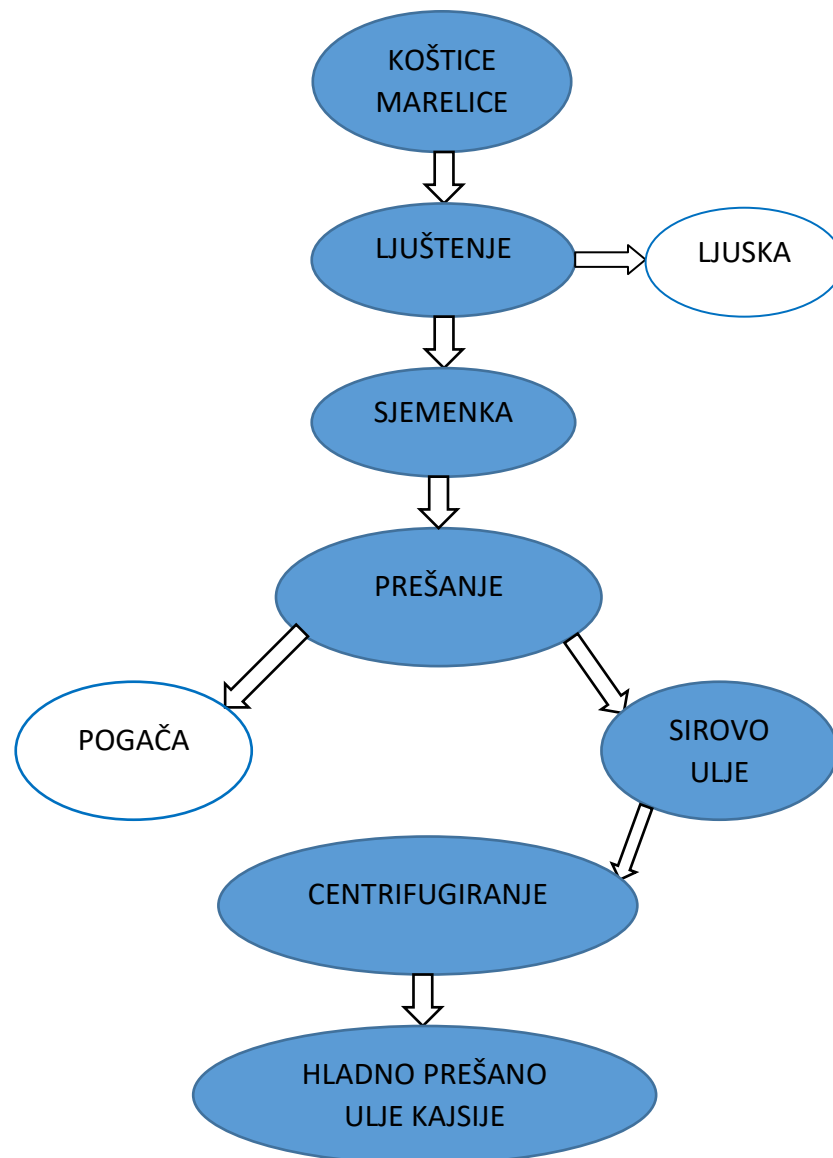
Slika 5 Sjemenke marelice

2.2. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Hladno prešana ulja su proizvodi dobiveni prešanjem odgovarajućih sirovina na temperaturi do 50 °C. Prešanje je tehnološki postupak pomoću kojega se iz prethodno pripremljenih sjemenki izdvaja ulje. Riječ je o mehaničkoj ekstrakciji čiji je princip primjena visokih tlakova. Ovaj najstariji način proizvodnje ulja, koristi se ukoliko se žele dobiti delikatesna i aromatična ulja (Moslavac, 2020). Takva ulja su najčešće skuplja jer se ovim postupkom sačuvaju organoleptička svojstva, ali se dobije znatno manje ulja u usporedbi s postupcima ekstrakcije s organskim otapalima i primjene topline.

Tehnološki proces proizvodnje hladno prešanih ulja (**Slika 6**) može se podijeliti u dvije faze:

- priprema sirovine za izdvajanje ulja,
- izdvajanje ulja mehaničkim putem.



Slika 6 Blok shema tehnološkog postupka proizvodnje hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije

2.2.1. Priprema sirovine

Priprema sirovine prije prešanja uključuje ljuštenje koštica i čišćenje sjemena, odnosno njegovo odvajanje od ostataka koštica.



Slika 7 Čišćenje sjemena od ljuske

Ljuštenje se odvija neposredno prije daljnje prerade, a uklanja se ljuska koja ima funkciju zaštite sjemena od klimatskih ili drugih štetnih čimbenika. Sadrži vrlo malo masti, celuloznih i hemiceluloznih tvari te se može iskoristiti u kemijskoj ili papirnoj industriji (Tutić, 2017). Način ljuštenja ovisi o čvrstoći same ljuske te o njevoj priljubljenosti na jezgru sjemena. Koriste se različiti uređaji tzv. ljuštilice koje se prilagođavaju ovisno o vrsti uljarice, obliku sjemena, veličini i drugim karakteristikama, a to su:

- mlin čekićar,
- mlin na valjke,
- mlin s rotirajućim pločama i dr.

Ljuštenje se odvija najčešće mehaničkim putem u dvije faze: razbijanje ljuske (**Slika 8**) i oslobađanje jezgre sjemenke te odvajanje ljuske od jezgre sjemenke (**Slika 7**).



Slika 8 Ljuštilica za razbijanje ljuske

2.2.2. Prešanje

Postupak prešanja odvija se pomoću pužnih (**Slika 9**) ili hidrauličkih preša, iako je u današnje vrijeme zastupljenije prešanje na pužnim prešama. Njihov način rada odgovara kontinuiranom postupku, a sastoje se od sljedećih dijelova: vodoravni puž na glavnoj osovini, koš koji se nalazi oko puža, uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše. Princip rada temelji se na porastu tlaka koji se postiže kada pužnica gura sjemenke iz većeg zatvorenog prostora u manji pri čemu dolazi do cjeđenja ulja

(Moslavac,2020). Regulacija tlaka moguća je regulacijom debljine pogače na način da se postavi odgovarajuća konstrukcija izlaznog konusa (**Slika 10**). Zbog visokog tlaka koji pritišće materijal dolazi do trenja uslijed čega može doći do znatnog povišenja temperature (do 170 °C). Kod proizvodnje hladno prešanog ulja, temperatura izlaznog ulja ne smije prijeći 50 °C pa se prešanje provodi pri blažim uvjetima, a to uzrokuje manji prinos ulja (Kostelac, 2014).



Slika 9 Pužna preša za proizvodnju ulja koštice marelice



Slika 10 Izlaz pogače tijekom prešanja

2.2.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Nakon prešanja u sirovom ulju zaostaju mehaničke nečistoće kao što su masna prašina i dijelovi sjemena ili ploda uljarica različite veličine. Njihova količina ovisi o konstrukciji preše, procesima pripreme sirovine prije prešanja, tlaku u preši, vrsti sirovine itd. Sirovine čije su pogače čvrste daju ulje s manje nečistoća u odnosu na one koje daju sipke pogače (Čorbo, 2008).

Odvajanje netopljivih nečistoća iz sirovog ulja moguće je:

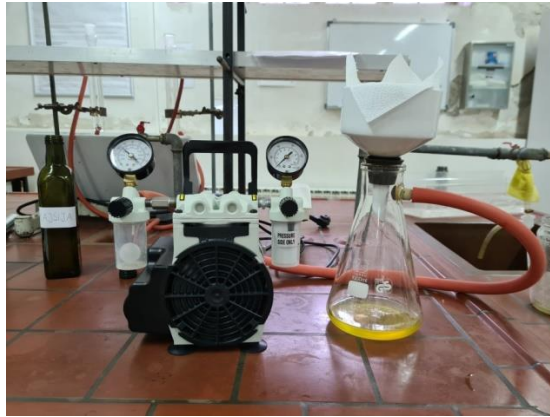
- taloženjem (sedimentacijom),
- filtracijom (filter preša),
- centrifugalnim separatorom.

Odvajanje nečistoća taloženjem (sedimentacijom)

Zbog veće specifične mase, dijelovi nečistoća izdvajaju se taloženjem na dno posude ili rezervoara. Ovo je najjednostavniji način odvajanja nečistoća od ulja. Taloženje traje nekoliko tjedana, a najbolje ga je provesti u rezervoarima koji na raznim visinama imaju ventile za odvod bistrih slojeva ulja (Dimić, 2005).

Odvajanje nečistoća filtracijom

Sirovo ulje se propušta kroz filter na kojemu zaostaju nečistoće, a pročišćeno ulje prolazi kroz filter (**Slika 11**). Ovaj postupak može se ponavljati više puta po potrebi, a kao filtersko sredstvo mogu se koristiti različiti materijali poput pamuka, lana, sintetičkih vlakana itd. (Čorbo, 2008). Brzina filtracije ovisi o veličini pora filtera, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filteru (Dimić, 2005).



Slika 11 Vakuum filtracija sirovog ulja

2.2.4. Pakiranje i skladištenje

Vrlo je važno, neposredno nakon pročišćavanja ulja, pravilno provesti proces pakiranja. Hladno prešano ulje je podložno kvarenju koje mogu ubrzati svjetlost, kisik i neodgovarajuća temperatura. Ambalaža igra važnu ulogu u zaštiti ulja od gore navedenih čimbenika. Ona stvara barijeru između proizvoda i okoliša, štiteći ga tako od štetnih čimbenika. Sastav ambalažnog materijala ne smije migrirati u proizvod, stoga je važno dobro odabrati materijal koji neće reagirati s proizvodom. Najčešće se upotrebljavaju polimerni materijali, tamno staklo (**Slika 12**), inox te kombinirani materijali (Tutić, 2017). Ambalaža također treba sadržavati deklaraciju proizvoda.



Slika 12 Hladno prešano ulje košnice kajsije

2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Uvjeti prerade, skladištenja pa i sam sastav ulja utječu na stupanj kvarenja. Promjena organoleptičkih svojstava među prvim je znakovima kvarenja. Ona nam daje do znanja da ulje više nema istu kvalitetu te da je velika mogućnost da je došlo do gubitka nutritivne vrijednosti kao i do nastajanja razgradnih produkata. Kako do toga ne bi došlo, potrebno je prepoznati uzrok kvarenja, mehanizam procesa nastajanja i način sprječavanja.

Vrste kvarenja ulja su:

a) Enzimski i mikrobiološki procesi:

- hidrolitička razgradnja,
- β -ketooksidacija

b) Kemijski procesi:

- autooksidacija,
- termooksidacijske promjene,
- reverzija.

2.3.1. Enzimsko i mikrobiološko kvarenje

Hidrolitička razgradnja odvija se u prisustvu vode i lipolitičkih enzima. Porastom temperature ubrzava se kvarenje. Kod ove vrste kvarenja dolazi do hidrolize masti te se oslobađaju masne kiseline iz molekule triglicerida. Produkti nastali ovim kvarenjem su ketoni. Na temperaturama višim od 80 °C i nižim od -20 °C dolazi do inaktivacije enzima te je kvarenje spriječeno. Stupanj kvarenja nastalog ovim putem određuje se određivanjem udjela SMK u ulju ili masti.

B-ketooksidaciju uzrokuju gljivice *Aspergillus* i *Penicillium* te bakterije *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Posljedica je promjena mirisa i okusa, a djelovanjem nekih vrsta mikroorganizama može doći i do promjene boje masti (Čorbo, 2008).

2.3.2. Kemijski procesi

Autooksidacija je najčešći proces kvarenja koji se odvija kod svih vrsta biljnih ulja i animalnih masti. Oksidiraju prvenstveno polinezasićene masne kiseline pod utjecajem svjetla, kisika i iona metala, a reakciju kataliziraju i enzimi lipoksigenaze. To je lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala koja se odvija u tri koraka, a to su: inicijacija, propagacija i terminacija. U prvom koraku nastaje slobodni radikal masnih kiselina, u drugom hidroperoksidi i slobodni radikali peroksida, a u trećem slobodni radikali reagiraju međusobno stvarajući stabilne spojeve (Klapec i sur., 2022).

2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

2.4.1. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijske tvari koje, dodane u malim koncentracijama, značajno usporavaju oksidacijsko kvarenje biljnih ulja donirajući vodik koji se veže na slobodni radikal masne kiseline ili peroksida. Da bi neka tvar bila antioksidans, ona mora lako oslobađati vodik. Zbog toga je najveći broj antioksidanasa fenolnog tipa jer imaju aktivni H atom. Postoji velik broj prirodnih i sintetskih antioksidanasa.

Najpoznatiji prirodni antioksidansi su tokoferoli te ekstrakti začinskih biljaka poput ružmarina, zelenog čaja i dr. Prednost ovih antioksidanasa je zadržavanje na visokim temperaturama (98-194 °C). Dodaju se u koncentraciji od 0,05 – 0,3 %, a prilikom određivanja koncentracije koja će se dodati potrebno je pripaziti da ne dođe do promjene senzorskih svojstava ulja i masti.

Sintetski antioksidansi koji se najviše upotrebljavaju su: butil hidroksianisol (BHA), butil hidroksitoluen (BHT), propil galat (PG), tercijarni butilhidrokinon (TBHQ), butilgalat (BG), oktilgalat (OG) i dodeciligalat (DG). Dodaju se u koncentraciji 0,01 – 0,02 % (Čorbo, 2008).

Neki od zahtjeva koje antioksidansi moraju ispuniti su: da se dobro otapaju u mastima i uljima, da imaju aktivno djelovanje prilikom dodavanja u malim koncentracijama (0,001 – 0,002 %), da ne smiju prouzrokovati stran okus, miris i boju ulja, ni nakon dužeg skladištenja ili zagrijavanja itd. (Čorbo, 2008).

Ispitivanja pokazuju kako je, za stabilizaciju ulja, bolje dodati smjesu antioksidanasa kako bi se postiglo njihovo sinergističko djelovanje. Prije toga je važno ispitati koje antioksidanse koristiti u smjesi i za koje ulje (Moslavac, 2020).

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodani uz antioksidans produžuju njegovo djelovanje do 3 puta. To su organske kiseline (limunska, askorbinska, vinska) i lecitin. Dodaju se u koncentracijama od 0,005 – 0,02 % (Čorbo, 2008).

2.4.2. Prooksidansi

Prooksidansi su tvari koje ubrzavaju proces autooksidacije. Najveći utjecaj imaju temperatura, svjetlo i tragovi metala (Cu, Fe, Ni i dr.). Kod povišene temperature se ubrzava autooksidacija, uslijed razgradnje hidroperoksida, a nastanak produkata autooksidacije je znatno sporiji kod niskih temperatura skladištenja. Tako se, na primjer, pri 5 °C, u tamnoj ambalaži te bez prisustva iona metala, najbolje usporava autooksidacija. Tamna ambalaža sprječava svjetlost nižih valnih duljina (UV) da prodire do ulja koje se u njoj nalazi te se na taj način usporava autooksidacija. Također, moguće je koristiti i prozirnu plastiku ukoliko se u nju doda UV apsorber. Ioni metala mogu reagirati s masnim kiselinama ili katalizirati razgradnju lipidnih hidroperoksida. Sadržaj metala reducira se rafinacijom. Pigmenti također mogu biti prooksidansi. Npr. klorofil u prisustvu svjetla djeluje prooksidativno, dok u mraku djeluje antioksidativno (Klapec i sur., 2022).

2.5. ODRŽIVOST ULJA

Održivost ulja je vrijeme tijekom kojeg se ulje može čuvati bez jače promjene oksidacijske stabilnosti. Upravo zbog toga, održivost se određuje preko oksidacijske stabilnosti. Metode koje se primjenjuju temelje se na ubrzanoj oksidaciji ulja pod utjecajem jednog ili više čimbenika koji ubrzavaju proces npr. utjecaj temperature ili zraka (Dimić, 2005).

Metode koje se najčešće provode su:

- Rancimat test (ISO- metoda),
- OSI indeks (AOCS-metoda),
- Schaal oven test (Oven test),
- AOM test (Swift test),
- Test održivosti na 98 °C.

Rancimat test je test koji se bazira na ubrzanom kvarenju povećanjem temperature i propuhivanjem zraka kroz uzorak. Indukcijski period određuje se prema količini izdvojenih isparljivih kiselina, poput mravlje, octene, propionske, maslačne i kapronske kiseline. Znatne količine ovih kiselina nastaju na kraju indukcijskog perioda te se uvode iz reakcijske posude u destiliranu vodu gdje se mjeri provodljivost pomoću koje se indirektno može pratiti oksidacija ulja (Dimić, 2005). Dužina indukcijskog perioda također pokazuje otpornost ulja prema oksidaciji te što je on duži, bolja je održivost.

Schaal oven test je test koji koristi povišenu temperaturu kao faktor ubrzanja oksidacije. Uzorak se drži u sušioniku na 63 °C, a kako bi se pratio porast oksidacije, određuje se peroksidni broj i prate promjene senzorskih svojstava.

Rezultati se mogu izraziti na više načina i to kao:

- vrijeme u danima za koje peroksidni broj dostigne određenu vrijednost,
- vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena,
- vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti putem senzorskih ispitivanja (Dimić, 2005).

2.5.1. Određivanje stupnja oksidacije ulja i masti

Budući da se u oksidiranom ulju mogu nalaziti različiti razgradni produkti, potrebno je primjeniti više različitih metoda kako bi se odredio stupanj oksidacije ulja i masti.

Najčešće primjenjivane metode su: senzorka ispitivanja, određivanje peroksidnog i anisidinskog broja te specifične apsorbancije (Čorbo, 2008).

Senzorsko ispitivanje se temelji na određivanju organoleptičkih svojstava uzorka kao što su okus i miris koji se mijenjaju zbog prisutstva razgradnih produkata oksidacije. Najčešće je to okus i miris po užglosti.

Peroksidni broj (Pbr) predstavlja indikator svježine odnosno užglosti masti i ulja. Koristi se kod nerafiniranih biljnih ulja kod kojih je teško odrediti senzorska svojstva zbog izražene arome. Najčešće se koriste jodometrijske metode, a izražava se u milimolovima aktivnog kisika po kilogramu masti ($\text{mmol O}_2/\text{kg}$).

Anisidinski broj (Abr) omogućava direktno određivanje sadržaja isparljivih karbonilnih spojeva, odnosno sekundarnih produkata oksidacije (Dimić, 2005). Temelji se na reakciji viših nezasićenih aldehida s p- anisidinom u kiselom mediju.

Specifična apsorbancija je fizikalna metoda određivanja maksimuma apsorpcije u UV području kojeg prirodna neoksidirana ulja ne pokazuju. Konjugirani dieni i hidroperoksidi pokazuju maksimum apsorpcije na 232 nm, a konjugirani trieni, aldehidi, ketoni i dr. na 270 nm. Što su vrijednosti apsorbancije veće, ulja su više oksidirana (Čorbo, 2008).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je proizvesti hladno prešano ulje sjemenke koštice kajsije koristeći pužnu prešu i pri tome ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja (veličina otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora) na iskorištenje ulja kao i odrediti osnovne parametre kvalitete proizvedenog ulja (Pbr, SMK, vlaga, netopljive nečistoće). Prije prešanja određen je udio ulja i vlage u sjemenkama, a nakon prešanja i udio vlage i ulja u pogači (nusproizvod prešanja). Nadalje, bilo je potrebno proizvesti ekstrakte i macerate koji će se koristiti kod ispitivanja oksidacijske stabilnosti proizvedenog hladno prešanog ulja kao antioksidansi. Ispitivati će se utjecaj dodataka antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja kajsije primjenom Oven testa tijekom 10 dana. Prije određivanja oksidacijske stabilnosti određeni su parametri kvalitete ulja kao što je PBr, SMK, netopljive nečistoće te udio vlage u ulju.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Za ovo istraživanje korištene su sjemenke koštice kajsije. Provedeno je ukupno 5 pokusa prešanja, a za svaki je korišteno 500 g sjemenki. Prešanjem sjemenki na pužnoj preši dobiveno je sirovo ulje (**Slika 13**) čija se oksidacijska stabilnost ispituje nakon taloženja i filtriranja, dakle na proizvedenom hladno prešanom ulju.



Slika 13 Pogača i sirovo ulje dobiveno prešanjem sjemenke koštice kajsije

Košnice kajsije su prikupljene od privatnog proizvođača na području grada Osijeka te očišćene od mezokarpa i osušene u hladu na prirodnom vjetru. Skladištene su u vrećama na suhom i tamnom mjestu pri sobnoj temperaturi. Prije prešanja su oljuštene te su sjemenke odvojene i korištene za proizvodnju hladno prešanog ulja (**Slika 14**).



Slika 14 Neoljuštene (lijevo) i oljuštene (desno) sjemenke marelice

Antioksidansi

Ekstrakt ružmarina (tip OxyLess® CS) prirodni je ekstrakt listova ružmarina (*Rosmarinus officinalis* L.) proizveden u praškastom obliku u Francuskoj (tvrtka Naturex). Udio karnosolne kiseline je od 20 do 25 %, a suha tvar ekstrakta je 92 – 98 %. U ispitivanju je upotrijebljen u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

Ekstrakt zelenog čaja sa sadržajem polifenola 95 %, upotrijebljen je u udjelu 0,2 % na masu ulja.

Ekstrakt gorušice proizveden je s etanolom na PTF-u Osijek. Nakon odstranjivanja zrelih, osušenih sjemenki gorušice, pomiješane su sa 70 %-tnim etanolom u omjeru 1:5. Nakon 10 dana čuvanja u zatvorenim staklenkama (**Slika 15**) provedena je filtracija preko filter papira (**Slika 16**). Pomoću rotavapora (**Slika 17**) je otparen etanol te je dobiveni ekstrakt korišten kod određivanja oksidacijske stabilnosti ulja. Na isti način dobiven je ekstrakt kadulje i ekstrakt lavande korišteni u ovom istraživanju u svojstvu prirodnih antioksidanasa.



Slika 15 Tinktura gorušica i macerat gorušica



Slika 16 Filtracija tinktura



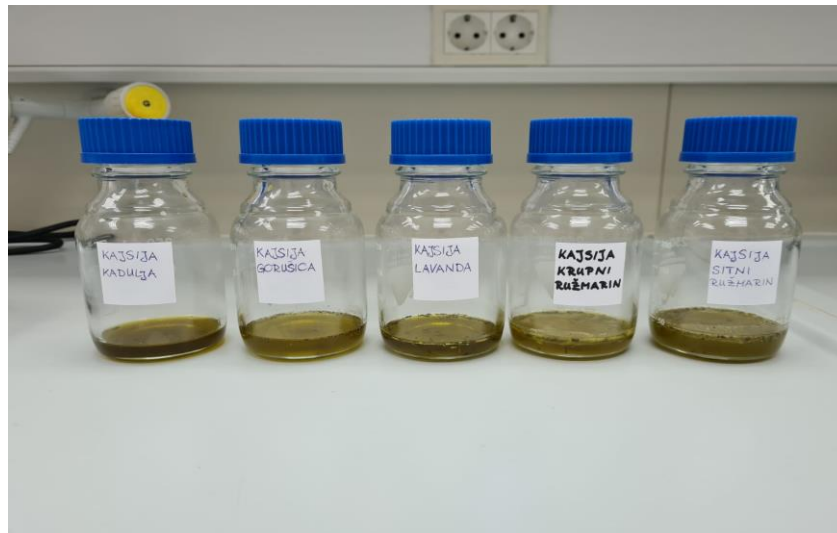
Slika 17 Otparavanje etanola iz tinktura na rotavaporu radi dobivanja ekstrakata

Macerati

Macerati se dobivaju dodatkom bilja u nerafinirano ulje. Prvenstveno se odvoje dijelovi bilja od grančice (lavanda, gorušica, kadulja, sitni i krupni ružmarin) te se samelju, a nakon toga dodaju u ulje. Nakon 10 dana čuvanja u zatvorenim staklenkama, ulje se centrifugira (**Slika 18**) kako bi se što više odvojili dijelovi bilja od ulja obogaćenog antioksidansima. Na ovaj način dobili smo macerat ružmarin sitni, macerat ružmarin krupni, macerat lavanda, macerat kadulja i macerat gorušica (**Slika 19**).



Slika 18 Centrifuga



Slika 19 Macerati nakon centrifugiranja

Pužna preša

Za proizvodnju hladno prešanog ulja koštice marelice, korištena je kontinuirana pužna preša tipa SPU 20, kapaciteta prešanja 20 – 25 kg/h, snage elektromotora 1,5 kW. Proizvođač ove preše je tvrtka „ElektroMotor-Šimon“. Korišteni su nastavci promjera 7 mm, 9 mm i 11 mm koji određuju debljinu pogače (**Slika 20**).



Slika 20 Nastavci koji reguliraju debljinu pogače

3.2.2. Metode

Određivanje udjela ulja i vlage u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama i zaostali udio ulja u pogači određuje se standardnom metodom ekstrakcije po Soxhletu (**Slika 21**). Za provedbu ove metode koriste se tikvice, ekstraktor i hladilo. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja se ekstraktor s tuljkom u kojem je uzorak, dodaje se otapalo petrol – eter te hladilo. Slijedi kontinuirana ekstrakcija, a nakon nje, otapalo se predestilira, a zaostalo ulje suši i važe. Udio ulja računa se po **formuli (2)**:

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

gdje je:

a – masa tikvice s uljem (g),

b – masa prazne tikvice (g),

c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 21 Ekstrakcija ulja po Soxhletu

Udio vlage određuje se u sušioniku pri temperaturi 103 ± 2 °C. Samljeveni uzorak stavi se u posudici bez poklopca u zagrijani sušionik. Nakon 2 sata, posudica se zatvori i s poklopcem stavlja u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Ohlađeni uzorak ponovno se važe te se stavlja u sušionik na 1 sat. Sušenje se ponavlja do konstantne mase tj. dok razlika između dva

uzastopna mjerenja ne bude najviše 0,005 g. Udio vlage izražava se u postotcima (%), a računa se prema **formuli (3)**:

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

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).

Određivanje stupnja djelovanja preše

Na temelju udjela ulja u sirovini i dobivenoj pogači računa se prinos prešanog ulja odnosno stupanj djelovanja preše (Dimić i Turkulov, 2000).

Količina sirovog ulja dobivenog nakon prešanja računa se prema **formuli (4)**:

$$U = U_o - U_p \times (a / b) (\%) \quad (4)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%),

U_o - udio ulja u sirovini (%),

U_p – udio ulja u pogači (%),

a – suha tvar u sirovini (%),

b - suha tvar u pogači (%).

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

$$P = (U / U_o) \times 100 (\%) \quad (5)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%),

U_o - udio ulja u sirovini (%).

Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Određivanje peroksidnog broja (Pbr) provodi se svaki dan tijekom 10 dana testiranja oksidacijske stabilnosti kako bi se utvrdila svježina odnosno užeglost ulja (**Slika 22**). Uzorak ulja otapa se u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma, promiješa i doda otopina kalijevog jodida. Uzorak se miješa rukom točno jednu minutu, zatim razrijedi prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Dodaje se škrob kao indikator i odmah se titrira otopinom natrijevog tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Na isti način se radi slijepa proba, ali bez ulja.

Izračunava se prema **formuli (6)**:

$$\text{PBr} = (a - b) \times 5 / c \text{ (mmol O}_2 \text{ / kg)} \quad (6)$$

gdje je:

a = mL 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošen za uzorak ulja,

b = mL 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošen za slijepu probu,

c = masa uzorka (g).



Slika 22 Određivanje peroksidnog broja u ulju

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Udio slobodnih masnih kiselina u ulju ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, a može se izraziti kao:

- kiselinski broj,
- kiselinski stupanj,
- % SMK (oleinske kiseline).

Uzorak se odvaži, doda se smjesa otapala etera i etanola te se promućka. Zatim se dodaje fenolftalein kao indikator te se titrira s NaOH do promjene boje. Udio SMK izražava se kao postotak oleinske kiseline (g OLAC / 100 g masti ili ulja) i računa se prema sljedećoj **formuli (7)**:

$$\text{SMK} = V \times c \times M / 10 \times m \text{ (\% oleinske kiseline)} \quad (7)$$

gdje je:

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

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

M – molekularna masa oleinske kiseline (282 g/ mol),

m - masa uzorka ulja (g).

Određivanje vlage u ulju

Količina vlage i hlapljivih tvari je važan pokazatelj kvalitete ulja jer kod sirovih ulja predstavlja nečistoću. Zbog prisutnosti vlage dolazi do hidrolitičkih promjena što može rezultirati povećanjem kiselosti ulja zbog povećanja udjela slobodnih masnih kiselina. Princip određivanja temelji se na isparavanju vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku pri 103 ± 2 °C do konstantne mase, a gubitak mase se utvrđuje vaganjem. Računa se prema **formuli (8)**:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m^1 - m_o} \times 100 \quad (8)$$

gdje je:

m_o - masa staklene posudice (g);

m_1 - masa staklene posudice i uzorka (g);

m_2 - masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g).

Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće su karakteristične za sirova biljna ulja, a njihova količina je limitirana odgovarajućim standardima za određenu vrstu ulja. Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), hladno prešana ulja smiju sadržavati najviše 0,05 % netopljivih nečistoća. Određuju se primjenom standardne metode prema normi HRN EN ISO 663: 1992 (HRN, 1992.). Princip određivanja temelji se na tretiranju uzorka odgovarajućim organskim otapalom kao što je n-heksan ili petrol – eter. Dobivena otopina se filtrira kroz stakleni filter lijevak sa sinteriranim dnom uz ispiranje taloga istim otapalom. Zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase (**Slika 23**) te važe.

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

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

gdje je:

m_o - masa uzorka (g),

m_1 - masa osušenog filter – lijevka (g),

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



Slika 23 Sušenje uzoraka za određivanje vlage i netopljivih nečistoća

Određivanje antioksidacijske stabilnosti prirodnih antioksidanasa DPPH metodom

DPPH metoda je najčešće korištena *in vitro* metoda za efikasno određivanje antioksidacijske aktivnosti koja je bazirana na razmjeni H- atoma ili elektrona između antioksidanasa iz biljnog ulja i DPPH radikala u otopini (Ahn i sur., 2004). Ovom metodom mjeri se apsorbancija otopine spoja određene antioksidacijske aktivnosti nakon reakcije s DPPH radikalom. Temelji se na sposobnosti uklanjanja radikala antioksidansom. DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) je stabilan slobodni radikal zbog delokalizacije elektrona preko cijele molekule (Pregiban, 2017). Prilikom miješanja otopine DPPH radikala s uzorkom koji sadrži tvari koje mogu donirati svoj atom vodika DPPH radikal, ljubičasto obojenje prelazi u svijetlo ljubičasto, odnosno žuto, ovisno o količini antioksidanasa u dodanom uzorku.

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Tijekom određivanja oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije i macerata (proizvod na bazi ulja) korišteni su slijedeći uzorci:

1. Čisto hladno prešano ulje sjemenke koštice kajsije,
2. Macerat ružmarin sitni,
3. Macerat ružmarin krupni,
4. Macerat lavanda,

5. Macerat kadulja,
6. Macerat gorušica,
7. Ulje + 0,2 % ekstrakt ružmarina (OxyLess CS),
8. Ulje + 0,2 % ekstrakt zelenog čaja,
9. Ulje + 0,2 % ekstrakt gorušice,
10. Ulje + 0,2 % ekstrakt kadulje,
11. Ulje + 0,2 % ekstrakt lavande.

Oven test

Uzorci se zagrijavaju u termostatu pri temperaturi 63 °C. Svaka 24 sata uzorkuje se 1 g svakog uzorka u dvije paralele te se određuje peroksidni broj. Uzorci se nakon toga ponovno vraćaju u termostat, a postupak se ponavlja narednih 10 dana.

4. REZULTATI

Prije procesa prešanja određen je udio vlage u sjemenkama te iznosi 5,48 % kao i udio ulja u sjemenkama koji je 40,24 %. Masa polazne sirovine za svaki pokus prešanja iznosi 0,5 kg.

Tablica 1 Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja sjemenke koštice kajsije pri temperaturi grijača glave preše 90 °C i frekvenciji elektromotora 30 Hz na iskorištenje hladno prešanog ulja

Parametri prešanja	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 11 mm	200	165	38	316,77	14,55	7,73	65,41
N = 9 mm	215	175	39	296,67	11,12	7,62	74,06
N = 7 mm	232	190	42,5	298,52	10,51	7,64	75,62

N – veličina otvora glave preše, definira promjer pogače (mm)

Tablica 2 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše kod prešanja sjemenke koštice kajsije pri 30 Hz i 7 mm na iskorištenje hladno prešanog ulja

Parametri prešanja	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
T = 90 °C	232	190	42,5	298,52	10,51	7,64	75,62
T = 110 °C	220	185	51,0	304,37	10,94	7,29	74,23

T – temperatura grijača glave preše (°C)

Tablica 3 Utjecaj frekvencije elektromotora kod prešanja sjemenki koštice kajsije pri temperaturi glave preše 90 °C uz nastavak za izlaz pogače s otvorom 7 mm na iskorištenje hladno prešanog ulja

Parametri prešanja	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Vrijeme (min)	Stupanj djelovanja preše (%)
F = 30 Hz	232	190	42.5	298,52	10,51	11,38	75,62
F = 40 Hz	220	175	46.5	298,69	10,92	7,46	74,50

F – frekventni regulator, regulira brzinu pužnice preše (Hz)

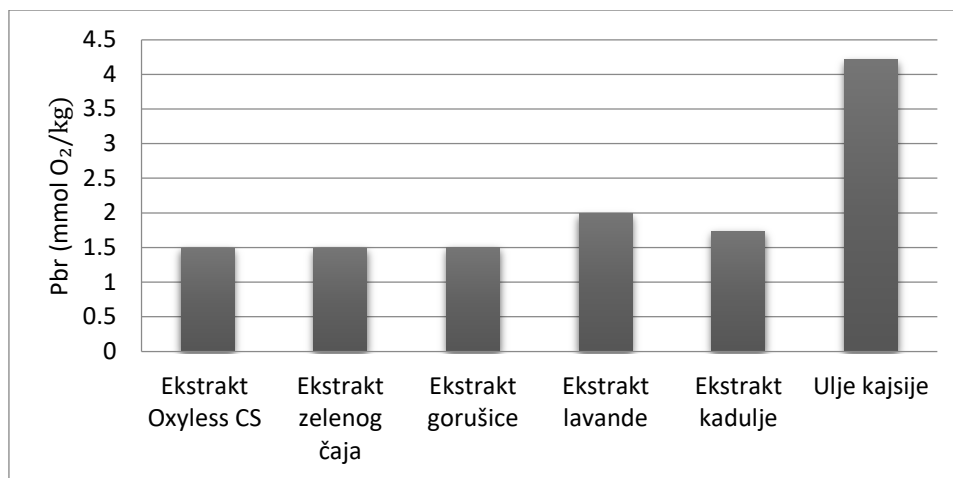
Tablica 4 Parametri kvalitete hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije

Parametar kvalitete	Vrijednost
Pbr (mmolO ₂ /kg)	0
SMK (%)	1,24
Vlaga (%)	0,098
NN (%)	0,16

Pbr – peroksidni broj; SMK – slobodne masne kiseline; NN- netopljive nečistoće

Tablica 5 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije sa i bez dodatka antioksidanasa, određena Oven testom na 63 °C i praćenjem Pbr tijekom 10 dana

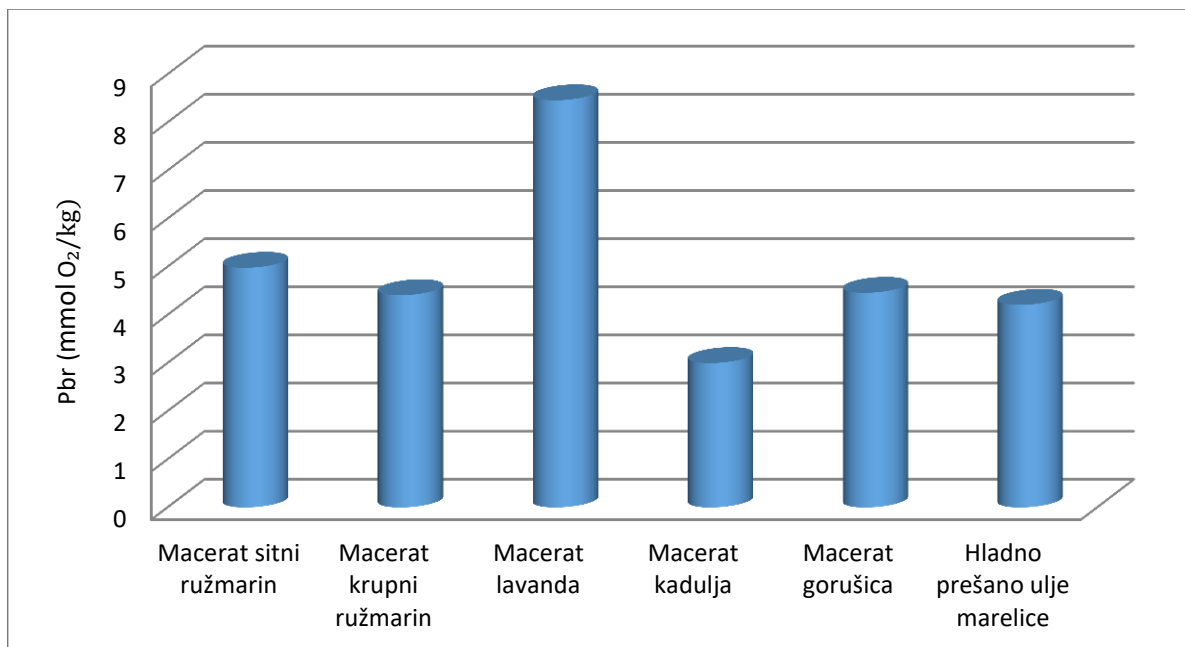
UZORAK	1.dan	2.dan	3.dan	4.dan	7.dan	8.dan	9.dan	10.dan
Ulje kajsije	0	0,50	1,00	1,24	3,24	3,47	3,92	4,21
Ulje + 0.2% Oxyles CS	0	0	0,50	0,50	0,75	1,00	1,24	1,49
Ulje + 0,2% ekstrakt zeleni čaj	0	0	0,50	0,49	0,96	0,97	1,24	1,49
Ulje + 0,2% ekstrakt gorušica	0	0	0,50	0,49	0,73	1,28	1,45	1,50
Ulje + 0,2% ekstrakt kadulja	0	0	0,50	0,50	0,99	1,23	1,50	1,73
Ulje + 0,2% ekstrakt lavanda	0	0	0,50	0,50	1,00	1,50	1,75	1,99



Slika 24 Utjecaj dodatka ekstrakata (0,2 %) kao prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije nakon 10 dana Oven testa

Tablica 6 Oksidacijska stabilnost macerata s hladno prešanim uljem sjemenki koštice kajsije određena Oven testom na 63 °C i praćenjem Pbr tijekom 10 dana

UZORAK	1.dan	2.dan	3.dan	4.dan	7.dan	8.dan	9.dan	10.dan
Ulje marelice	0	0,50	1,00	1,24	3,24	3,47	3,92	4,21
Macerat ružmarin sitni	1,97	1,96	2,47	3,25	3,96	4,21	4,46	4,98
Macerat ružmarin krupni	2,00	1,96	2,48	2,97	3,00	3,45	3,92	4,41
Macerat lavanda	3,50	3,96	4,91	4,90	6,83	7,15	7,50	8,46
Macerat kadulja	1,50	1,96	2,00	2,43	2,48	2,50	2,70	3,00
Macerat gorušica	2,41	2,47	2,97	3,00	3,85	3,96	4,19	4,46



Slika 25 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije i macerata nakon 10 dana Oven testa

Tablica 7 Antioksidacijska aktivnost macerata sitnog ružmarina, krupnog ružmarina i gorušice dobivena DPPH analizom

Koncentracija biljke	% inhibicije DPPH		
	Sitni ružmarin	Krupni ružmarin	Gorušica
100 µg/mL	17,637	13,129	11,649
150 µg/mL	20,336	14,347	13,064
200 µg/mL	22,672	16,124	13,491
250 µg/mL	35,308	20,665	13,820

5. RASPRAVA

5.1. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

Prije početka procesa prešanja određen je udio ulja u sjemenkama koštice kajsije te mu je izražena srednja vrijednost koja iznosi 40,24 % dok je srednja vrijednost udjela vlage 5,48 %.

U **Tablici 1** prikazani su rezultati u kojima se može vidjeti kako promjena veličine otvora glave preše utječe na volumen sirovog i finalnog ulja kao i na stupanj djelovanja preše. Napravljena su 3 pokusa te su sukladno tome korištena 3 različita nastavka. Ostali procesni parametri su konstantni.

Korištenjem nastavaka za izlaz pogače $N = 11$ mm, kod temperature glave preše $T = 90$ °C i frekvencije elektromotora odnosno brzine pužnice $F = 30$ Hz, dobiveno je 200 mL sirovog ulja temperature 38 °C. Nakon taloženja i vakuum filtracije dobiveno je 165 mL hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 14,55 %, a stupanj djelovanja preše 65,41 %. Masa pogače dobivene nakon prešanja je 316,77 g.

U sljedećem pokusu korišten je nešto manji nastavak za izlaz pogače $N = 9$ mm, kod temperature glave preše $T = 90$ °C i frekvencije elektromotora $F = 30$ Hz, dobiven je veći volumen sirovog ulja koji iznosi 215 mL temperature 39 °C kao i veći volumen finalnog ulja 175 mL. Sukladno tome, manji je postotak zaostalog ulja u pogači (11,12 %). Masa pogače iznosi 296,67, dok je stupanj djelovanja preše veći od prethodnog i iznosi 74,06 %

Najveći volumen sirovog ulja (232 mL) temperature 42,5 °C, kao i najveći volumen finalnog ulja (190 mL) dobije se primjenom nastavka 7 mm kod istih procesnih parametara $T = 90$ °C i $F = 30$ Hz. Stupanj djelovanja preše je 75.62 %, a udio zaostalog ulja u pogači iznosi 10,51 %.

Primjenom nastavka veličine 7 mm dobivene su najveće vrijednosti volumena sirovog i finalnog ulja te najmanji postotak zaostalog ulja u pogači u usporedbi s primjenom nastavaka veličine 9 mm i 11 mm. Korištenjem nastavka manje veličine tj. manjeg promjera za izlaz pogače postiže se veći procesni tlak te je veće iskorištenje ulja, a samim time i manji udio zaostalog ulja u pogači. Smanjivanjem veličine nastavka povećava se stupanj djelovanja preše te je on također najveći pri korištenju nastavka veličine 7 mm. Moslavac i sur. (2022) istraživali su utjecaj procesnih

parametara prešanja sjemenki crnog kima i utvrdili da ispitivani parametri značajno utječu na količinu proizvedenog sirovog ulja i hladno prešanog ulja.

U **Tablici 2** može se vidjeti utjecaj temperature grijača glave preše na volumen dobivenog sirovog i finalnog ulja. Pri temperaturi od 90 °C dobiven je veći volumen sirovog (232 mL) i finalnog (190 mL) ulja u odnosu na pokus u kojem je primijenjena temperatura od 110 °C, a dobiveni volumeni ulja iznose 220 mL sirovog te 185 mL finalnog ulja. Dakle, vidljivo je da temperatura glave preše utječe na iskorištenje ulja.

U **Tablici 3** prikazani su rezultati koji pokazuju ovisnost frekvencije elektromotora odnosno brzine pužnice na iskorištenje ulja, uz konstantnu temperaturu glave preše i veličinu nastavka ($T=90\text{ °C}$, $N=7\text{ mm}$). Pri frekvenciji elektromotora od 30 Hz dobije se 232 mL sirovog te 190 mL finalnog ulja. Zaostali udio ulja u pogači je u udjelu od 10,51 % dok je izračunati stupanj djelovanja preše 75,62 %. Povećanjem frekvencije elektromotora na 40 Hz dobije se 220 mL sirovog ulja i 175 mL finalnog ulja. Temperatura sirovog ulja povećava se povećanjem frekvencije pa ona pri 40 Hz iznosi 46,5 dok je kod frekvencije 30 Hz 42,5 °C. Stupanj djelovanja preše u ovome slučaju se smanjuje te iznosi 74,50 %.

Optimalni uvjeti u kojima se dobiva najveći volumen sirovog i finalnog ulja koštice marelice su sljedeći: veličina nastavka za izlaz pogače 7 mm, temperatura glave preše 90 °C te frekvencija elektromotora 30 Hz.

Hladno prešano ulje sjemenke koštice kajsije proizvedeno tijekom ovih 5 pokusa pomiješano je te su mu određeni parametri kvalitete, a dobiveni rezultati su prikazani u **Tablici 4**. Dobiveno ulje pokazuje dobru kvalitetu i odsutnost oksidacije budući da mu je peroksidni broj 0, ali je udio netopljivih nečistoća nešto viši od dopuštenog u odnosu na Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19 (0,05 %). Zbog toga je preporuka produžiti vrijeme taloženja (sedimentacije) sirovog ulja kako bi se više krutih čestica izdvojilo.

5.2. UTJECAJ DODATAKA ANTIOKSIDANSA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST ULJA

U **Tablici 5** prikazana je oksidacijska stabilnost proizvedenog ulja, sa i bez dodataka antioksidanasa. Oksidacijska stabilnost provedena je Oven testom na temperaturi od 63 °C. Prva

četiri dana, oksidacijska stabilnost ulja praćena je određivanjem peroksidnog broja svakih 24 sata. Iduća dva dana uzorci nisu vađeni iz termostata, a ponovno praćenje određivanje peroksidnog broja nastavljeno je od 7. – 10. dana testiranja, također svakih 24 sata. Kod svih uzoraka tijekom 10 dana, došlo je do porasta peroksidnog broja što je i oćekivano jer temperatura djeluje kao prooksidans te ubrzava oksidacijsko kvarenje ulja.

Hladno prešano ulje sjemenke koštice kajsije nakon provedbe testa od 10 dana imalo je vrijednost peroksidnog broja (Pbr) 4,21 mmol O₂/kg.

Korištenjem ekstrakta ružmarina tip OxyLess CS, zelenog ćaja, gorušice, lavande i kadulje u udjelu od 0,2 %, znaćajno je produćena odrćivost ulja pa je tako najveći peroksidni broj nakon 10 dana testa zapažen kod dodatka ekstrakta lavande. Prema rezultatima, moće se zakljućiti da je postignuta gotovo jednaka zaštita ulja od oksidacije u slućaju dodatka ekstrakta ružmarina Oxyless CS, zelenog ćaja i gorušice (Pbr = 1,49 mmol O₂/ kg), a malo manja kod dodatka ekstrakta kadulje (Pbr = 1,73 mmol O₂/ kg) i ekstrakta lavande (Pbr = 1,99 mmol O₂/ kg) (**Slika 24**).

5.3. OKSIDACIJSKA STABILNOST MACERATA S ULJEM SJEMENKE KOŠTICE KAJSIJE

U **Tablici 6** i na **Slici 25** moće se vidjeti utjecaj oksidacijske stabilnosti ispitivanih macerata na bazi ulja sjemenke koštice kajsije. Porast peroksidnog broja znatno je veći kod macerata lavande, dok macerat kadulje pokazuje najveće antioksidacijsko djelovanje u odnosu na druge macerate korištene za ovo istraćivanje. Nakon 10 dana peroksidni broj macerata kadulje iznosio je 3,00 mmol O₂/kg dok je kod macerata lavande ćak 8,46 mmol O₂/kg. Usporedno s ispitivanim maceratima, hladno prešano ulje sjemenke koštice kajsije bez dodatka antioksidanasa, nakon 10 dana testa na 63 °C imalo je peroksidni broj 4,21 mmol O₂/kg.

Prema rezultatima u **Tablici 7**, uoćava se porast antioksidacijske aktivnosti s porastom koncentracije ekstrakata ružmarina i gorušice. Najveći porast antioksidacijske aktivnosti uoćava se kod sitnog ružmarina dok je kod gorušice taj porast gotovo neprimjetan. Sitni ružmarin koncentracije 250 µg/mL u odnosu na ostale ispitivane uzorke pokazuje najveći postotak inhibicije (35,31 %). Prema tome, ekstrakt sitnog ružmarina sadrići najveći udio antioksidanasa, odnosno tvari koje mogu stabilizirati slobodne radikale.

6. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem utjecaja procesnih parametara prešanja tijekom proizvodnje hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije na iskorištenje te ispitivanjem oksidacijske stabilnosti dobivenog ulja, sa i bez dodataka antioksidanasa, doneseni su sljedeći zaključci:

1. Procesni parametri hladnog prešanja sjemenke koštice kajsije utječu na iskorištenje ulja.
2. Korištenjem nastavaka za izlaz pogače manjeg promjera (7 mm) proizvedena je veća količina sirovog i hladno prešanog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači te veći stupanj djelovanja preše usporedno s primjenom većih nastavaka (9 mm i 11 mm).
3. Povećanjem frekvencije elektromotora s 30 Hz na 40 Hz, pri konstantnim uvjetima ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 7\text{ mm}$), smanjilo se vrijeme prešanja, ali i volumen sirovog i finalnog hladno prešanog ulja uz veći udio zaostalog ulja u pogači.
4. Porastom temperature glave preše na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ dobivena je neznatno manja količina finalnog ulja, uz malo veći udio zaostalog ulja u pogači, no temperatura sirovog ulja je iznosila $51\text{ }^{\circ}\text{C}$.
5. Parametri kvalitete dobivenog hladno prešanog ulja sjemenke koštice kajsije su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19).
6. Dodatak ekstrakata kao prirodnih antioksidanasa (ružmarin, zeleni čaj, gorušica, lavanda, kadulja) znatno je poboljšao održivost ulja, a to pokazuju i znatno niže vrijednosti peroksidnog broja usporedno s vrijednostima peroksidnog broja hladno prešanog ulja bez dodataka.
7. Dodatak biljaka u ulje nije značajno poboljšalo održivost macerata pa je tako kod macerata lavande, sitnog i krupnog ružmarina i gorušice vrijednost peroksidnog broja viša u odnosu na hladno prešano ulje sjemenke koštice kajsije bez dodataka.
8. U proizvedenom maceratu s kaduljom došlo je do stabilizacije ulja, nakon provedbe testa Pbr je imao nižu vrijednost u odnosu na kontrolni uzorak.

7. LITERATURA

- Ahn H, Kim J, Jo C, Kim M, Byun M: Comparison of irradiated phytic acid and other antioxidants for antioxidant activity. *Food Chemistry* 88(2):173-178, 2004.
- Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Bemust, Sarajevo, 2008.
- Dimić E, Turkulov J, Vukša V: A critical review on quality of nonrefined edible oils, 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research (Hungary, Romania, Yugoslavia), 277-280, *Proceedings*, Novi Sad, 1998.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
- Klapec T, Šarkanj B, Marček T: *Opasnosti vezane uz hranu*. Skripta, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, 2022.
- Kurečić I: Utjecaj hladnog prešanja i dodatka antioksidanasa na održivost ulja iz koštice marelice. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
- Miljković I: *Suvremeno voćarstvo*. Znanje, Zagreb, 1991.
- Moslavac T, Jokić S, Jozinović A, Lončarić A, Bagarić E: Utjecaj prešanja sjemenke crnog kima na proizvodnju i kvalitetu hladno prešanog ulja. *Glasnik zaštite bilja*, 45:26-36, 2022.
- Moslavac T, Jokić S, Šubarić D, Babić J, Jozinović A, Grgić Š, Mrgan A: Utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost govedeg loja. *Meso: prvi hrvatski časopis o mesu*, 21:52-59, 2019.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*. Nastavni materijali, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, 2020.
- MP, Ministarstvo poljoprivrede RH: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Narodne novine 11/19, 2019.
- Plantagea: Kemizam masnih kiselina, 2013. <https://www.plantagea.hr/aromaterapija/kemizam-masnih-kiselina/> [21.8.2023.]

- Pregiban K: Metode mjerenja antioksidativne aktivnosti. *Završni rad*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2017.
- Semwal PC, Semwal A, Bhatt SP, Parashar T, Ankur A, Jakhmola V, Kumar S: Apricot- A New Source of Chemically Active Constituents: A Medicinal Overview. *Biomed Pharmacol Journal* 10:332,2023.
- Tutić A: Utjecaj nastavka za izlaz pogače i temperature glave preše te dodatka antioksidanasa na iskorištenje i stabilnost ulja koštice marelice. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- Zhang QA, Fang-Fang S, Jian-Li Y, Ning Z: Effects od ultrasound irradiation on the properties od apricot kernels during accelerated debitterizing. *RSC Advances* 10:10624-10633, 2020.
- Zlatic, M: Analiza fizikalno-kemijskih svojstava ulja koštica marelica. *Diplomski rad*. Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, 2011.