

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Jelena Panak

**PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG
LANENOG ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambene tehnologije

Katedra za tehnologiju ulja i masti

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada je prihvaćena na 10. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 25. ožujka 2014.
Mentor: izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac
Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG LANENOG ULJA

Jelena Panak, 182-DI

Sažetak: U ovom radu ispitan je utjecaj procesnih parametara prešanja na efikasnost proizvodnje lanenog ulja. Prešanje se provodilo na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, prilikom čega su mijenjani nastavci koji reguliraju promjer pogače, temperature zagrijavanje glave preše i brzina pužnice. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje četiri tjedna i vakum filtracija sirovog ulja. Primjenom standardnih metoda, određeni su parametri kvalitete lanenog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, netopljive nečistoće i udio vlage i hlapljivih tvari. Metodom po Soxhlet-u utvrđena je količina ulja u sirovini i zaostala količina ulja u pogači. Primjenom različitih temperatura glave preše nije se pokazao znatan utjecaj na iskorištenje ulja. Najveći utjecaj na iskorištenje zamijećen je prilikom mijenjanja nastavka koji definira promjer pogače. Najveća efikasnost prešanja je kod nastavka najmanjeg promjera (6 mm). Promjena brzine pužnice utječe na efikasnost prešanja. Najveća efikasnost je pri frekvenciji 20 Hz. Također, ispitan je i utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost lanenog ulja. Primijenjen je Oven test, test ubrzane oksidacije, u termostatu Binderu pri temperaturi 63 °C, tijekom četiri dana. Ekstrakt ružmarina Oxy Less CS pokazao je najbolje djelovanje na usporavanje oksidacijskog kvarenja lanenog ulja, potom slijede Oxy Less Clear i Stabil Enhance OSR. Ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt nara djelovali su kao prooksidansi.

Ključne riječi: laneno ulje, pužna preša, procesni parametri, iskorištenje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

Rad sadrži: 57 stranica
11 slika
10 tablica
0 priloga
26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Andrija Pozderović, predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac, član-mentor
3. izv. prof. dr. sc. Vedran Slačanac, član
4. izv. prof. dr. sc. Jurislav Babić, zamjena člana

Datum obrane: 19. rujan 2014.

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 Technology of Oils and Fats
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. 6 held on March 25, 2014.

Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, associate prof.

Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

PRODUCTION AND STABILIZATION OF COLD PRESSED FLAX OIL

Jelena Panak, 182-DI

Summary: In this study is monitored the influence of process parameters on the efficiency of the pressing flax oil. Pressing was carried out in a laboratory continuous worm press, during which we changed endings that regulate the diameter of the cake, the heating temperature of the head presses and speed of the cochlea. After pressing, natural sedimentation was conducted four weeks and vacuum filtration of crude oil. Using standard methods were determined parameters of quality of flax oil: peroxide value, free fatty acids, insoluble impurities and moisture content and volatile matter. Method according to Soxhlet-determined amount of oil in the raw and the amount of residual oil in the cake. Using different temperatures head presses has not proved a significant impact on the yield of oil. The greatest impact on yield was observed when changing the ending that defines the diameter of the cake. The maximum efficiency is below the minimum diameter (6 mm). Changing the speed of the cochlea has influence in efficiency of pressing. The maximum efficiency is at a frequency of 20 Hz. Also examined is the effect of added antioxidants on the oxidative stability of flax oil. Is applied the Oven test, accelerated oxidation test, in the thermostat Binder at a temperature 63 ° C for four days. Rosemary extract Oxy Less CS showed the best effect on slowing oxidative deterioration of flax oil, followed by Oxy Less Clear and Stabil Enhance OSR. Green tea extract and pomegranate extract acted as a prooxidant.

Key words: flax oil, screw press, process parameters, yield, oxidation stability, antioxidants

Thesis contains: 57 pages
11 figures
10 tables
0 supplements
26 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. Andrija Pozderović, PhD, associate prof. chair person
2. Tihomir Moslavac, PhD, associate prof. supervisor
3. Vedran Slačanac, PhD, associate prof. member
4. Jurislav Babić, PhD, associate prof. stand-in

Defense date: September 19, 2014.

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

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na pomoći pri izvršavanju eksperimentalnog dijela i pisanju diplomskog rada.

Velika zahvala i tehničarki Danieli Paulik, koja je svojom pomoći prilikom izvršavanja eksperimentalnog dijela pokazala koliko je predana svom poslu i studentima.

Hvala i mojoj obitelji, koji su mi omogućili školovanje i pružali podršku tijekom studija.

Posebno zahvaljujem svom zaručniku koji je bio uz mene u dobrim i lošim trenucima tijekom studiranja i pomagao mi prebroditi moju tremu.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA	3
2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine	3
2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine	4
2.1.2.1. Senzorska kvaliteta sirovine	4
2.1.2.2. Zdravstveno-higijenska ispravnost sirovine.....	5
2.1.2.3. Tehnološka kvaliteta sirovine	5
2.1.3. Lan	6
2.1.3.1. Sastav i fizikalno-kemijske karakteristike ulja lana	8
2.1.3.2. Upotreba lana	11
2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE	12
2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA	17
2.3.1. Čišćenje sjemenki.....	19
2.3.2. Prešanje	19
2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća.....	20
2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA	21
2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA	21
2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi.....	22
2.5.2. Kemijski procesi.....	23
2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	25
2.6.1. Antioksidansi	25
2.6.2. Sinergisti.....	28
2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA	29
2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA	31
2.8.1. Schaal Oven test	31
2.8.2. AOM test	31
2.8.3. Rancimat test.....	32
3. EKSPERIMENTALNI DIO	33
3.1. ZADATAK	34
3.2. MATERIJALI I METODE	34
3.2.1. Materijali	34
3.2.2. Metode rada	36

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači	36
3.2.2.2. Izračunavanje stupnja djelovanja preše	37
3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja	37
3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom	39
4. REZULTATI	42
5. RASPRAVA	48
6. ZAKLJUČCI	53
7. LITERATURA	55

Popis oznaka, kratica i simbola

NMK – nezasićene masne kiseline

MK – masne kiseline

MO – mikroorganizmi

MB – mikrobiološki

SMK – slobodne masne kiseline

Cu – bakar

Fe – željezo

Ni – Nikal

UV – ultraljubičasto

AO – antioksidans

ROO• - slobodni radikal peroksida

R• - radikal masne kiseline

A• - slobodni radikal antioksidansa

BHA – butilhidroksianisol

BHT – butilhidroksitoluen

PG – propil galat

BG – butil galat

OG – oktil galat

DG – dodecil galat

TBHQ – tercijarni butilhidrokinon

Pbr – peroksidni broj

Tbr – tiobarbiturni broj

Abr – Ansidinski broj

OV – oksidacijska vrijednost

KOH – kalijev hidroksid

NaOH – natrijev hidroksid

KI – kalijev jodid

Na₂S₂O₃ - natrijevtiosulfat

1. UVOD

Lan, *Linum usitatissimum L.* je najstarija i nekad glavna tekstilna biljka na području umjerene i hladnije klime. Lan se uzgaja u svrhu razne primjene: samo za vlakno-tekstilni lan, za sjeme-uljani lan i kombinirano-za vlakno i sjeme. Sjeme lana je bogato uljem i proteinima, ima visok udio nezasićenih masnih kiselina. Uglavnom se koristi za proizvodnju boja, lakova, mekih sapuna i tiskarskih boja, zbog izuzetno visokog jodnog broja i velike količine linolenske kiseline. Osim što je odličan izvor omega-3 masnih kiselina, laneno ulje je i dobar izvor omega-6 masne kiseline, odnosno linolne kiseline. Laneno sjeme je laksativ.

Hladno prešana biljna ulja proizvode se postupkom mehaničkog prešanja, bez zagrijavanja, kako bi se održala potpuna kvaliteta i nutritivna vrijednost. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja važna je kvaliteta sirovine. Sirovina prije nego ode na prešanje mora proći proces čišćenja, ljuštenja, usitnjavanja. Hladno prešana biljna ulja mogu se pročišćavati isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Zadatak rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja na efikasnost proizvodnje lanenog ulja. Prešanje se provodilo na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, prilikom čega su mijenjani nastavci koji reguliraju promjer izlaza pogače, temperature zagrijavanje glave preše i brzina pužnice. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje sirovog lanenog ulja na tamnom mjestu kroz četiri tjedna te vakum filtracija ulja. Primjenom standardnih metoda, određeni su i parametri kvalitete proizvedenog lanenog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, netopljive nečistoće i udio vlage i hlapljivih tvari. Metodom po Soxhlet-u utvrđena je količina ulja u sirovini i zaostala količina ulja u pogači, kako bi se izračunala efikasnost prešanja

Osim toga, zadatak rada bio je i ispitati utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost proizvedenog lanenog ulja. Test kojim se to ispitalo je Oven test (test ubrzane oksidacije), u termostatu Binderu pri temperaturi 63 °C, tijekom četiri dana.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Većina biljaka u sjemenu ili plodu sadrži ulja i masti, u nekima se nalaze u tragovima, u nekima se kreće i do 70%. Uljarice su biljke koje se uzgajaju isključivo radi proizvodnje ulja i njih je znatno manje u odnosu na uljarske sirovine. Sirovine koje se koriste za dobivanje ulja, moraju imati minimalan udio ulja koji omogućava njegovo ekonomski prihvatljivo izdvajanje i biljka mora biti pogodna za masovnu proizvodnju. Naravno, postoje i izuzetci kod sirovina čije ulje ima specifične karakteristike, pa se koriste za proizvodnju specijalnih ulja. U svijetu se za dobivanje ulja koristi više od 20 vrsta biljaka, pri čemu samo 12 uljarica ima veći ekonomski značaj (Dimić, 2005.).

Ulja se mogu podijeliti prema porijeklu sirovine (obuhvaća ulja i masti iz mesnatog dijela ploda, te ulja iz sjemena) i prema dominirajućim masnim kiselinama, odnosno prema porijeklu sjemena:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: maslinovo ulje, palmino ulje, avokado ulje...
2. Ulja i masti iz sjemena/ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:
 - laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice);
 - masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac...);
 - ulja palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje...);
 - ulja oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buče, repica...);
 - ulja linolenske kiseline (lan, soja, konoplja...).
3. Ulja i masti prema porijeklu biljke:
 - Ulja iz leguminoza (kikiriki, soja...);
 - Ulja krstašica (repica, slačica...) (Bockisch, 1998.).

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Proizvodnja hladno prešanih i nerafiniranih ulja zahtjeva znatno strože kriterije za kvalitetu polazne sirovine. To je zbog toga što tijekom ove proizvodnje ne postoji faza koja bi omogućila uklanjanje nečistoća i nepoželjnih kontaminanata iza ulja (Dimić, 2005.).

Kvaliteta sirovine podrazumijeva: osiguravanje kvalitete tijekom proizvodnje same sirovine, očuvanje kvalitete prilikom skladištenja sve do prerade, očuvanje kvalitete sirovine kod pripreme za izdvajanje ulja, sprječavanje kontaminacije sirovine nepoželjnim ili toksičnim

tvarima. Da bi ovi uvjeti bili ispunjeni tijekom cijelog ciklusa od proizvodnje sirovine pa do finalnog proizvoda, mora se voditi računa o:

- odabiru sirovine (vrsta, sorta, hibrid i sl.);
- uvjetima proizvodnje sirovine (organska proizvodnja, zaštita bilja i dr.);
- uvjetima žetve, transporta, čišćenja, sušenja i sl.;
- primjeni kontroliranih uvjeta skladištenja sirovine i
- kontroli kvalitete sirovine do i tijekom prerade (Dimić, 2005.).

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Kako bi se osigurala odgovarajuća kvaliteta sirovine, potrebno je prilikom prijema sirovine provoditi ispitivanje svake dopremljene količine kako bi se dobila potpuna slika o kvaliteti šarže i kako bi se ustvrdilo da li kvaliteta sirovine odgovara za proizvodnju hladno prešanih ulja. Također, kontrola kvalitete sirovine provodi se kako bi se utvrdilo da li tehnološka kvaliteta sirovine odgovara uvjetima prešanja, te da bi se omogućilo stvaranje jednolične mase sirovine sastavljene od jedne ili više šarži iste ili slične kvalitete (Dimić, 2005.).

Smjesa mase sirovine sadrži primjese, mikroorganizme, žive insekte i dr. koji mogu izazvati kvarenje, isto tako određenu količinu vlage i zraka koji utječu na biokemijske procese u sirovini. Zbog toga kompletna kontrola kvalitete sirovine sadrži:

- kontrolu senzorskih svojstava;
- kontrolu zdravstveno-higijenske ispravnosti;
- mikrobiološku kontrolu;
- kontrolu tehnološke kvalitete i
- kontrolu kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005.).

2.1.2.1. Senzorska kvaliteta sirovine

Procjenjivanjem senzorske kvalitete sirovine dobiva se opći dojam o fiziološkom, zdravstvenom stanju i svježini sirovine, a to je i odlučujući čimbenik kod proizvodnje hladno prešanih ulja. Ocjenjivanjem senzorske kvalitete sirovine ispituje se boja, miris, okus i izgled sirovine.

Svaka vrsta, sorta ili hibrid sirovine ima svojstvenu boju, svako odstupanje od karakteristične boje može biti indikator promjene kvalitete. Nesvojstvena boja može biti pokazatelj nedozrele

sirovine, prisustva nečistoća, znak da je tijekom čuvanja došlo do samozagrijavanja. Ukoliko se ulje dobije iz takve sirovine imat će znatno tamniju boju i slabiju kvalitetu. Osim toga, do promjene boje može doći i razvojem raznih mikroorganizama na površini sirovine. Određivanje boje provodi se direktnim vizualnim promatranjem, kontrolom i na presjeku sirovine (Dimić 2005.; Karlović i Andrić, 1996.).

Miris je svojstven za svaku vrstu uljarice i teško ga je definirati, zbog toga je kod procjene kvalitete uljarica važnije ustanoviti odakle potječe miris, je li došlo do promjene mirisa zbog razvoja mikroorganizama, prisustva primjesa ili zaraženosti štetočinama. Također, miris može potjecati i iz okoline, poprimanjem mirisa skladišta, aromatičnih primjesa, aromatičnih biljaka, vozila itd. Miris se određuje tako da se sjeme trlja među dlanovima i potom miriši (Dimić 2005.; Karlović i Andrić, 1996.).

Okus uljarica je ili svojstven određenoj vrsti sirovine, ili ga je teško okarakterizirati, tj. neutralan je. Okusi kao što su gorko, kiselo, slatko, slano, naročito na užeglo, nisu svojstveni lanu, a taj nesvojstven okus najčešće je rezultat raznih kvarenja. Kvarjenja mogu biti: oksidacijska, hidrolitička, enzimska, mikrobiološka, a njihov rezultat je razgradnja lipida, proteina, fosfatida i dr. sastojaka. Okus se određuje žvakanjem očišćenih sjemenki (Dimić 2005.; Karlović i Andrić, 1996.).

2.1.2.2. Zdravstveno-higijenska ispravnost sirovine

Provjera zdravstveno-higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju ulja, provodi se prema odredbama važećeg Zakona. Kod uzimanja uzoraka za utvrđivanje zdravstveno-higijenske ispravnosti uzorak može biti reprezentativan, ali to nije neophodno. Važno je da je svaki uzorak zdravstveno ispravan, zbog toga su doneseni propisi za provjeru sadržaja patogenih mikroorganizama, pesticida, metala, otrovnih supstanci i dr. u sirovinama prehrambene industrije. (Karlović i Andrić, 1996.).

2.1.2.3. Tehnološka kvaliteta sirovine

Tehnološka kvaliteta sirovine za proizvodnju ulja utvrđuje se na bazi kemijskih analiza tri osnovna pokazatelja: sadržaja vlage, sadržaja ulja i sadržaja nečistoća, ali može se još utvrditi i sadržaj proteina, sadržaj celuloze i sadržaj ljuske (Dimić, 2005.).

Sadržaj vlage

Sadržaj vlage u sirovini predstavlja količinu slobodne i vezane vode, a izražava se u postocima. Poznavanje sadržaja vlage u sirovini važno je zbog sigurnog skladištenja, kvalitete ulja i procesa prerade. Sadržaj vlage u sirovini koja je tek ubrana ovisi o stupnju

zrelosti sirovine i o vremenskim uvjetima tijekom žetve. Vrijednost uljarice se smanjuje ukoliko se sadržaj vlage veći, ali je i manji udio suhe tvari. Visok sadržaj vlage izaziva ubrzano mikrobiološko kvarenje, ubrzane hidrolitičke procese usred čega se povećava kiselost ulja, pojavu neugodnog mirisa i okusa sirovine, pojačanu razgradnju organskih tvari i intenzivnih biokemijskih procesa (disanje sirovine što dovodi do samozagrijavanja mase). Da bi se ovi procesi spriječili sirovina se prije skladištenja mora obavezno osušiti ispod kritične vlažnosti. Što je veći sadržaj ulja u sirovini kritična vlažnost je manja (Veselinović i Turkulov, 1988.).

Sadržaj ulja

Sadržaj ulja u sirovini jedan je od najbitnijih pokazatelja kvalitete na bazi čega se izračunava materijalna i ekonomska bilanca prerade. Standardna referentna metoda se zasniva na ekstrakciji ulja organskim otapalom, nakon čega se provodi njegovo gravimetrijsko određivanje (ISO 659:2003.).

Sadržaj nečistoća

Nečistoće u masi sirovine su sve strane tvari organskog i anorganskog podrijetla, odnosno sve što nije sirovina koja se ispituje. Mogu biti masne, nemasne i prašina. Izdvajaju se ili prebiranjem ili prosijavanjem i aspiracijom (Karlović i Andrić, 1996.).

Sadržaj ljuske

Ljuska je omotač koji štiti jezgru, uglavnom celuloznog sastava. Količina ljuske u sirovini utječe na efikasnost prešanja, kvalitetu i senzorska svojstva ulja i na udio proteina u pogači. Svojstva ljuske (debljina, čvrstoća) kao i otpornost na pucanje su vrlo bitni parametri za ljuštenje sirovine (Dimić, 2005.).

2.1.3. Lan

Lan, *Linum usitatissimum L.* je uzgajan još prije 3000 godina, to je najstarija i nekad glavna tekstilna biljka na području umjerene i hladnije klime. Poznato je da su lan uzgajali stari Egipćani, Grci i Rimljani. Lan se komercijalno, radi sjemena, uzgaja uglavnom u Argentini, Ukrajini, Francuskoj, Bangladešu, Etiopiji, Rusiji, Indiji, Kini, Kanadi i u SAD-u. Rusija je najveći proizvođač lanenih tekstilnih vlakana, sa 70% učešća u svjetskom tržištu (Dimić, 2005.).

Lan se uzgaja zbog primjene u tri svrhe:

- samo za vlakno-tekstilni lan;

- za sjeme-uljani lan i
- kombinirano-za vlakno i sjeme (Stanković, 1998.).

Lan je jednogodišnja ili dvogodišnja zeljasta biljka. Korijen je vretenast i slabe usisne snage. Glavni korijen ne prodire dublje u tlo, pa se u površinskom sloju razvija postrano korijenje. Od ukupne mase biljke na korijen otpada oko 10 %. Uljani lan ima bolje razvijen korijen od predivog. Stabljika je zeljasta, uspravna, okrugla, glatka, presvučena voštanom prevlakom. Visina joj varira od 20 – 120 cm, a najbolja debljina stabljike je 1,5 – 2 mm. List nema peteljku, pa je sjedeći, uzak i izdužen, na vrhu zašiljen, presvučen voštanom prevlakom. Cvjetovi su samooplodni s mogućom stranooplodnjom. Plod je tobolac okruglastog oblika, a na vrhu zašiljen. Ima pet pregrada podijeljenih u pet dijelova, a svaki je dio podijeljen na dva dijela u kojima se nalazi po jedna sjemenka, što znači da u tobolcu može biti 10 sjemenki. Masa 1 000 sjemenki iznosi 3 – 15 g, a hektolitarska težina iznosi oko 70 kg. Svi dijelovi biljke lana prikazani su na **Slici 1** (Agroklub/ sorta lista/uljarice/lan-85).



Slika 1 Građa lana (Wikipedia/Flax)

Nije posebno izbirljiv na tip tla i njegovu plodnost. Ipak, visoke i stabilne prinose daje samo na strukturnim tlima s dobrim vodno-zračnim osobinama. Poznato je da mu odgovaraju prohladnija područja vlažnije i umjerene klime. Dobro se uklapa u plodored sa širokim izborom ratarskih kultura koje mu mogu prethoditi, ili sljediti iza njega. Ne podnosi uzgoj u monokulturi, te ga ne treba vraćati na istu površinu prije pet godina, a u slučaju nekih patoloških simptoma, tek nakon 7 - 8 godina (Šimetić, 2008).

2.1.3.1. Sastav i fizikalno-kemijske karakteristike ulja lana

Sjeme lana je jedno od najvažnijih izvora sušivih ulja. Sjeme lana je bogato uljem i proteinima, prikazano u **Tablici 1**, sadržaj ulja veoma ovisi o vrsti. Laneno ulje ima visok sadržaj nezasićenih masnih kiselina. Sirovo laneno ulje ima tamno žutu boju i jak, specifičan miris i okus. Laneno ulje se uglavnom koristi za proizvodnju boja, lakova, mekih sapuna i tiskarskih boja, zbog izuzetno visokog jodnog broja i velike količine linolenske kiseline, prikazano u **Tablici 2** i **Tablici 3**. Suvremene sintetičke podne podloge izrađuju se od plastičnih polimera od kojih se mnogi i danas dobivaju iz sjemenki lana. Laneno ulje koristi se za izradu nekih farmaceutskih preparata. Osim što je odličan izvor omega-3 masnih kiselina, laneno ulje je i dobar izvor omega-6 masne kiseline, odnosno linolne kiseline. Laneno sjeme je laksativ. Lanenim sjemenom crijeva se "navikavaju na točnost", a ne stvara se navika niti oštećuje crijeva. Sjeme nabubri čime povećava obujam crijeva, raširi ga i pospješuje peristaltiku.

Ostaci poslije izdvajanja ulja, sačma, koristi se kao stočna hrana bogata proteinima, ali je neophodna hidrotermička obrada sačme kako bi se uklonio linamarin. To je cijanogeni glukozid koji pod određenim uvjetima može stvoriti HCN, sačma sa više od 250 mg HCN/kg nije za stočnu hranu (Dimić, 2005.).

Tablica 1 Sastav sjemena lana (Dimić, 2005.)

Komponenta	Karlović i Andrić, 1996.	Karleskind, 1996.	Wiley, 1996. *
Ulje (% na ST)			
-tekstilni lan	32 – 35	<40	-
-uljani lan	38 – 45	35 – 45	34
Sirovi proteini (%)			23
Proteini (% na ST sačme)	32 – 40	36 – 40	
Nedušične tvari (%)			24
Sirova celuloza (% na ST sačme)	9 – 11	-	7**
Pepeo (%)			5

*podaci pri sadržaju vlage u sjemenu od 9%; **sirova vlakna

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

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

*karakteristike ulja dobivenim hladnim prešanjem sorte Olin

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

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

*sastav masnih kiselina ulja dobivenog hladnim prešanjem sorte Olin

Zbog specifičnog sastava masnih kiselina, laneno ulje je veoma osjetljivo na oksidaciju i ima prilično slabu održivost. Oksidacijsko stanje i održivost hladno prešanog lanenog ulja prikazano je u **Tablici 4**, ali i kasnije u eksperimentalnom dijelu.

Tablica 4 Oksidacijsko stanje i održivost hladno prešanog ulja lana* (Dimić i sur., 2003.)

Pokazatelj	Uzorak 1 **	Uzorak 2	Uzorak 3
Peroksidni broj (mmol/kg)	2,23	0,29	1,29
Ansidinski broj (100 A ^{1%} _{350nm})	0,00	0,00	0,00
Specifične A ^{1%} _{350nm}	2,24	3,10	1,47
apsorbancije A ^{1%} _{350nm}	0,34	0,56	0,37
Indukcijski period ^{a)} pri 100°C (h)	2,25	4	-
Oven test, Peroksidni broj (mmol/kg)			
-nakon 2 dana	7,77	6,58	0,67 ^{b)}
-nakon 4 dana	24,34	20,35	1,59

*uzorci su uzeti s tržišta iz redovne prodaje u makrobiotičkoj prodavaonici

**u ovom uzorku je sadržaj bakra iznosio 0.49 mg/kg

^{a)}Rancimat test

^{b)}Najvjerojatnije dodan antioksidans

Sadržaj i sastav neosapunjivih materijala lanenog ulja prikazan je u **Tablici 5**. U sastavu tokoferola lanenog ulja najzastupljeniji je γ-tokoferol koji je prisutan u količini od 90 – 97% od ukupnih tokoferola (Valasco, 2000.).

Tablica 5 Sadržaj neosapunjivih tvari ulja lana (Dimić, 2005.)

Neosapunjive tvari	Karleskind, 1996.	Baza podataka, tehnološki fakultet, Novi Sad
Sadržaj neosapunjivih tvari (g/kg)	5 – 13	7 – 8
Sadržaj ukupnih sterola (mg/kg)	2000 – 4100	-
<i>Sastav sterola: % od ukupnih sterola</i>		
Campesterol	28 – 29	-
Stigmasterol	9 – 10	-
β -sitosterol	44 – 53	-
Δ 5-Avenasterol	10 – 13	-
Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)	1100 – 1300	585 – 638
Ugljikovodici (mg/100g)	80 – 100	-
Skvalen (mg/100g)	20 – 30	-
Triterpen alkoholi (mg/100g)	150	-

*karakteristike ulja dobivenog hladnim prešanjem lana sorte Olin

2.1.3.2. Upotreba lana

Od stabljike predivog lana dobije se kvalitetno vlakno, a od njega tanki konac od kojeg se tkaju fina platna, koja se najčešće koriste za odjevne predmete i razne rukotvorine. U procesu odvajanja vlakna od stabljike, dobije se pozder, koji se prešan u brikete može koristiti za ogrjev, prešan u ploče nalazi upotrebu u građevinarstvu, dok se u rinfuzi koristi kao stelja u peradarnicima. Stabljika lana se koristi kao sastavni dio sirovinke komponente za proizvodnju finih cigaretnih papira i papira za novčanice. U tobolcima se nalazi sjeme, koje se izdvaja vršidbom. Od tobolaca se dobiva pljeva koju rado jedu krave i konji (Šimetić, 2008.).

Sjeme predivog i uljanog lana koristi se na različite načine. Ulje se iz sjemena dobiva hladnim prešanjem, jer bi zagrijavanjem gubilo svoja pozitivna svojstva. Laneno ulje nalazi primjenu u proizvodnji boja i lakova koji se brzo suše i prave tvrdi sloj. Ono je tipični predstavnik lakosušivih ulja, zbog visokog sadržaja nezasićenih masnih kiselina. Zbog toga se koristi u industriji za razne potrebe: u proizvodnji linoleuma, uljanog platna, tiskarske tinte, sapuna, kitova, imitacije kože, kao osnovno ulje za pješćane kalupe za lijevanje metala, te

kao namaz otporan na sol za zaštitu cementnih i asfaltnih površina na pločnicima i autocestama (Šimetić, 2008.).

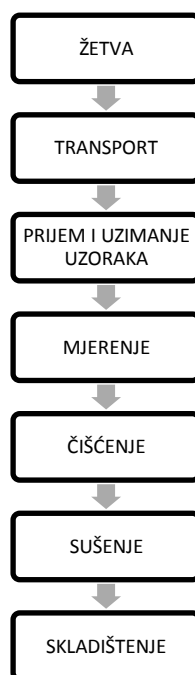
Sa medicinske strane gledano, laneno ulje liječi bolesti kože poput ekcema, psorijaze, akni ili opekline od sunca. Treba ga čuvati u hladnjaku do upotrebe, tj. na suhom i hladnom mjestu, a nakon otvaranja potrošiti za tri tjedna. Zbog visokog udjela alfa linolenske kiseline (40 % od ukupnih masnih kiselina), vrlo lako oksidira. Masne kiseline oksidirajući daju ulju strane mirise (užeglost) (Šimetić, 2008.).

Laneno sjeme ima laksativno djelovanje. Cijelo zrno se ne daje stoci. Koristi se kao koncentrirana stočna hrana u krmnim smjesama - laneno brašno. U procesu dobivanja ulja, dobije se nusproizvod uljani kolač ili uljane pogače, od kojih se dobiva laneno brašno. Ovo brašno sadrži oko 35 % proteina, od kojeg je 85 % probavljivo. Laneno brašno ima sposobnost da djeluje blago i regulativno na probavni sustav (Šimetić, 2008.).

Kao lijek se koristi sjeme, ulje, lanena pogače i lanena sluz - protiv kašlja, grčeva u želucu, žučnih kamenaca, hemeroida, čireva, opekline i probadanja. Žlica lanenog sjemena dnevno sprečava infarkt srca. Čaj od lanenog sjemena koristi se kao sredstvo za grgljanje kod upala u ustima, ždrijelu, desnim, te protiv promuklosti, kod upala želučane sluznice (sluz potpuno prekriva iritiranu i nadraženu sluznicu). Oblozi od lanene kaše ublažavaju bolove i omekšavaju potkožne čireve. Lan pomaže zdravlju srca i krvožilnog sustava te smanjuje razinu lošeg kolesterola, rizik od nastanka raka dojke i jajnika. Naime lignini koje sadrže sjemenke lana i ulje, umanjuju aktivnost estrogena glavnog spolnog hormona žene, pomažu zdravlju debelog crijeva, imaju antikancerogena svojstva te smanjuju mogućnost pojave zatvora (Šimetić, 2008.).

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Kako bi se postigla što kvalitetnije hladno prešano i nerafinirano jestivo ulje, potrebno je osigurati adekvatnu kvalitetu sirovine za preradu, što se postiže kvalitetno obavljenom žetvom ili skupljanjem plodova, pravilnim čišćenjem i sušenjem te skladištenjem sirovine u najpovoljnijim uvjetima sve do trenutka prerade. Cilj skladištenja je sačuvati ulje, proteine i nutritivno značajne komponente sirovine. Shematski prikaz pripreme sjemenki za skladištenje prikazan je na **Slici 2** (Dimić, 2005.).



Slika 2 Shema pripreme sirovine za skladištenje

Žetva sirovine

Važno je odrediti pravilno vrijeme žetve i dobro provesti žetvu, jer će to osigurati povoljnu kvalitetu sirovine i neizbježne gubitke na uobičajenom nivou. Čimbenici koji utječu na kvalitetu sjemenki i visinu gubitaka pri žetvi obuhvaćaju:

- period prije žetve (klimatski uvjeti, štete od insekata, korov, izlomljene i povijene biljke, biljne bolesti i dr.);
- period nakon žetve (biološki i biokemijski procesi) (Dimić, 2005.).

Žetva predivog lana obavlja se čupanjem u nastupu “zeleno-žute”, ili “žuto-zelene” zriobe. Sjeme ima sposobnost nadozrijevanja, pa ono s vremenom postigne punu zriobu na počupanoj stabljici. Uljani lan se u žetvi kosi kombajnima, poput pšenice, kada je sjeme u tobojcima potpuno zrelo (Šimetić, 2008.).

Žetva se mora obaviti sa što manje oštećenja sjemenki i sa što manje primjese, kako bi se usporili biokemijski procesi koji umanjuju kvalitetu ulja, kao što su hidroliza i oksidacija (Bockisch, 1998.).

Transport sirovine

Transport sirovine do mjesta prerade provodi se kamionima, željeznicom, ili brodovima uz uvjete da se treba osigurati zaštita od vlage, zagađenja kemikalijama ili bilo kojim drugim primjesama. Važan je i transport unutar pogona, do skladišnih prostora, do mjesta prerade itd. U svim transportnim tokovima, potrebno je oštećenje zrna svesti na minimum. U industriji ulja koriste se transporteri sa beskonačnom trakom, pužni transporteri, elevatori, lančasti transporteri, protočne cijevi i pneumatski transport (Patterson, 1989.).

Prijem sirovine i uzimanje uzoraka

Detaljna kontrola sirovine obuhvaća provjeru zdravstvene ispravnosti, provjeru tehnološke i kemijske kvalitete. Važno je da se ovaj dio obavi, jer kod proizvodnje hladno prešanih ulja direktan utjecaj na kvalitetu ulja ima kvaliteta sirovine. Cilj ovih kontrola je provjeriti može li sirovina ići na preradu ili ne može (Dimić, 2005.).

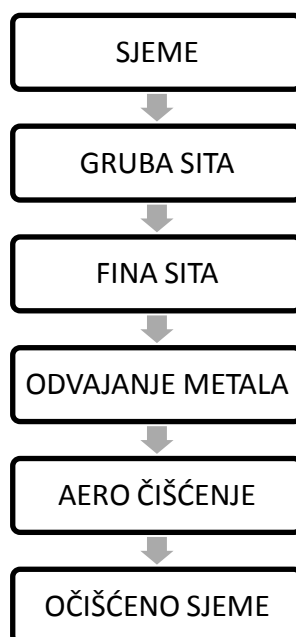
Postupak prijema sirovine započinje kontrolom zdravstvene ispravnosti, a potom se pristupa kemijsko-tehnološkoj kontroli, ukoliko je sirovina ispravna. Kako bi se ove kontrole mogle provesti, uzimaju se uzorci koji predstavljaju dio ukupne količine sirovine za preradu (Dimić, 2005.).

Čišćenje sirovine

Čišćenje sjemenki važno je i prije skladištenja i prije same prerade, kako bi se uklonile nečistoće koje mogu štetno utjecati na uskladištenu sirovinu, pogoršati kvalitetu ulja ili oštetiti uređaje pri preradi. Čišćenje sjemenki je operacija koja se zasniva na principima razdvajanja, a najčešće se obavlja:

- prosijavanjem (odvajanjem na bazi različitih dimenzija sjemenki i nečistoća);
- odvajanjem na bazi magnetizma i
- odvajanjem aspiracijom (odvajanje na bazi različitih aerodinamičnih svojstava sjemenki i nečistoća) (Dimić, 2005.).

Tehnološke operacije koje se zasnivaju na navedenim principima su: prosijavanje, provjetranje, propuštanje preko magneta i aspiracija. Za svaku od tih operacija postoje odgovarajući uređaji. Na **Slici 3** su shematski prikazani stupnjevi čišćenja sjemenki.



Slika 3 Shema čišćenja sjemenki uljarica

Sušenje sjemenki

Sušenje je jedna od najvažnijih tehnoloških operacija, jer se sušenjem sadržaj vlage u sjemenci snižava do one vrijednosti koja će zaustaviti biološku i enzimsku aktivnost, ali i zbog očuvanja kvalitete sjemenki. Snižanjem vlage sprječava se razmnožavanje mikroorganizama i da ne dođe do povećanja kiselosti ulja. Utjecaj sadržaja vlage na biološku i enzimsku aktivnost sjemenki prati se jednim od osnovnih pokazatelja kvalitete, promjenom sadržaja slobodnih masnih kiselina (Dimić, 2005.).

Voda u sjemenkama uljarica se nalazi kao: slobodna voda, higroskopna voda i kristalna voda. Slobodna voda, s površine, lako se odstranjuje. Higroskopna voda se uklanja teže, njen sadržaj ovisi o relativnoj vlažnosti zraka, a odstranjivanje kristalne vode moguće je jedino povišenom temperaturom (Rac, 1964.).

Za svaku uljaricu postoji neki maksimalan sadržaj vlage iznad kojeg nema mogućnosti za pravilno skladištenje, za lan je kritičan sadržaj vlage 10,5 %. Sadržaj vlage je i ekonomsko pitanje, jer je povezano sa troškovima sušenja, ali kada je sirovina namijenjena za proizvodnju hladno-prešanog ulja, ni dužina skladištenja, ni troškovi sušenja ne mogu imati prednost nad kvalitetom sjemenki (Dimić, 2005.).

Sušenje se može provoditi na više načina. Prirodnim putem, provjetravanjem, to je dugotrajniji proces, ili pri povišenim temperaturama, što se odvija puno brže. Proces sušenja započinje uklanjanjem slobodne vode, nakon toga slijedi difuzno odvođenje vode prema površini sjemenke, odakle se uklanja sušenjem. Na kraju se uspostavlja ravnoteža između zraka prostora i sjemenke. Ova ravnoteža ovisi o temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka (Dimić, 2005.).

U **Tablici 6** prikazana je vlaga sjemena pri temperaturi 17 – 20 °C, i pri različitim relativnim vlažnostima (Trisvjatskij, L. A. 1966).

Tablica 6 Ravnotežna vlažnost sjemenki biljaka pri temperaturi 17-20°C (Trisvjatskij, 1966.)

Kultura	Relativna vlažnost zraka u %						
	20,5	49,3	57,0	68,1	78,7	87,5	94,0
	% vlage sjemena						
Suncokret	3,27	4,79	6,43	7,25	8,37	11,07	-
Soja	5,10	6,31	8,95	-	13,97	18,89	-
Uljana repica	3,90	6,00	6,90	8,00	9,38	12,18	15,31
Lan	4,10	5,50	7,07	7,99	9,43	9,43	12,45
Pamuk	4,84	6,60	7,28	9,60	11,57	15,47	18,00
Ricinus	2,99	4,33	5,44	5,94	6,60	8,42	10,00

Prema načinu dovoda i predaje topline materijalu koji se suši moguća su tri teoretska načina sušenja:

- sušenje kontaktom- materijal je u neposrednom dodiru s toplim površinama;
- sušenje konvekcijom- materijal se zagrijava toplim zrakom ili sagorjelim plinovima (najčešći način);
- sušenje zračenjem- primjenom infracrvenih zraka (Dimić, 2005.)

Skladištenje sirovine

Skladištenje, čuvanje ili spremanje proizvoda je krajnji ili završni zahvat u cjelokupnom procesu proizvodnje pojedinog ratarskog proizvoda. Osnovni cilj skladištenja je sačuvati

komercijalnu vrijednost i kvalitetu sjemenki. Vrijeme skladištenja sirovine je ograničeno, jer se i dalje odvijaju procesi koji mijenjaju kvalitetu sirovine. Prema tome razlikujemo privremena i trajna skladištenja.

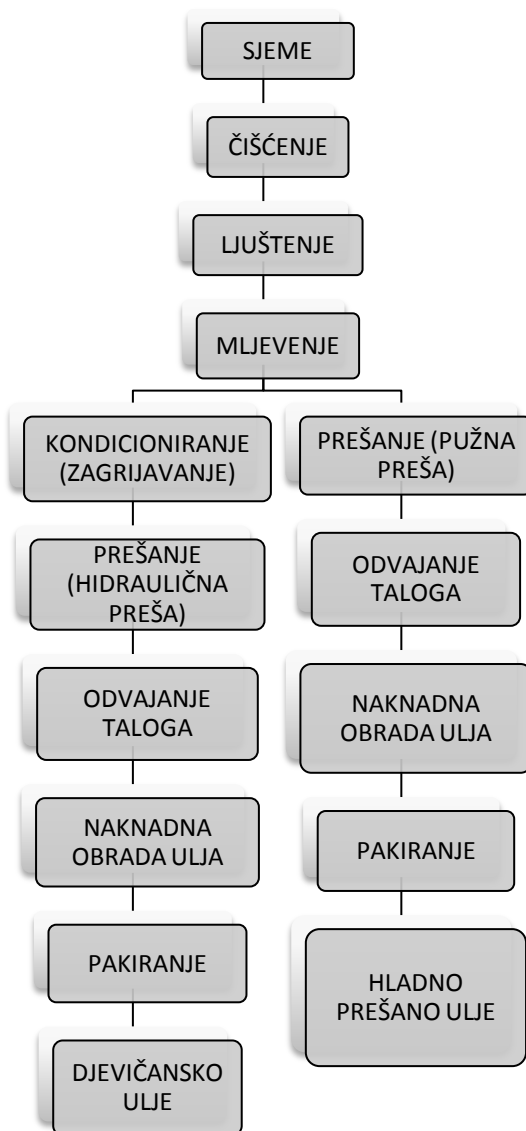
Privremena skladišta mogu biti razne prostorije, nadstrešnice i sl., te su pretežno bez čistilica i sušara, a sirovina se čuva u vrećama ili u rasutom stanju. Suprotno tome su stalna skladišta koja predstavljaju građevinski objekt koji ima specijalnu namjenu za čuvanje uljarica na duži vremenski period, a mogu biti podnog, čelijskog tipa, te silosi (Dimić, 2005.)

Tijekom skladištenja su neizbježni gubitci (primjer: - lom zrna - mehaničko porijeklo, disanje - biološko porijeklo - gubitak kol. suhe tvari), ali i nepravilnim skladištenjem može doći do kvarenja sirovine (primjer: samozagrijavanje, napad kukaca, grinja, glodavaca, ptica i mikroorganizama). Važno je pravilno skladištiti proizvod, osušiti, provjetravati, jer svi ovi gubitci i kvarenja se mogu spriječiti (Rozman i Liška).

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

Hladno prešana biljna ulja proizvode se postupkom prešanja, bez zagrijavanja, kako bi se održala potpuna kvaliteta i nutritivna vrijednost. Sirovina prije nego ode na prešanje mora proći proces čišćenja, ljuštenja, usitnjavanja. Hladno prešana biljna ulja mogu se pročišćavati isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja iz sjemenki uljarica i drugih sirovina prikazan je na **Slici 4.** Iako je proces proizvodnje hladno prešanih ulja relativno jednostavan, postoji velik broj čimbenika koji su od presudne važnosti i koji mogu utjecati na kvalitetu dobivenog ulja (Dimić, 2005.).



Slika 4 Blok shema proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja iz uljarica (Dimić i sur., 2002.)

Izdvajanje ulja treba prilagoditi polaznim sirovinama, sirovine treba pripremiti tako da se ulje može što lakše izdvojiti, ali i kako bi se postigla što bolja kvaliteta ulja, budući da nema rafinacije u procesu proizvodnje. Priprema sirovine za prešanje obuhvaća čišćenje, ljuštenje, mljevenje, ali na prešanje može ići i sirovina bez ljuštenja i mljevenja. Kod proizvodnje hladno prešanog lanenog ulja nema ljuštenja sjemenki i nema mljevenja sjemenki. Koristi se samo očišćena sjemenka koja odmah ide na proces prešanja na punoj preši, zbog toga je u nastavku opisan samo dio procesa koji se odnosi na proizvodnju lanenog ulja.

2.3.1. Čišćenje sjemenki

Čišćenje sjemenki mora se provesti što efikasnije, moraju se ukloniti sve nečistoće. Princip čišćenja sjemenki je isti kao i kod skladištenja, jedino što ovaj put ne smije ostati nikakvih nečistoća, jer će to direktno utjecati na kvalitetu ulja (Dimić, 2005.).

2.3.2. Prešanje

Prešanje je tehnološki proces kojim se iz sirovina izdvaja sirovo ulje, mehaničkim putem, primjenom visokog tlaka. Prešanje se može provoditi na pužnim ili hidrauličnim prešama, iako se danas više koriste pužne preše. One se mogu upotrijebiti za predprešanje, pri čemu se iz materijala uklanja samo dio ulja, ili za završno prešanje gdje se uklanja skoro cjelokupna količina ulja i pri tome zaostaje pogača sa oko 5% zaostalog ulja (Dimić, 2005.).

Hidraulične preše

Hidraulične preše predstavljaju najstarije uređaje u proizvodnji biljnih ulja. Prvi takvi uređaji nastali su u 19. stoljeću. Mogu biti otvorenog ili zatvorenog tipa, ali njihova primjena je u pogonima manjih kapaciteta. Koriste se u proizvodnji maslinovog, bučinog ulja i eventualno ulja sezama (Rac, 1964.). Danas je njihova primjena raširena za preradu raznih vrsta uljarskih kultura.

Pužne preše

Kontinuirane pužne preše nastale su u 20. stoljeću. To su pužni transporteri s promjenjivom zapreminom za materijal, te se tako može mijenjati radni tlak duž preše i kompenzirati gubitak tlaka zbog istjecanja ulja. Preša se sastoji od puža, koša koji je oko puža, uređaja za punjenje i doziranje materijala, uređaja za regulaciju debljine pogače, zupčanog prijenosnika i kućišta. Puž potiskuje materijal iz većeg u manji zatvoreni prostor, pri čemu se stvara tlak koji izaziva slabljenje materijala i dolazi do cijedenja ulja. Radni tlak u preši regulira se debljinom izlazne pogače, a to se regulira na izlazu konusa preše. Kao predpreše imaju stupanj djelovanja 50 – 60 % u odnosu na sadržaj ulja, a kod završnog prešanja stupanj djelovanja može doseći 80 – 90 % (Rac, 1964.; Dimić i Turkulov, 2000.).

Prilikom prešanja dolazi do porasta temperature, to je posljedica visokog trenja materijala. Trenje može povisiti temperaturu materijala i do 170 °C, to se nikako ne bi smjelo dogoditi, jer kod proizvodnje hladno prešanih ulja temperatura sirovog ulja ne bi smjela biti viša od 50 °C. Da bi se to postiglo potrebne su preše posebne konstrukcije, ili se prešanje mora provesti pri nižem tlaku. Tada je prinos ulja manji, odnosno više je zaostalog ulja u pogači (Bockish, 1998.).

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

U sirovom ulju nalaze se primjese koje se moraju ukloniti. Te primjese obuhvaćaju mehaničke (netopljive) nečistoće, vodu i sluzave tvari, koje mogu nepovoljno utjecati na kvalitetu i senzorska svojstva ulja. Pod netopljivim nečistoćama podrazumijeva se masna prašina, sitniji ili krupniji dijelovi sjemenke ili ploda (jezgra, ljuska). Količina nečistoća u ulju ovisi o konstrukciji preše, finoći usitnjavanja materijala prije prešanja, tlaku u preši, vrsti sirovine itd.

Netopljive nečistoće iz sirovog ulja se mogu izdvojiti primjenom odgovarajućih tehnika:

- taloženjem (sedimentacijom);
- filtracijom i
- centrifugalnim separatorom.

Taloženje je najjednostavniji način odvajanja nečistoća, ali i najdulji. U praksi traje nekoliko dana, pa čak i tjedana. Zbog toga bi najbolje bilo kada bi se taloženje odvijalo u rezervoarima koji na raznim visinama imaju slavine za ispuštanje već bistrih gornjih slojeva ulja (Dimić, 2005.).

Kod filtracije se sirovo ulje propušta kroz filter na kojem zaostaju mehaničke nečistoće. Kao filtersko sredstvo koriste se tkanine od pamuka, lana, sintetičkih vlakana ili fina metalna sita. Filtracija se provodi na uređajima kao što su: vibracijska sita, filter preše, filtracijske centrifuge ili centrifugalni separatori. Filtracija se može prema potrebi i ponavljati, kapacitet filtracije je proporcionalan veličini filtracijske površine i brzini filtracije. Brzina filtracije ovisi o veličini pora filtera, viskozitetu ulja i talogu koji zaostaje. Može se povećati dodatkom pomoćnog filtracijskog sredstva (Dimić, 2005.).

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA

Jestiva biljna ulja, pogotovo hladno prešana i nerafinirana, su vrlo nestabilan i osjetljiv prehrambeni proizvod. Tijekom skladištenja ulja mijenja se kvaliteta pod utjecajem svjetlosti, temperature, kisika i dr. Zbog toga je važan ambalažni materijal u kojem se ulje čuva. Ambalaža zajedno sa proizvodom čini cjelinu, te je proizvod na taj način zaštićen od utjecaja različitih čimbenika. Kvalitetna ambalaža mora:

- onemogućiti interakciju s proizvodom;
- potpuno zaštititi proizvod;
- imati poželjna barijerna svojstva na plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine;
- imati odgovarajuću termokemijsku otpornost pri preradi i punjenju;
- imati dobra fizikalno-mehanička svojstva;
- lako se otvarati i
- biti pravilno deklarirana (Curaković i sur., 1996.).

Pakiranje je tehnološki proces punjenja proizvoda u ambalažu, a praćeno je operacijama pripreme, odmjeravanja, podešavanja odnosa komponenata, razlijevanja, zatvaranja, obilježavanja pojedinačnih pakiranja, zbirnog pakiranja, etiketiranja i paletizacije. Kao ambalažni materijal za pakiranje ulja koristi se staklo, polimerni, kombinirani materijali i inoks spremnici. Važno je da ambalaža osim zaštitne funkcije ima i oblik i dizajn koji su oku privlačni, pa se tako može utjecati na želje potrošača (Dimić, 2005.).

2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Jestiva biljna ulja vrlo brzo podliježu nepoželjnim promjenama, te zbog toga imaju ograničenu trajnost. Procesi koji dovode do kvarenja ulja su kemijski, enzimski i mikrobiološki. Bez obzira do kojeg kvarenja dođe, posljedice su iste, a kako će se odvijati proces ovisi o vrsti ulja i uvjetima čuvanja. Razgradni produkti koji nastaju daju uljima neugodan miris i okus, te time postaju neprihvatljiva u ljudskoj prehrani. Neki spojevi, kao npr. peroksidi i polimeri, su štetni za zdravlje. Osim što nastaju nepoželjni spojevi, kvarenjem biljnih ulja dolazi i do gubitka jednog dijela biološki aktivnih tvari kao što su esencijalne MK, vitamini, provitamini i dr. , a time i do promjene prehrambene vrijednosti biljnih ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Da bi došlo do ovih procesa neophodno je prisustvo enzima i mikroorganizama, odgovarajuća sredina, te uvjeti za njihov razvoj. Enzimski procesi karakteristični su za ulje u sirovini, jer se disanjem sjemena oslobađa toplina što povećava temperaturu, a time se pojačava i aktivnost autohtonih enzima, s čime se vraćamo na početak koliko je važno pravilno skladištiti sirovinu. Procesu uzrokovani MO su karakteristični za neke vrste ulja i proizvode koji sadrže ulja u svom sastavu. Enzimске i MB procese kvarenja možemo podijeliti na hidrolitičku razgradnju i β -ketooksidaciju.

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja je proces oslobađanja MK iz molekule triglicerida, u prisutnosti vode i enzima lipaze. Posljedica je povećanje SMK u ulju i nastajanje novih proizvoda razgradnje (mono i digliceridi, glicerol). Povišena temperatura ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) i snižena temperatura ($< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) znatno usporavaju hidrolitičke promjene, jer inaktiviraju enzim lipazu (Rade i sur., 2001.).

Hidrolitička razgradnja je reakcija hidrolize triacilglicerola triglicerida, pri čemu dolazi do cijepanja esterske veze, što rezultira nastajanjem SMK. Stupanj nastalih hidrolitičkih promjena prati se određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina (% SMK). U rafiniranim jestivim uljima dozvoljen udio SMK je max 0,3 %, izražen kao % oleinske kiseline, a u hladno prešanim uljima je max 2 % SMK, izraženih kao oleinska kiselina (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12).

β -ketooksidacija

β -ketooksidacija je reakcija u kojoj MO u prisustvu kisika napadaju zasićene MK i to metilensku grupu u β -položaju, te nastaju β -keto kiseline i metil keton. Ukoliko je prisutna voda, iz β -keto kiseline mogu nastati i dvije MK umjesto metil ketona. Karakteristično za MK kraćeg i srednjeg niza. Uzročnici reakcije su gljivice iz grupe *Aspergillus* i *Penicillium* i bakterije iz roda *Bacillus*.

Metil ketoni imaju neugodan miris, pa kod ulja izazivaju neugodan miris i okus poznat kao „miris užeglosti“, njihova prisutnost narušava organoleptička svojstva ulja.

2.5.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja dijele se na:

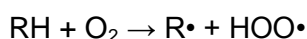
1. Autooksidacija
2. Termooksidacijske promjene
3. Reverzija

Autooksidacija ulja

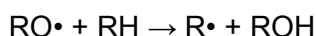
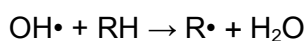
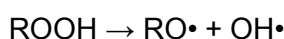
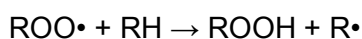
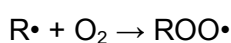
Autooksidacija je najčešća vrsta kvarenja ulja, do nje dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene MK. Autooksidaciju ubrzava povišena temperatura i veći broj prooksidanasa (temperatura, svjetlo, tragovi metala i dr.), a usporavaju je antioksidansi. Ispitivanja su pokazala da svjetlo kraće valne duljine ($\lambda < 380$ nm) u većoj mjeri ubrzavaju oksidaciju, jer pospješuju i autooksidaciju i razgradnju hidroperoksida, ali za održivost je važan i vidljivi dio spektra. Tragovi metala (Cu, Fe, Ni i dr.) su izraziti prooksidansi već u malim koncentracijama, ali oni djeluju samo kada su hidroperoksidi već nastali. Njihov utjecaj se sprječava dodatkom inaktivatora metala (limunska, askorbinska i fosforna kiselina, lecitin i dr.), koji ih vežu u kompleks.

Tijek autooksidacije se može prikazati:

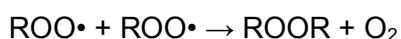
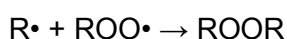
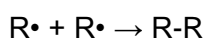
1. Početak reakcije - indukcija:



2. Tijek reakcije – propagacija:



3. Završetak reakcije – terminacija:



U prvoj fazi kisik iz zraka djeluje na nezasićene MK i pri tome se stvaraju slobodni radikali molekule kisika. Do homolitičkog cijepanja na metilnim skupinama dolazi pod utjecajem topline, energije vidljivog ili UV svjetla ili uz katalitičko djelovanje iona metala. U drugoj fazi se iz slobodnih radikala MK stvaraju hidroperoksidi i slobodni radikali peroksida. Hidroperoksidi su labilni pa se dalje razgrađuju na slobodne radikale i razgradne produkte oksidacije (kiseline, aldehidi, ketoni, alkoholi i dr.). U trećoj fazi se nastavlja lančana reakcija sve dok slobodni radikali ne reagiraju međusobno stvarajući polimere, koji su inaktivni, stabilni pa se time završava reakcija (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.).

Termooksidacijske promjene ulja

Zagrijavanjem masti iznad 150 °C, u prisustvu zraka i vodene pare nastaju produkti termooksidacije (polimeri triacilglicerola, oksipolimeri, ciklične masne kiseline, dimeri i polimeri MK itd.) koji su štetni po zdravlje potrošača. Kod ulja sa većim udjelom nezasićenih MK naročito linolne (> 50 %), stvaranje ovih spojeva je jako brzo, te se takva ulja poslije 10 – 20 sati zagrijavanja na temperaturama 170 – 180 °C ne mogu više koristiti za prženje (Chang i sur., 1978.).

Termooksidacija uzrokuje izrazite promjene izgleda i sastava ulja od kojih su neke promjene odmah uočljive kao tamna boja i porast viskoziteta, a neke se moraju odrediti kemijskim i fizikalnim metodama. Fizikalna svojstva koja se mijenjaju tijekom prženja su: indeks refrakcije, specifična težina, viskozitet i boja po Lovibondu. Dolazi i do porasta udjela SMK, broja osapunjenja i peroksidnog broja. Kod ulja koje sadrži prirodni i dodani AO ne dolazi do velikih promjena tijekom prženja, a jodni broj se smanjuje (Tyagi i Vasistha, 1996.). Kada antioksidans bude potrošen, ulje postaje nezaštićeno na oksidacijsko kvarenje.

Reverzija

Pojava zbog koje se kod nekih biljnih ulja nakon kraćeg vremena čuvanja javlja neugodan miris na sirovinu, ribu koji je izraženiji ako se ulje zagrijava. Za usporavanje reverzije ulja primjenjuje se djelomična hidrogenacija ulja (uklanjanje linolenske kiseline) ili dodatak aditiva (povećanje održivosti ulja) (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

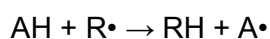
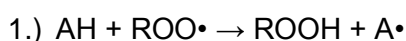
2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

2.6.1. Antioksidansi

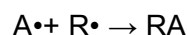
Antioksidansi (AO) su molekule sposobne za inhibiciju oksidacije drugih molekula. Oksidacija je kemijska reakcija u kojoj dolazi do prijenosa elektrona ili vodika sa tvari na oksidacijski agens, kojom mogu nastati slobodni radikali. Oni mogu započeti lančanu reakciju, a kada dođe do lančane reakcije u stanici, može biti prouzročena razgradnja ili može doći do njenog uništenja. Iako su reakcije oksidacije neophodne za život, jednako tako mogu biti i štetne. U biljnom i životinjskom svijetu nalazimo čitav niz različitih vrsta antioksidansa. Neki od njih su vitamin C, vitamin E, polifenoli i flavonoidi. Čak i enzimi kao što su katalaza i superoksid dismutaza spadaju u red antioksidanasa. Antioksidansi su široko rasprostranjeni u industriji dodataka prehrani čiji je cilj prevencija različitih bolesti, od srčanih oboljenja pa sve do liječenja različitih vrsta raka. Iako su početna istraživanja utjecaja antioksidanasa u dodacima prehrani na prevenciju i liječenje raznih vrsta oboljenja dala pozitivne rezultate, pretjerana upotreba može imati štetan utjecaj na zdravlje. Osim u farmaceutskoj industriji, antioksidanse koriste u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji u svrhu dulje trajnosti proizvoda. Antioksidansi dodani u malim koncentracijama sprječavaju proces oksidacijskog kvarenja i produžuju održivost ulja i masti.

Mehanizam djelovanja

Mehanizam djelovanja antioksidanasa objašnjava se preko dvije reakcije:



Prva reakcija: antioksidans daje vodik koji se veže na slobodni radikal peroksida ($\text{ROO}\cdot$) ili radikal masne kiseline ($\text{R}\cdot$).



Druga reakcija: slobodni radikal antioksidansa se veže na slobodni radikal peroksida ili masne kiseline.

Ove dvije reakcije prekidaju lančanu reakciju oksidacije ulja i masti, te na taj način produžuju njihovu održivost. Ulje kojem se dodaju antioksidansi mora biti peroksidnog broja manjeg od 1, samo na taj način će uspješno djelovati. Koliko dugo će antioksidans djelovati ovisi o vrsti, koncentraciji u kojoj je dodan, vrsti ulja i uvjetima čuvanja. Koncentracije dozvoljene za

sintetske antioksidanse u jestivim uljima su 0,005 – 0,02 %. U prosjeku antioksidansi povećavaju održivost ulja 3 – 6 puta.

Antioksidacijsko djelovanje antioksidanasa izražava se pomoću zaštitnog faktora (PF) (protection factor). Zaštitni faktor pokazuje koliko se puta povećava održivost nekog ulja dodatkom AO, a izračunava se pomoću formule:

$$PF = IP_x / IP_k$$

IP_x – induksijski period uzorka ulja s dodatkom AO (h)

IP_k – induksijski period uzorka ulja bez dodanog AO (h)

IP predstavlja broj sati potreban da ulje dosegne peroksidni broj 5 mmol O_2 /kg. Neki AO mogu djelovati i obratno, kao prooksidansi, u pojedinim uljima i koncentracijama, što se i meni dogodilo u jednom eksperimentalnom dijelu.

Vrste antioksidanasa

Iako postoji velik broj antioksidanasa, ne koriste se svi za stabilizaciju biljnih ulja i masti. Najbolja opcija u tom slučaju je mješavina nekoliko različitih antioksidanasa, jer postoji djelovanje jednog antioksidansa na drugi, odnosno sinergizam. Postoje prirodni i sintetski antioksidansi koji se koriste za stabilizaciju ulja i masti.

a) Sintetski antioksidansi

Sintetski antioksidansi dobiveni su kemijskim putem i nisu prirodni sastojak hrane, oni su aditivi. Po svom kemijskom sastavu antioksidansi su aromatski spojevi fenolnog tipa. Najviše korišteni sintetski antioksidansi su: butilhidroksianisol (BHA), butilhidroksitoluen (BHT), esteri galne kiseline (propil galat (PG), butil galat (BG), oktil galat (OG) i dodecil galat (DG)) i tercijarni butilhidrokinon (TBHQ).

BHA i BHT djeluju sinergistički, BHT je stabilniji pri visokim temperaturama. BHA – E320 pokazuje dobru antioksidacijsku aktivnost u životinjskim mastima, BHT – E321 je djelotvoran na usporavanje oksidacije životinjskih masti. PG – E310 je najčešće korišten, razgrađuje se pri visokim temperaturama, pa se ne preporuča kod prženja ulja. TBHQ – E319 preporuča se za stabilizaciju sirovih i jestivih biljnih ulja.

b) Prirodni antioksidansi

Prirodni antioksidansi nalaze se u raznim spojevima jestivih i nejestivih dijelova biljaka kao što su aminokiseline, dipeptidi, hidrolizatima proteina, vodotopljivim proteinima, anorganskim

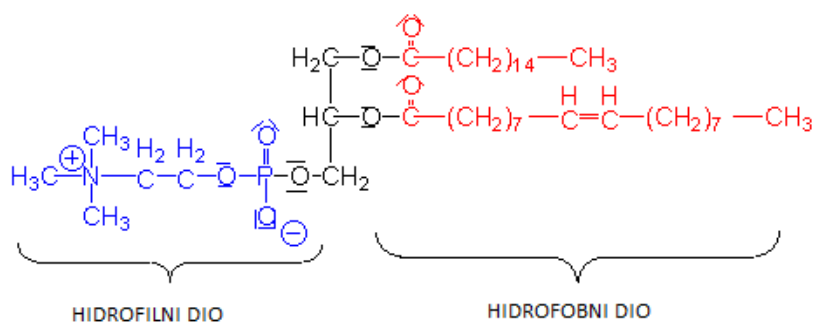
solima, fosfolipidima, tokoferolima i njihovim derivatima, karotenoidima, enzimima, fenolnim spojevima. Sve više se koriste prirodni antioksidansi jer se kod potrošača javila želja za zdravijom hranom i prirodno obogaćenim proizvodima (Subhashinne, Wijerante i sur., 2006.). Prirodni AO koriste se za stabilizaciju ulja i masti u koncentraciji DPP (dobra proizvođačka praksa).

Tokoferoli

Tokoferoli se nalaze u svim biljnim uljima, kao neosapunjivi sastojci. Po svom kemijskom sastavu oni su visokomolekularni ciklički alkoholi, metil derivati tokola. Poznato je osam tokoferola, a najvažniji su α , β , γ , δ . Najbolje antioksidacijsko djelovanje pokazuju γ -tokoferol i δ -tokoferol. α -tokoferol, naziva se još i vitamin E, ima najbolje vitaminsko djelovanje, koji je antioksidans *in vivo*, štiti NMK od procesa oksidacije u našem organizmu, sprječava nastajanje slobodnih radikala.

Lecitin

Lecitin je prirodni fosfolipid (fosfatidilkolin). Dobivanjem sirovog ulja, zajedno sa uljem izlaze i fosfolipidi, koji se uklanjaju postupkom degumiranja, a oni su upravo razlog zašto su sirova ulja stabilnija od rafiniranih ulja. Međutim uklanjanje se vrši jer bi tijekom rafinacije došlo do velikih gubitaka ukoliko su fosfolipidi još uvijek prisutni. Ima veliku površinsku aktivnost, komercijalno se proizvodi iz soje te suncokreta i žumanjka jajeta. Lecitin je prvi prirodni spoj koji je predložen kao antioksidans. Zbog velike površinske napetosti koristi se i kao emulgator u proizvodnji čokolade. Na **Slici 5** prikazana je strukturna formula lecitina sa svojim hidrofилnim i lipofilnim dijelom molekule.



Slika 5 Strukturna formula lecitina

Začinsko bilje

Velik broj začinskih biljaka sadrži kemijske spojeve koji imaju antioksidacijska svojstva. Prirodni antioksidanti mogu se naći u brojnim dijelovima biljaka, kao što su sjemenke, lišće, korijen i kora. Najvažnije grupe prirodnih antioksidanata u voću i povrću su tokoferoli, flavonoidi, fenolne kiseline, terpenoidi i karotenoidi. Najčešće se koriste začinske biljke iz obitelji Lamiaceae, poput ružmarina, kadulje, origana i timijana, dodaju se u obliku ekstrakata.

Ružmarin je poznat kao biljka s vrlo jakim antioksidacijskim djelovanjem. Spojevi u ružmarinu koji imaju veću antioksidacijsku aktivnost su karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina. Antioksidansi u ružmarinu sposobni su prekinuti proces oksidacije ulja i masti dodajući vodik nastalim slobodnim radikalima.

Antioksidacijsko djelovanje ekstrakta kadulje pripisuje se prisustvu fenolnih diterpena, fenolnih kiselina i flavonoida.

Istraživanja su pokazala da aktivne komponente u ekstraktu timijana, posebno eugenol, timol i karvakrol, imaju veću antioksidacijsku aktivnost od sintetičkih antioksidanata BHT i BHA te od vitamina E.

Komponente odgovorne za antioksidacijsko djelovanje eteričnog ulja iz origana su timol, karvakrol i timohinon. Zajedničko djelovanje sastojaka eteričnog ulja origana igra vrlo važnu ulogu. Istraživanja su pokazala da ekstrakt origana usporava lipidnu oksidaciju.

Otkriveno je da ružmarinska kiselina, kao glavna komponenta bosiljka, ima jače antioksidacijsko djelovanje od vitamina E.

2.6.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodani u određenoj količini uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje. Jestivim uljima se redovito dodaju sinergisti na kraju procesa dezodorizacije. Sinergisti odgovaraju određenim antioksidansima, a ne svaki svakom. Sinergisti koji se najviše koriste su limunska, askorbinska i octena kiselina, askorbil palmitat, lecitin. Sinergisti se još nazivaju i sekundarnim antioksidansima,

jer posredno pridonose usporavanju kvarenja, a ne prevode izravno radikale u stabilne molekule. Sinergisti imaju tri načina djelovanja:

- vežu tragove metala, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje;
- daju vodikov atom AO, regeneriraju ga i tako produžuju vrijeme njegovog trajanja;
- sprječavaju djelovanje antioksidanasa na razgradnju peroksida, tako što se sinergist veže na radikal AO i time zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Koprivnjak, 2006.).

2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

Postoji nekoliko metoda za određivanje stupnja oksidacije ulja, ali niti jedna nije dovoljno precizna. Zbog toga se koristi nekoliko različitih metoda. Metode kojima se određuje stupanj oksidacijskih promjena biljnih ulja i masti dijele se u tri grupe: senzorske, kemijske i fizikalne metode.

a) Senzorske (organoleptičke) metode

Senzorsko ocjenjivanje sastoji se od određivanja neugodna, užegla mirisa i okusa ulja, koji se javljaju zbog nastanka razgranatih, sekundarnih produkata oksidacije.

b) Kemijske metode

Kemijske metode kojima se određuje stupanj oksidacije dijele se na metode kod kojih se određuju primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi) i metode kod kojih se određuju sekundarni produkti oksidacije (aldehidi, ketoni), nastali razgradnjom hidroperoksida.

Peroksidni broj (Pbr)

Ovom metodom određuje se količina hidroperoksida i peroksida kao primarnih produkata oksidacije ulja. Najviše se primjenjuju Lea i Wheeler metode, koje su jodometrijske metode, a zasnivaju se na određivanju količine joda kojeg iz kalij-jodida oslobađaju peroksidi sadržani u ulju i mastima.

Za određivanje Pbr može se koristiti i kolorimetrijska metoda koja se temelji na oksidaciji željezo (II) soli u željezo (III) soli, odnosno fero oblik soli u feri oblik soli, mijenjanjem intenziteta nastalog obojenja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.).

Tiobarbiturni broj (Tbr)

Za određivanje Tbr koristi se kolorimetrijska metoda, kod koje se određuje stupanj oksidacijskih promjena na bazi količine sekundarnih produkata oksidacije ulja. Mjeri se intenzitet ružičaste boje na 532 nm, koja nastaje kao rezultat reakcije tiobarbiturne kiseline sa malonaldehidom (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.).

Ansidinski broj (Abr)

Određivanje Abr temelji se na reakciji p-anisidina sa višim nezasićenim aldehydima (2,4-dienal i 2-enal) u kiselom mediju. Određivanje Abr često se koristi za ispitivanje kvalitete sirovih i jestivih ulja, jer je kvaliteta procjene potpunija. Oksidacijska vrijednost (OV) ili Totox broj daje dobar uvid u primarne i sekundarne produkte oksidacije ulja, a izračuna se iz vrijednosti Pbr i Abr (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.).

$$OV = 2Pbr + Abr$$

c) Fizikalne metode

Apsorpcija u UV dijelu spektra

Primarni produkti oksidacije kao što su hidroperoksidi linolne kiseline i konjugirani dieni pokazuju apsorpcijski maksimum u UV području na 232 nm. Sekundarni produkti oksidacije kao što su aldehidi, ketoni i konjugirani trieni pokazuju apsorpcijski maksimum na 270 nm. Odnos ove dvije apsorpcije izražava se kao R-vrijednost:

$$R\text{-vrijednost} = A_{232\text{nm}}/A_{270\text{nm}}$$

Što je R-vrijednost niža, to je ulje lošije kvalitete, jer sadrži više konjugiranih triena koji nisu rezultat oksidacijskih promjena i više sekundarnih produkata oksidacije. Konjugirani trieni nastaju djelovanjem aktivne zemlje pri procesu dekolracije. Zbog toga je ovaj postupak određivanja stupnja oksidacije moguć samo kod sirovih ulja (Dimić i Turkulov, 2000.).

Plinska kromatografija

Plinska kromatografija uspješna je za praćenje oksidacijskih promjena u čistim uljima i mastima, dok je u kompleksnim lipidnim sustavima kao što je hrana, identifikacija nemoguća. Primjenom plinske kromatografije određuju se aldehidi, a oni su glavni nosioci mirisa i okusa po užeglosti (Rade i sur., 2001.).

Indeks refrakcije

Indeks refrakcije povećava se prisutnošću konjugiranih diena hidroperoksida i polimera, pa se tako pomoću indeksa refrakcije mogu pratiti oksidacijske promjene ulja i masti (Rade i sur., 2001.).

2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja određuje se jer je važno znati koliko dugo će ulje biti stabilno dok ne dođe do autooksidacije. Metode kojima se određuje održivost ulja zasnivaju se na ubrzanoj, namjerno izazvanoj oksidaciji, koja se postiže pod utjecajem nekog od čimbenika koji ubrzava oksidaciju. Kao održivost ulja uzima se vrijeme u satima ili danima potrebno da uzorak dostigne određenu vrijednost Pbr ili dok se organoleptički ne potvrdi pojava užeglog mirisa.

2.8.1. Schaal Oven test

Schaal Oven ili Oven test je jedna od najstarijih metoda za ispitivanje održivosti biljnih ulja. Princip je vrlo jednostavan, uzorci se drže u sušioniku na 60 ili 63 °C određeno vrijeme i prati se porast Pbr. Rezultati Oven testa izražavaju se kao:

- Vrijednost Pbr nakon određenog vremena držanja uzorka (u danima), pri temperaturi 63 °C;
- Broj dana za koji se postiže unaprijed utvrđena vrijednost Pbr-a;
- Vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti pomoću organoleptičkog ispitivanja.

2.8.2. AOM test

Active Oxygen Method / Swift test je metoda koja se temelji na zagrijavanju ulja zrakom u Swift aparatu na 98 °C. U jednakim vremenskim razmacima uzimaju se uzorci ulja i određuje se Pbr. Vrijednost Pbr do 5 mmol O₂/kg označava još uvijek ispravno ulje, i do te vrijednosti se prati Pbr.

2.8.3. Rancimat test

Rancimat testom određuje se oksidacijska stabilnost ulja primjenom Rancimat uređaja u kojem dolazi do ubrzane oksidacije ulja, pri konstantnoj povišenoj temperaturi (100, 110, 120 °C) i uz konstantan dovod zraka. Pri tim povišenim temperaturama dolazi do izlaska hlapljivih spojeva, to su uglavnom kratkolančane hlapljive organske kiseline, koje se uvode u deioniziranu vodu, mjeri se porast vodljivosti i tako se indirektno određuje održivost ulja. Vrijeme indukcije se izražava kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka. Rezultat testa prikazuje se indukcijskim periodom (IP) koji ukazuje na otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju. Što je IP (h) veći to ulje ima veću stabilnost ili održivost

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki lana na efikasnost proizvodnje i kvalitetu hladno prešanog lanenog ulja. Od procesnih parametara ispitivao se utjecaj nastavka tj. veličine otvora za izlaz pogače, temperature zagrijavanja glave preše i brzine pužnice na količinu proizvedenog lanenog ulja. Osim toga, zadatak rada bio je i ispitati oksidacijsku stabilnost dobivenog lanenog ulja, te utjecaj dodataka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog lanenog ulja.

Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete lanenog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage, udio netopivih nečistoća. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje ulja određen je udio ulja i vode u sjemenkama lana te udio ulja u proizvedenoj pogači metodom po Soxhlet-u.

Oksidacijska stabilnost proizvedenog lanenog ulja određena je Oven testom (63 °C), tijekom četiri dana pratila se vrijednost Pbr, te promjena senzorskih svojstava ispitivanih uzoraka lanenog ulja s i bez dodanog pojedinog antioksidansa.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog lanenog ulja je očišćena, osušena, nesamljevena sjemenka lana (ekološki uzgoj). Prešanje ulja provodi se na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, prikazanoj na **Slici 6**. Prešanjem dobijemo sirovo laneno ulje i pogaču, koji se koriste za daljnje ispitivanje. Sirovo ulje taloženo je četiri tjedna u tamnom prostoru, a potom je provedena vakum filtracija u laboratoriju kako bi se što više uklonile netopljive čestice zaostale iz sjemenke lana.

Prirodni antioksidansi koji su korišteni za stabilizaciju ulja su: ekstrakt ružmarina (Oxy'Less CS, Oxy'Less Clear i StabilEnhance OSR), ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt nara u udjelima 0,1% i 0,2%.

Oxy'Less CS je ekstrakt dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis L.*, proizvođač firma Naturex, Francuska, udio karnosolne kiseline 18 – 22 %, zaštitni faktor (PF) > 12. Oxy'Less Clear je ekstrakt ružmarina u formulaciji viskozne

tekućine, dobiven iz *Romarinus officinalis L.*, udio karnosolne kiseline 4 – 5 %, zaštitni faktor (PF) >4,5, proizvođač firma Naturex, Francuska. StabilEnhance OSR je ekstrakt dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis L.*, proizvođač firma Naturex, Francuska, udio karnosolne kiseline > 5%.

Ekstrakt zelenog čaja proizveden je iz lišća biljke *Camellia sinensis L.*, udjel epigalokatehin galata (EGCG) je > 45%, udjel ukupnih polifenola > 98%, udjel kofeina < 0,5%, udjel katehina > 80%.

Ekstrakt nara proizveden je iz šipka, *Punica granatum L.*, dolazi u obliku praha, topiv u vodi, udio elaginske kiseline > 10%, udio suhe tvari > 95%. Ubrzana oksidacija provedena je u termostatu Binder (63 °C), pod kontroliranim uvjetima, prikazanom na **Slici 7**.



Slika 6 Laboratorijska kontinuirana pužna preša
proizvođača ElektroMotor – Šimon d. o. o.



Slika 7 Binder termostat

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama lana i pogači zaostaloj nakon prešanja određen je standardnom metodom ekstrakcija ulja po Soxhletu. Otapalo korišteno u ovom postupku je petrol-eter. Ekstrakcija uzorka provodi se u odgovarajućoj aparaturi, koja se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja se ekstraktor sa tuljkom u kojem je uzorak. Dodano je otapalo, pričvršćeno hladilo i provedena ekstrakcija do iscrpljenja uzorka. Otapalo se na kraju predestilira, a zaostalo ulje u tikvici se suši i važe. Udio ulja računa se prema formuli:

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

a – masa tikvice sa uljem, (g),

b – masa prazne tikvice, (g),

c– masa uzorka koji se ispituje, (g).

3.2.2.2. Izračunavanje stupnja djelovanja preše

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

$$U = U_o - U_p * (a / b) (\%)$$

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 prešanja računa se prema formuli:

$$P = (U / U_o) * 100 (\%)$$

U – količina prešanog ulja, (%)

U_o – udio ulja u sirovini, (%)

3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja sadrže određeni udio slobodnih masnih kiselina, koje nastaju hidrolitičkom razgradnjom triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli. Udio SMK u ulju ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja uja i uvjetima skladištenja, te se može izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj i postotak oleinske kiseline.

Kiselinski broj se izražava kao broj mg KOH (NaOH) potrebnih za neutralizaciju SMK u 1 g ulja. Postotak oleinske kiseline je maseni udio oleinske kiseline u masti ili ulju (g OLAC/ 100 g masti ili ulja).

Slobodne masne kiseline u uzorcima svježeg proizvedenog lanenog ulja su određivane primjenom standardne metode prema normi HRN EN ISO 660:1996 pod nazivom određivanje kiselinskog broja i kiselosti (HZN, 1996.).

Princip određivanja je provođenje titracije ulja, otopljenog u otapalu, sa otopinom natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$.

Udio SMK je izražen kao % oleinske kiseline, a izračunava se prema formuli:

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

V- utrošak vodene otopine NaOH za titraciju uzorka, (ml),

c- koncentracija NaOH za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$,

M- molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$,

m- masa uzorka za ispitivanje, (g).

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidnim brojem određuju se primarni produkti oksidacije ulja, te je on kao takav direktni pokazatelj užeglosti ulja. Određuje se standardnom metodom, jodometrijsko određivanje točke završetka prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3960 (HZN, 2007.).

Uzorak ulja otopi se u otopini ledene octene kiseline i kloroforma, te se doda otopina kalijevog jodida (KI). Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine KI, koji se zatim određuje titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) uz škrob kao indikator. Rezultat je izražen kao broj mmol aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida prisutnih u 1 kg ulja ($\text{mmol O}_2/\text{kg}$).

Pbr se izračunava prema formuli:

$$\text{Pbr (mmol O}_2/\text{kg)} = (V_1 - V_2) * 5/m$$

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

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

m – masa uzorka ulja, (g).

Određivanje vlage

Vlaga je određena u sjemenkama lana i u ulju. Metoda je jednaka, temelji se na isparavanju vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku. Udio vlage izračunava se:

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

m_0 – masa staklene čaše (g),

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

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

Određivanje netopljivih nečistoća

Uzorak ulja se tretira organskim otapalom petrol-eterom i otopina se filtrira kroz lijevak sa perforiranim dnom, uz ispiranje taloga istim otapalom. Zaostali talog je osušen do konstantne mase i izvagan. Udio netopivih nečistoća računa se prema formuli:

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

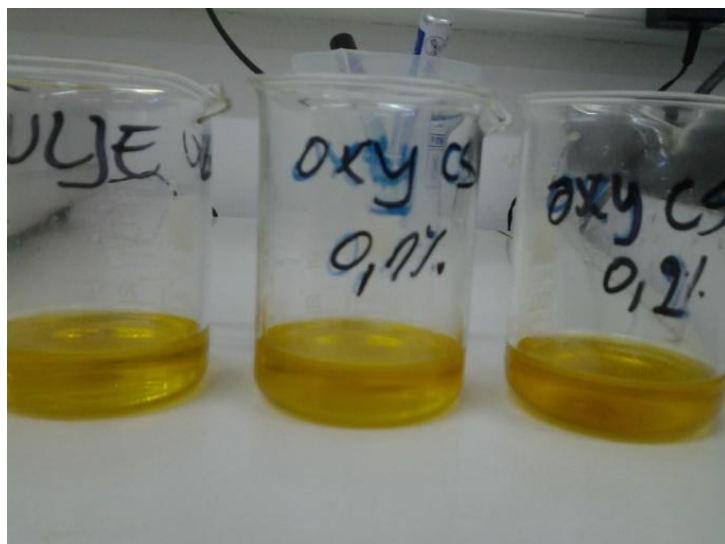
m_0 – masa uzorka, (g),

m_1 – masa osušenog lijevka, (g),

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

3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom

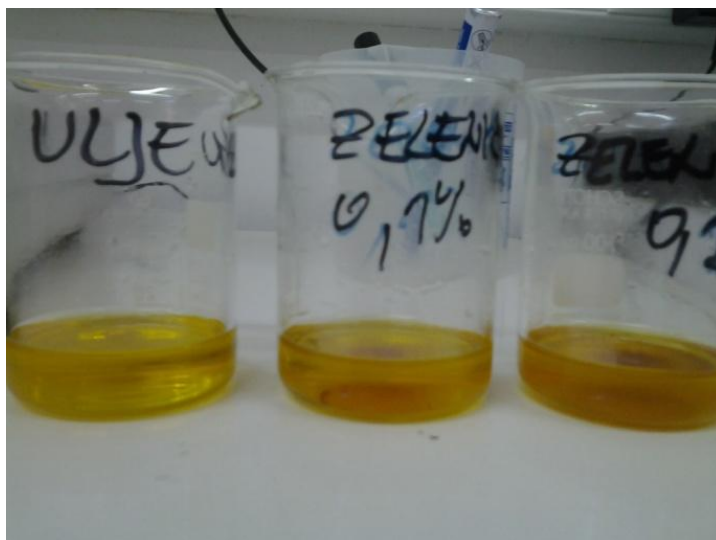
Oven test proveden je na proizvedenom hladno prešanom lanenom ulju bez dodanih antioksidanasa i sa dodanim pojedinim prirodnim antioksidansima u različitim koncentracijama (0,1 i 0,2%). Uzorci su pripremljeni tako da je u čašice izvagan antioksidans, te dodano 30 g ulja. Potom su uzorci zagrijavani uz miješanje 30 min na 70 – 80 °C. Uzorci ulja stavljeni su u Binder na temperaturi 63°C i prati se porast Pbr-a tijekom 4 dana, svaka 24 sata. Na **Slikama 8-11** prikazani su uzorci ulja nakon četiri dana testa i nastale promjene u boji ulja u odnosu na ulje bez dodanog antioksidansa.



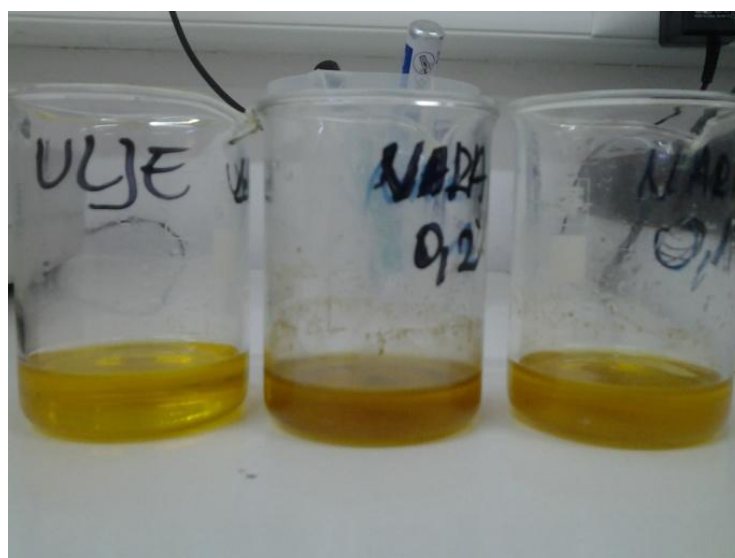
Slika 8 Boja ulja s i bez dodanog antioksidanasa ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS nakon četiri dana testa



Slika 9 Boja ulja s i bez dodanog antioksidansa ekstrakt ružmarina tip StabilEnhance OSR nakon četiri dana testa



Slika 10 Boja ulja s i bez dodanog antioksidansa ekstrakta zelenog čaja nakon četiri dana testa



Slika 11 Boja ulja s i bez dodanog antioksidansa ekstrakta nara nakon četiri dana testa

4. REZULTATI

Tablica 6 Karakteristike sirovine sjemenke lana i proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja

Karakteristike	Sirovina	Ulje
SMK (% oleinske kiseline)	U misceli = 0	1,25
Pbr (mmol O ₂ /kg)	U misceli = 0	0
Udio ulja (%)	36,36	-
Udio vlage (%)	6,56	0,0092
Netopljive nečistoće (%)	-	0,1

Tablica 7 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje ulja

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 4 tjedna taloženja i vakum filtracije (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm T = 60 °C F = 25 Hz	2	Nismo uspjeli dobiti ulje	-	-	-	-	-
N = 8 mm T = 70 °C F = 25 Hz	2	760	550	46	1307,84	14,74	55,58
N = 8 mm T = 80 °C F = 25 Hz	2	770	600	45	1310,00	13,88	58,58
N = 8 mm T = 90 °C F = 25 Hz	2	830	550	49	1222,56	13,37	60,34
N = 8 mm T = 100 °C F = 25 Hz	2	755	560	50	1298,44	13,93	58,41
N = 8 mm T = 110 °C F = 25 Hz	2	765	500	56	1302,44	13,16	61,22

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

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

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

Tablica 8 Utjecaj brzine pužnice na iskorištenje ulja

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 4 tjedna taloženja i vakum filtracije (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm T = 100 °C F = 20 Hz	2	800	600	59	1301,60	12,35	63,78
N = 8 mm T = 100 °C F = 25 Hz	2	775	610	54	1302,04	13,16	61,06
N = 8 mm T = 100 °C F = 30 Hz	2	775	500	54	1364,58	14,35	56,93
N = 8 mm T = 100 °C F = 35 Hz	2	770	550	57	1335,84	14,43	56,66

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

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

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

Tablica 9 Utjecaj nastavka na glavi preše, koji definira promjer izlaza pogače na iskorištenje ulja

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 4 tjedna taloženja i vakum filtracije (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 6 mm T = 100 °C F = 25 Hz	2	785	580	51	1267,40	11,35	67,12
N = 8 mm T = 100 °C F = 25 Hz	2	775	610	54	1302,04	13,38	60,31
N = 10 mm T = 100 °C F = 25 Hz	2	750	550	51	1339,10	15,72	52,06
N = 6 mm T = 90 °C F = 25 Hz	1	420	350	51	688,63	10,86	68,70

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

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

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

Tablica 10 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog lanenog ulja s i bez dodanog antioksidansa, određena Oven testom, tijekom 4 dana praćenjem Pbr svaka 24 h

	Udio antioksidansa (%)	Pbr (mmol O ₂ /kg)				
		0. dan	1. dan	2. dan	3. dan	4. dan
Laneno ulje (čisto)	-	0	0,50	1,50	4,54	10,19
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,1	0	0,50	1,00	1,50	2,50
	0,2	0	0,50	0,76	1,25	1,99
Ekstrakt ružmarina (Stabil Enhance OSR)	0,1	0	0,50	1,25	4,00	9,00
	0,2	0	0,50	1,25	3,52	7,96
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less Clear)	0,1	0	0,50	1,00	4,02	10,13
	0,2	0	0,50	1,00	3,03	4,00
Ekstrakt zelenog čaja	0,1	0	0,50	1,51	6,53	14,07
	0,2	0	0,50	1,49	4,37	12,12
Ekstrakt nara	0,1	0	0,50	1,51	7,54	16,00
	0,2	0	0,50	1,49	7,04	16,08

5.RASPRAVA

Početne karakteristike sirovine sjemenke lana i proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja, prikazane su u **Tablici 6**. Izračunate vrijednosti za određene parametre kvalitete sirovine i dobivenog lanenog ulja ukazuju na to da je sirovina dobre kvalitete, a proizvedeno laneno ulje ima osnovne parametre kvalitete koji odgovaraju Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog lanenog ulja prikazani su u **Tablicama 7 – 9**.

U **Tablici 7** prikazan je utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Ispitivane temperature glave preše su 60, 70, 80, 90, 100 i 110 °C. Nastavak na glavi preše koji je korišten pri ovim ispitivanjima je 8 mm, a frekventni regulator je podešen na 25 Hz i osigurava konstantnu brzinu pužnice.

Prešanjem lana pri temperaturi glave preše 60 °C, nije dobiveno sirovo ulje; kod 70 °C volumen ulja je 760 mL; kod 80 °C je 770 mL; kod 90 °C je 830 mL; kod 100 °C je 755 mL; kod 110 °C je 765 mL. Vidljivo je da je najveći volumen sirovog ulja dobiven pri 90 °C, a pri većim temperaturama volumen se snižava, dok pri nižim temperaturama (60 °C) nije bilo moguće dobiti ulje. Nakon taloženja proizvedenog sirovog ulja kroz četiri tjedna i vakum filtracije, radi uklanjanja zaostalih netopljivih nečistoća, najveći volumen ulja dobiven je pri 80 °C (600 mL), a najmanji pri 110 °C (500 mL). Temperatura grijača glave preše ima direktan utjecaj na količinu dobivenog ulja. Pri nižim temperaturama (60 °C) nije bilo moguće proizvesti sirovo ulje, dok je kod viših temperatura (100 i 110 °C) volumen ulja manji. Dakle, prešanjem sjemenke lana, pri temperaturi glave preše 80 °C proizvedena je najveća količina hladno prešanog lanenog ulja.

Temperatura proizvedenog sirovog ulja se povećavala kako se povećavala i temperatura zagrijavanja glave preše. Jedino pri 110 °C, temperatura sirovog ulja je prešla uvjet za kategoriju hladno prešanog ulja, Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12.

Udio ulja zaostalog u pogači najmanji je pri najvišoj temperaturi glave preše 110 °C, iznosi 13,16 %, a najveći pri 70 °C i iznosi 14,74 %. Ovdje se vidi utjecaj temperature glave preše na zaostalu količinu ulja u pogači. Što je temperatura niža, to više ulja zaostaje u pogači.

Stupanj djelovanja preše najveći je pri najvišoj temperaturi glave preše i iznosi 61,22 %, dok je pri temperaturi 70 °C najniži i iznosi 55,58 %. Ovdje se također vidi utjecaj porasta temperature glave preše na porast stupnja djelovanja preše.

U **Tablici 8** prikazan je utjecaj brzine pužnice na iskorištenje ulja. Frekvencije koje su korištene tijekom prešanja lana su 20, 25, 30 i 35 Hz. Temperatura grijača glave preše kod

izlaza pogače je 100 °C, a nastavak na glavi preše koji definira promjer izlaza pogače je 8 mm.

Prešanjem lana pri 20 Hz dobivena je najveća količina sirovog ulja (800 ml), pri 25 i 30 Hz količina sirovog ulja iznosi 775 mL, pri 35 Hz 770 mL. Vidi se direktan utjecaj brzine pužnice na količinu dobivenog sirovog ulja, što je pužnica sporija kod ispitivanih brzina, to je veća količina dobivenog sirovog ulja.

Nakon četiri tjedna taloženja sirovog ulja i vakum filtracije jasno je zapažen utjecaj brzine pužnice na količinu dobivenog hladno prešanog ulja, jer je najviše ulja dobiveno pri 20 i 25 Hz i to 610 i 600 mL, a najmanje pri 30 Hz (500 mL).

Temperatura sirovog ulja ne odgovara uvjetima o hladno prešanim uljima (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12), jer je kod svih iznad 50 °C. Točnije od 54 – 59 °C, a najviša je pri najmanjoj frekvenciji odnosno brzini pužnice.

Udio ulja zaostao u pogači najmanji je pri 20 Hz, iznosi 12,35%. Pri 25 Hz udio ulja je 13,16 %, potom pri 30 Hz iznosi 14,35, te pri 35 Hz iznosi 14,43 %. Vidljiv je dakle direktan utjecaj brzine pužnice na količinu ulja zaostalog u pogači. Što je niža frekvencija (brzina pužnice) to je niža i količina zaostalog ulja u pogači, a time i veće iskorištenje ulja prešanjem lana.

Računanjem stupnja djelovanja preše, također se vidi direktan utjecaj brzine pužnice, jer je najveći stupanj djelovanja pri 20 Hz i iznosi 63,78 %, dok je najmanji pri 35 Hz i iznosi 56,66 %.

U **Tablici 9** prikazan je utjecaj nastavka na glavi preše, koji definira promjer otvora izlaza pogače na iskorištenje ulja. Nastavci koji su korišteni su 6, 8 i 10 mm. Temperatura glave preše koja je korištena je 100 °C i frekvencija 25 Hz.

Tijekom prešanja najveći volumen sirovog ulja dobiven je kod nastavka promjera 6 mm i iznosi 785 mL. Ovdje se stvara najveći parcijalni tlak. Najmanji volumen sirovog ulja dobiven je pri primjenom nastavka promjera 10 mm i iznosi 750 mL.

Nakon četiri tjedna taloženja i vakum filtracije također najveći volumen finalnog ulja je pri promjeru 6 mm, iznosi 580 mL. Temperatura sirovog ulja na izlazu je u granicama Pravilnika o jestivi uljima i mastima NN 41/12, osim kod primjene nastavka 8 mm, tada je 54 °C što ne odgovara uvjetima za hladno prešana ulja.

Udio ulja zaostalog u pogači najmanji je kod primjene nastavka 6 mm te iznosi 11,35 %. To je zbog visokog tlaka koji se stvara na izlazu preše, pa je volumen ulja koji izađe veći. Najviše ulja zaostalog u pogači je kod nastavka 10 mm, 15,72 %, što je i očekivano u ovom istraživanju jer je manji parcijalni tlak tijekom prešanja.

Stupanj djelovanja preše najveći je kod nastavka 6 mm, iznosi 67,12 %, najmanji kod 10 mm, 52,06 %. Vidljivo je da promjer nastavka za izlaz pogače ima direktan utjecaj na volumen

dobivenog ulja, odnosno stupanj djelovanja preše. Što je manji promjer to je veće iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenke lana.

Pri ovim uvjetima korišteno je 2 kg sirovine, dok je još jedan primjer napravljen sa 1 kg sirovine i uvjetima: temperatura glave preše 90 °C, nastavak 6 mm i frekvencija 25 Hz. Kod tog uzorka najveći je volumen sirovog ulja i iznosi 420 ml, nakon taloženja 350 ml (masa sirovine 1 kg). Najmanje je zaostalog ulja u pogači, 10,86 % i najveći stupanj djelovanja preše 68,70 %. To je zbog nastavka od 6 mm i odgovarajuće temperature glave preše.

Oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja, određena Oven testom kroz četiri dana prikazana je u **Tablici 10**. Osim čistog lanenog ulja, prikazani su i rezultati s dodanim pojedinim ispitivanim antioksidansima.

Tijekom sva četiri dana testa vidljiv je porast Pbr lanenog ulja, što se smatra normalnom promjenom. Proizvedeno hladno prešano laneno ulje ima Pbr 0 (mmol O₂/ kg ulja) što ukazuje da u ulju nije nastupilo oksidacijsko kvarenje. Zagrijavanjem ulja u termostatu pri 63 °C dolazi do postepenog porasta vrijednosti Pbr koji nakon 4 dana Oven testa ima Pbr 10,19 (mmol O₂/kg). Dodatkom antioksidansa ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS, usporeno je znatno oksidacijsko kvarenje u odnosu na čisto ulje bez dodanog antioksidansa. Nakon četiri dana testa pri koncentraciji antioksidansa 0,1 % Pbr je 2,50 mmol O₂/kg, a pri koncentraciji 0,2 % je 1,99 mmol O₂/kg. Antioksidans je značajno usporio kvarenje ulja. Boja ulja dodatkom antioksidansa se nije promijenila u odnosu na čisto ulje.

Antioksidans ekstrakt ružmarina tip StabilEnhance OSR je isto usporio oksidacijsko kvarenje lanenog ulja u odnosu na čisto ulje, ali znatno manji učinak stabilizacije ulja od Oxy Less CS. Pbr nakon četiri dana je iznosio 9,00 mmol O₂/kg pri 0,1 % koncentraciji, odnosno 7,96 mmol O₂/kg pri 0,2 %. Boja ulja je ostala također nepromijenjena.

Antioksidans ekstrakt ružmarina tip Oxy Less Clear je usporio oksidacijsko kvarenje ulja. Značajno veća zaštita ulja dobivena je kod 0,2 % koncentracije. Pri toj koncentraciji Pbr nakon četiri dana testa iznosi 4,00 mmol O₂/kg, a pri manjoj koncentraciji 10,13 mmol O₂/kg. Sva tri tipa ekstrakta ružmarina djelovali su na usporavanje kvarenja lanenog ulja, tj. na povećanje oksidacijske stabilnosti lanenog ulja.

Ekstrakt zelenog čaja je djelovao kao prooksidans. Pbr lanenog ulja se povećao nakon četiri dana testa, u odnosu na čisto ulje. Pri koncentraciji 0,1 % iznosi 14,07 mmol O₂/kg, a pri koncentraciji 0,2 % 12,12 mmol O₂/kg. Boja ulja se promijenila pri koncentraciji 0,2 %, ulje je postalo tamnije nijanse narančaste boje i mutno. Ekstrakt nara također je djelovao kao prooksidans. Pbr se povećao na 16 mmol O₂/kg pri koncentraciji 0,1 %, odnosno 16,08 mmol O₂/kg pri koncentraciji 0,2 %. Boja ulja se promijenila, kod obje koncentracije dodanog AO laneno ulje je postalo mutno, a nastao je i smeđi talog pri koncentraciji 0,2 % što je

neprihvatljivo jer je dodan prirodni antioksidans u svrhu stabilizacije ulja koji ne smije utjecati na promjenu senzorskih svojstava ulja (okus, boja, miris).

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja i dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog lanenog ulja doneseni su sljedeći zaključci:

1. Temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje ulja tijekom prešanja lana. Temperatura grijača glave preše 60 °C nije omogućila istjecanje ulja iz sjemenke lana.
2. Prešanjem lana kod temperature glave preše 80 °C (N = 8 mm, F = 25 Hz) dobivena je najveća količina hladno prešanog lanenog ulja.
3. Brzina pužnice tijekom prešanja lana utječe na iskorištenje ulja.
4. Primjenom niže brzine pužnice (20 Hz) proizvedena je veća količina lanenog ulja (sirovog i finalnog), veći je stupanj djelovanja preše i manji udio zaostalog ulja u pogači.
5. Prilikom ispitivanja brzine pužnice korištena je temperatura glave preše 100 °C. Zbog toga je temperatura sirovog ulja viša od 50 °C, što ne odgovara Pravilniku za kategoriju hladno prešanih ulja. Smanjenjem temperature glave preše, bila bi manja i temperatura sirovog ulja.
6. Primjena različitog nastavka na glavi preše koji određuje veličinu otvora za izlaz pogače, utječe na iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenke lana.
7. Što je promjer nastavka manji (6 mm), to je veći volumen dobivenog lanenog ulja i veći stupanj djelovanja preše te manje zaostalog ulja u pogači.
8. Sva tri tipa ekstrakta ružmarina pokazala su pozitivan utjecaj na usporavanje oksidacijskog kvarenja lanenog ulja. Najbolje je djelovao Oxy Less CS, jer je Pbr bio najniži na kraju četiri dana ispitivanja. Kod ovih antioksidanasa bolji rezultat ostvaruje pri većoj koncentraciji odnosno 0,2 % u odnosu na primjenu 0,1 %.
9. Ekstrakt zelenog čaja kod obje koncentracije nije djelovao na usporavanje oksidacijskog kvarenja lanenog ulja, nego je djelovao kao prooksidans. To je vidljivo i u boji lanenog ulja nakon četiri dana ispitivanja, ulje se zamutilo i postalo tamnije.
10. Ekstrakt nara također nije usporio oksidacijsko kvarenje ulja, nego je djelovao kao prooksidans. To je vidljivo i iz boje lanenog ulja, jer je nastao smeđi talog.

7. LITERATURA

Agroklub, Sortna lista, Uljarice-predivo bilje, Lan, <http://www.agroklub.com/sortna-lista/uljarice-predivo-bilje/lan-85/>), 15.05.2014.

Bockisch, M.: *Fats and oils handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

Chang, S. Peterson, R. J., Ho, C.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 718, 1978.

Curaković, M., Lazić, V., Gvozdanc, J.: *Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja*, Zbornik radova, Budva, 1996.

Dimić, E.: *Hladno ceđena ulja*, Tehnološki Fakultet, Novi Sad, 88-91, 2005.

Dimić, E., Dimić, V., Romanić, R.: *Essential fatty acids and nutritive value of edible nonrefined linseed oil*, 9th Symposium: Vitamine und Zusatzstoffe in der Ernährung von Mensch und Tier, Proceedings, pp. 480-483, Jena/Thuringen, 2003.

Dimić, E., Radoičić, J., Lazić, V., Vukša, V.: *Jestiva nerafinisana ulja suncokreta - Problemi i perspektive*, Tematski zbornik, Novi Sad, 2002.

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

Karleskid, A.: *Oils and fats Manual*, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

Karlović, Đ., Andrić, N.: *Kontrola kvalitete semena uljarica*, Tehnološki fakultet, Novi sad, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd, 1996.

Koprivnjak, O.: *Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola*, Poreč, 2006.

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

Patterson HBW: *Handling and storage oil seeds, oils, fats and meals*, Elsevier, London and New York, 1989.

Rac, M.: *Ulja i masti*, Privredni preged, Beograd, 1964.

Rade, D., Mokrovčak, Ž., Štrucelj, D.: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*, Zagreb, 2001.

Rozman, V. I Liška, A.: *Skladištenje ratarskih proizvoda*, Priručnik za vježbe

Stanković, V., Petrović, R.: *Biološka i produktivna svojstva perspektivnih linija konzumnog i uljanog lana*, 39. savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 279-282, Budva, 1998.

Subhashine Wijerante, S. K., Amarowicz, R., Shadidi, F.: *Antioxidant activity of almonds and their by-products in Food model Systems*. J. Am. Oil Chem. Soc., 83, 223-230, 2006.

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

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

Trisvjatskij, L. A. : *Hraneine zerna*, Moskva, 1966.

Tyagi, V. K., Vasishtha, A.K.: *Changes in the Characteristics and composition of oils during deep-fat frying*, J. Am. Oil Chem. Soc., 73, 499-506, 1996.

Valasco, L., Goffman, F.D.: *Tocopherol and fatty acid patterns in the genus Linum Plant Syst. Evol.* 221: 77-88, 2000.

Veselinović S, Turkulov J: *Über die Selbsterwärmung der SonnenBlumensaat beim Lagern*, Fat Sci, Technol, 1988.

Wikipedia: Flax, <http://en.wikipedia.org/wiki/Flax>, 15.05.2014.

Wiley J. & Sons: *Baileys industrial oil & fat products*, Edited by Y. H. Hui, Volume 2, *Edible oils and fat products: Oils and oil seeds*, Fifth Edition, Inc., New York, 1996.