

# Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog orahovog ulja

---

Cik, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:033359>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

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



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

**Martina Cik**

**PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG  
ORAHOVOG ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad, 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 6. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 25. ožujka 2014.  
**Mentor:** izv. prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*  
**Komentor:** doc. dr. sc. *Stela Jokić*  
**Pomoć pri izradi:** *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

### PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG ORAHOVOG ULJA

*Martina Cik, 205-DI*

**Sažetak:** U ovom radu istraživana je utjecaj procesnih parametara prešanja oraha na efikasnost proizvodnje hladno prešanog orahovog ulja. Prešanje jezgre oraha se provodilo na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši. Prilikom prešanja mijenjali su se procesni parametri: temperatura glave preše, brzina pužnice te nastavak za izlaz pogače. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje sedam dana i centrifugiranje sirovog ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća i udio vlage i hlapljivih tvari. Također, ispitivana je oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog orahovog ulja s i bez dodatka antioksidansa. Korišten je test ubrzane oksidacije ulja (Oven test). Dobiveni rezultati pokazuju da procesni parametri prešanja utječu na iskorištenje ulja. Ekstrakt ružmarina i ekstrakt zelenog čaja dodani u koncentraciji 0,1% i 0,2% značajno povećavaju otpornost orahovog ulja prema oksidacijskom kvarenju, u odnosu na druge ispitane antioksidanse.

**Ključne riječi:** orahovo ulje, pužna preša, procesni parametri, iskorištenje, oksidacijska stabilnost

**Rad sadrži:** 49 stranica  
6 slika  
7 tablica  
0 priloga  
37 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	izv. prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i> ,	predsjednik
2.	izv. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i> ,	član-mentor
3.	doc. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> ,	član-komentor
4.	izv. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> ,	zamjena člana

**Datum obrane:** 10. listopada 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 Osijek at its session no. 6 held on March 25, 2014.  
**Supervisor:** *Tihomir Moslavac*, PhD, associate prof.  
**Co-supervisor:** *Stela Jokić*, PhD, assistant prof.  
**Technical assistance:** *Daniela Paulik*, technical associate

### PRODUCTION AND STABILIZATION OF COLD PRESSED WALNUT OIL

*Martina Cik, 205-DI*

**Summary:** This study researches the influence of process parameters on the efficiency of cold pressed walnut oil production. The walnut core pressing was carried out in a laboratory continuous worm screw press. The process parameters were varied during the pressing: the temperature of the press head, frequency and cake output extensions. After pressing, natural sedimentation was conducted for seven days and centrifugation of crude oil. Walnut oil quality parameters were determined by applying standard methods: peroxide value, free fatty acids, the proportion of insoluble impurities and moisture, and volatile substance. Effect of added antioxidants on the oxidative stability of produced cold pressed walnut oil is also examined, by applying the accelerated oxidation test (Oven test). Obtained results showed the effect of process parameters on the yield of the oil. Compared to other examined antioxidants, rosemary extract and green tea extract added in a concentration of 0.1% and 0.2% are significantly increasing the resistance of walnut oil to oxidative deterioration.

**Key words:** walnut oil, screw press, process parameters, yield, oxidation stability

**Thesis contains:** 49 pages  
6 figures  
7 tables  
0 supplements  
37 references

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

- |    |  |               |
|----|--|---------------|
| 1. | <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, associate prof.  | chair person  |
| 2. | <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, associate prof. | supervisor    |
| 3. | <i>Stela Jokić</i> , PhD, assistant prof.      | co-supervisor |
| 4. | <i>Jurislav Babić</i> , PhD, associate prof.   | stand-in      |

**Defense date:** October 10, 2014.

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

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na stručnoj pomoći i savjetima pri izradi i pisanju diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem obitelji, što su mi omogućili studiranje i pružali podršku tijekom studiranja.

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Uvjeti kvalitete i sirovine .....	4
2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine.....	4
2.1.2.1. Senzorska kvaliteta sirovine .....	4
2.1.2.2. Zdravstveno-higijenska ispravnost.....	5
2.1.2.3. Tehnološka kvaliteta sirovine .....	6
2.1.2.4. Kemijska kvaliteta sirovine .....	7
2.1.3. Orah .....	8
<b>2.2. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA .....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Čišćenje sjemenki .....	13
2.2.2. Sušenje sjemenki .....	14
2.2.3. Ljuštenje sjemenki .....	15
2.2.4. Mljevenje sjemenki.....	15
2.2.5. Prešanje .....	16
2.2.6. Odvajanje netopljivih nečistoća .....	17
<b>2.3. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE ULJA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5. STABILIZACIJA ULJA .....</b>	<b>23</b>
2.5.1. Antioksidansi .....	23
2.5.2. Sinergisti .....	27
<b>2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA .....</b>	<b>27</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. ZADATAK .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>30</b>
3.2.1. Materijali .....	30
3.2.2. Metode rada .....	32
3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u jezgri oraha i pogači .....	32
3.2.2.2. Izračunavanje stupnja djelovanja preša .....	32
3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja .....	33
3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom .....	35

<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>37</b>
<b>5. RASPRAVA.....</b>	<b>41</b>
<b>6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>44</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>47</b>

## Popis oznaka, kratica i simbola

<b>MK</b>	masne kiseline
<b>AO</b>	antioksidans
<b>ROO·</b>	slobodni radikal peroksida
<b>R·</b>	radikal masne kiseline
<b>A·</b>	slobodni radikal antioksidansa
<b>BHA</b>	butilhidroksianisol
<b>BHT</b>	butilhidroksitoluen
<b>PG</b>	propil galat
<b>BG</b>	butil galat
<b>OG</b>	oktil galat
<b>DG</b>	dodecil galat
<b>TBHQ</b>	tercijarni butilhidrokinon
<b>SMK</b>	slobodne masne kiseline
<b>Pbr</b>	peroksidni broj
<b>KOH</b>	kalijev hidroksid
<b>NaOH</b>	natrijev hidroksid
<b>KI</b>	kalijev jodid
<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	natrijevtiosulfat





## **1. UVOD**

Pitomi orah, *Juglans regia L.*, podrijetlom je sa Kavkaza, a uzgojem se odavno proširio po cijelom svijetu. Bogat je nezasićenim masnim kiselinama, posebno linolnom i linolenskom koje su i esencijalne. Zbog visokog sadržaja  $\omega$ -3 i  $\omega$ -6 esencijalnih masnih kiselina, orahovo ulje je visoke nutritivne vrijednosti. Ima zaštitnu ulogu kod kardiovaskularnih oboljenja i karcinoma te antibakterijsko i antifungalno djelovanje. Orahovo ulje pogodno je i za proizvodnju slikarskih boja zbog dobre sposobnosti "sušenja". Jestivo orahovo ulje proizvodi se hladnim prešanjem, a ostatak jezgre nakon prešanja (pogača) može se koristiti kao stočna hrana ili za izradu raznih prehrambenih proizvoda.

Hladno prešana jestiva biljna ulja dobivamo prešanjem odgovarajućih sirovina na temperaturi do 50 °C. Za dobivanje kvalitetnog ulja važna je kvaliteta sirovine i temperatura prešanja kako bi se održala nutritivna vrijednost. Sirovina se prije prešanja čisti, suši, ljušti i usitnjava, a dobiveno sirovo ulje se može pročišćavati isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Kompletna kontrola kvalitete sirovine obuhvaća: kontrolu senzorskih svojstava, kontrolu zdravstveno-higijenske ispravnosti, mikrobiološku kontrolu, kontrolu tehnološke kvalitete i kontrolu kemijske kvalitete sirovine.

Zadatak rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja jezgre oraha na efikasnost proizvodnje hladno prešanog orahovog ulja i njegovu kvalitetu. Prešanje jezgri oraha provodilo se na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši. Prilikom prešanja mijenjali su se procesni parametri: temperatura glave preše, brzina pužnice (frekvencija elektromotora) te nastavak za debljinu izlazne pogače. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje sirovog ulja u trajanju od sedam dana i centrifugiranje ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog orahovog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i hlapljivih tvari. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje sirovog ulja prešanjem, provedeno je određivanje količine ulja u pogači metodom po Soxhlet-u.

Oksidacijsko kvarenje ulja najčešći je tip kvarenja biljnih ulja, a nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene veze masnih kiselina. Zadatak rada bio je i ispitati utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost dobivenog orahovog ulja. Ispitivanje je provedeno Oven testom kroz četiri dana na 63 °C u termostatu Binderu.





## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Većina biljaka sadrži ulja i masti, važne sastojke za razvoj nove biljke jer predstavljaju rezervnu hranjivu tvar. Uljarice su biljke pogodne za preradu u biljna ulja zbog bogatog sadržaja ulja u sjemenkama, košticama ili plodu biljke (Rac, 1964.).

Biljna ulja i masti razlikujemo po botaničkoj pripadnosti (leguminoze, krstašice) te po sastavu masnih kiselina. U grupu masti laurinske kiseline i biljnih maslaca spadaju masti i ulja tropskih uljarica (kokos, koštice uljane palme). Masti uljarica sa područja vrlo tople klime spadaju u grupu masti palmitinske i stearinske kiseline (kacao maslac, shea maslac). Ulje palmitinske kiseline daju uljarice sa područja tople klime (pamukovo ulje). Od toplijih do umjereno hladnih klimatskih područja velik broj uljarica daje ulja oleinsko-linolne kiseline (repičino, suncokretovo, sezamovo...). Sa područja u kojem vlada izrazito hladna klima ulja uljarica spadaju u grupu linolenske kiseline (soja, konoplja, lan...) (Dimić, 2005.; Rac, 1964.).

Malobrojne uljarice danas imaju veći ekonomski značaj, većina njih ne ispunjava osnovne uvjete proizvodnje, odnosno ne sadrže u dovoljnoj količini ulja i masti ili oblikom nisu pogodne za preradu (Swern, 1972.).

Uljarice su rasprostranjene po cijelom svijetu, više od 20 vrsta se koristi za dobivanje ulja, a pojedine vrste rastu samo u određenim klimatskim područjima. Klima i kultiviranje biljaka predstavljaju glavni utjecaj na godišnji prinos ulja tako da se on mijenja iz sezone u sezonu (Dimić, 2005.; Swern, 1972.).

### **2.1.1. Uvjeti kvalitete i sirovine**

Kvaliteta nerafiniranih i hladno prešanih jestivih ulja uvelike ovisi o karakteristikama sirovine i tehnološkog procesa proizvodnje. S obzirom da tijekom tehnološkog procesa ne postoji faza koja bi omogućila odstranjivanje nepoželjnih kontaminanata iz ulja, važno je da polazna sirovina udovoljava strogim uvjetima kvalitete. Oni podrazumijevaju da se već tijekom proizvodnje same sirovine osigura kvaliteta koju je potrebno očuvati prilikom skladištenja, do same prerade i pripreme za izdvajanje ulja uz sprječavanje kontaminacije sirovine toksičnim ili nekim drugim nepoželjnim tvarima.

Ciklus proizvodnje započinje odabirom sirovine (vrste, sorte), a do finalnog proizvoda važni su uvjeti proizvodnje, žetve, transporta, čišćenja, sušenja, skladištenja sirovine u kontroliranim uvjetima te kontrola kvalitete sirovine do i tijekom same prerade (Dimić, 2005.).

### **2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine**

Kod prijema sirovine nad svakom dopremljenom količinom se provodi ispitivanje da bi se utvrdila kvaliteta cijele šarže i da li ona odgovara za proizvodnju hladno prešanih ulja. Važno je utvrditi i da li tehnološka kvaliteta sirovine odgovara uvjetima prešanja. Jedna ili više šarži iste ili slične kvalitete stvaraju jednoličnu masu sirovine koja uvijek sadrži određenu količinu zraka i vlage te određene mikroorganizme i primjese koji mogu izazvati kvarenje.

Cjelokupna kontrola kvalitete sirovine uključuje kontrolu senzorskih svojstava, zdravstveno-higijenske ispravnosti, mikrobiološku kontrolu te kontrolu tehnološke i kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005).

#### **2.1.2.1. Senzorska kvaliteta sirovine**

Senzorskom kvalitetom sirovina procjenjujemo: izgled, boju, miris i okus sirovine.

Karakteristična boja svake sazrele sirovine svojstvena je određenoj vrsti, sorti ili hibridu, a određujemo je vizualnim promatranjem.



Promjena boje može ukazivati na promjene kvalitete, odnosno prisustvo veće količine nečistoća ili nedozrele sirovine te procesa samozagrijavanja sjemene mase. Sadržaj vode u sjemenju je jako bitan prilikom skladištenja. Do pojave samozagrijavanja uskladištenih uljarica dolazi uslijed fizioloških promjena i slabe predaje topline okolnom sjemenju, što rezultira povećanom temperaturom, a samim time se povećava i vlažnost uskladištene mase. Može doći i do razvoja mikroorganizama pa u konačnici dobijemo ulje nesvojstvene, tamnije boje i slabije kvalitete (Dimić, 2005.).

Svaka uljarica ima i svojstven miris koji određujemo mirišanjem nakon trljanja sjemenja među dlanovima ili, po potrebi, i zagrijavanjem sirovine (Karlović i Andrić, 1996.).

Promjena mirisa može biti uzrokovana prisustvom primjesa i štetočina ili razvojem mikroorganizama. Sirovina može i poprimiti miris okoline, transportnog sredstva, skladišta ili aromatičnih biljaka i primjesa ako se nalaze uz nju (Dimić, 2005.).

Oljuštenoj i očišćenju sjemenki određujemo okus žvakanjem sa zatvorenim ustima u različitim dijelovima usne šupljine (Karlović i Andrić, 1996.).

Ako okus nije svojstven određenoj vrsti, odnosno u većini slučajeva neutralan, to je najčešće pokazatelj procesa kvarenja. Enzimsko, mikrobiološko, oksidacijsko ili hidrolitičko kvarenje najčešće daju okus užglosti, gorčine, slatkoće ili kiselosti. Ocjenom navedenih parametara možemo procijeniti svježinu sirovine te kvalitetu i zdravstveno stanje što predstavlja važan čimbenik u procesu proizvodnje (Dimić, 2005.).

#### **2.1.2.2. Zdravstveno-higijenska ispravnost**

Kod procjenjivanja zdravstvene ispravnosti svaki uzorak mora biti zdravstveno ispravan. Prilikom utvrđivanja kvalitete sirovine uzimanje reprezentativnog uzorka je imperativ, što ovdje nije neophodno. Važno je da nijedan uzorak nema mana koje bi mogle ugroziti zdravlje potrošača. Prema Zakonskoj regulativi provodi se provjera sadržaja pesticida, patogenih mikroorganizama, otrovnih supstanci, metala i dr. u sirovinama za proizvodnju ulja (Karlović i Andrić, 1996.).

### **2.1.2.3. Tehnološka kvaliteta sirovine**

Osnovne pokazatelje tehnološke kvalitete sirovine za proizvodnju ulja dobijemo analizom sadržaja ulja, vlage i nečistoća. Važno je utvrđivanje sadržaja ljuske, celuloze i proteina kao bitnih karakteristika određene vrste sirovine (Dimić, 2005.).

#### **Sadržaj ulja**

Jedan od najbitnijih pokazatelja kvalitete je sadržaj ulja u sirovini na temelju kojeg izračunavamo ekonomsku i materijalnu bilansu prerade. On se izražava u postocima mase proizvoda i predstavlja ukupno ekstrahirane tvari dobivene ekstrakcijom organskih otapalom (Dimić, 2005.).

#### **Sadržaj vlage**

Tijekom skladištenja i procesa prerade sirovine važno je poznavati količinu slobodne i vezane vode kako bismo u konačnici dobili ulje zadovoljavajuće kvalitete. Stupanj zrelosti sirovine i vremenski uvjeti tijekom žetve utječu na sadržaj vlage te ekonomsku vrijednost uljarice jer je kod povećanog sadržaja vlage smanjen udio suhe tvari sirovine (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Obavezno je sušenje sirovina ispod kritične vlage da se spriječi cijeli niz nepoželjnih promjena tijekom čuvanja sirovine i pogoršanje kvalitete ulja. Kritična vlaga je granična vrijednost vlage iznad koje započinje intenzivnije disanje sjemenja, što može uzrokovati i samozagrijavanje mase (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Veći sadržaj vlage ubrzava razvoj mikroorganizama i plijesni što dovodi do kvarenja, a ubrzavaju se hidrolitički procesi te razgradnja organskih tvari. Uslijed toga se povećava kiselost ulja te dolazi do gubitka dijela suhe tvari. Mogu se pogoršati i senzorska svojstva ulja tako da sirovina poprimi neugodan okus i miris. Veći sadržaj ulja u sirovini smanjuje kritičnu vlažnost (Veselinović i Turkulov, 1988.).

Gravimetrijska metoda je referentna metoda za određivanje sadržaja vlage u sirovini, postupak je dugotrajan, no daje vrlo točne rezultate.

### **Sadržaj nečistoća**

Sve tvari organskog i anorganskog porijekla koje nalazimo uz sirovinu u masi uljarice smatramo nečistoćama. Najčešće su to nemasne i masne nečistoće te prašina koje kod referentne metode izdvajamo ručnim prebiranjem pomoću pincete, ili kod brzih metoda aspiracijom i prosijavanjem (Karlović i Andrić, 1996.).

### **Sadržaj ljuske**

Ljuska je zaštitni omotač sjemenja uljarica izgrađena od celuloznih i hemiceluloznih tvari. Njihova količina ima značaj kod dobivanja hladno prešanih ulja jer poboljšava efikasnost prešanja, senzorska svojstva i kvalitetu ulja te udio proteina u pogači (Dimić, 2005.).

Važni parametri za ljuštenje sirovine su debljina i čvrstoća ljuske, stupanj sušenja sjemenke te otpornost na pucanje (Turkulov i sur., 1983.).

#### **2.1.2.4. Kemijska kvaliteta sirovine**

Za proizvodnju hladno prešanih ulja pogodne su sirovine koje već u samoj sjemenci sadrže ulje zadovoljavajuće kvalitete. Zakonska regulativa određuje parametre kvalitete, a kiselost i oksidacijsko stanje ulja su najvažniji pokazatelji kemijske kvalitete sirovine.

### **Hidrolitičko kvarenje**

Proces oslobađanja masnih kiselina iz molekule triglicerida u prisutnosti vode i enzima lipaze nazivamo hidrolitička razgradnja. Ona nastaje prvenstveno u ulju u sirovini, ako se čuva u neprikladnim uvjetima. Na ubrzavanje procesa razgradnje i povećanje kiselosti ulja utječu veći sadržaj vlage, enzima, mikroorganizama te više temperature (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Kiselost ulja je odlučujući čimbenik kvalitete ulja i mjeri se određivanjem slobodnih masnih kiselina, odnosno miligrami KOH potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u jednom gramu ulja označavaju kiselinski broj (Dimić, 2005.).

## Oksidacija

Jedan od najznačajnijih i najčešćih uzroka kvarenja ulja i masti je proces oksidacije. Djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline nastaje autooksidacija ulja. Veća količina polinezasićenih masnih kiselina u ulju čini ih podložnijima autooksidacijskim promjenama. Proces autooksidacije se ne može zaustaviti, ali ga možemo usporiti dodatkom antioksidanasa. Proces ubrzavaju svjetlo, povišena temperatura i tragovi metala. Oksidacijom ulja, vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina, stvaraju se hidroperoksidi i radikali peroksida koji predstavljaju primarne produkte oksidacije. To su labilni spojevi koji se dalje razgrađuju na sekundarne produkte oksidacije kao što su alkoholi, aldehidi, ketoni i sl. Razgradni produkti uglavnom daju neugodan miris ulju i okus po užglosti, što umanjuje održivost i kvalitetu ulja.

Za ispitivanje primarnih produkata oksidacije ulja i masti najviše se koristi kemijska metoda određivanja peroksidnog broja (Dimić, 2005.).

### 2.1.3. Orah

Pitomi orah (lat. *Juglans regia L.*, *Juglandaceae*) je listopadno stablo visoko do 25 m, a njegov plod je koštunica građena od zelenog vanjskog mesnatog ovoja unutar kojeg se nalazi tvrda jezgra. Podrijetlom je iz Male Azije, a uzgojem se odavno proširio po cijelom svijetu, tako i u Europi (Marković, 2010.).

Sadržaj ulja orahove jezgre kreće se od 50 do čak 70%. Visok je sadržaj nezasićenih masnih kiselina, a posebno linolne i linolenske koje su i esencijalne. Upravo zbog visokog sadržaja  $\omega$ -3 i  $\omega$ -6 esencijalnih masnih kiselina orahovo ulje svrstavamo u ulja visoke nutritivne vrijednosti. Dokazano je antibakterijsko i antifungalno djelovanje ulja oraha te da utječe na snižavanje kolesterola i triglicerida u krvi (Dimić, 2005.). U **Tablici 1** prikazan je sastav masnih kiselina orahovog ulja.

**Tablica 1** Sastav masnih kiselina orahovog ulja (% m/m)

Masna kiselina	Karleskind, 1996.	Swern, 1972.	Zlatanov i Antova, 1998.
Palmitinska C <sub>16:0</sub>	6 - 8	6 - 11*	12
Stearinska C <sub>18:0</sub>	1 - 3	-	3.1
Oleinska C <sub>18:1</sub>	14 - 21	12 - 19	18.8
Linolna C <sub>18:2</sub>	54 - 65	65 - 73	48.7
Linolenska C <sub>18:3</sub>	9 - 15	3 - 8	15.8

\*sadržaj ukupnih zasićenih masnih kiselina

Upotreba orahovog ulja ima zaštitnu ulogu kod kardiovaskularnih oboljenja i karcinoma te značajnu preventivnu ulogu u modifikaciji lipoproteinskog profila (Grace i sur., 1986.).

Orahovo ulje je zlatno-žute do svjetlo smeđe boje i proizvodi se hladnim prešanjem. Kod deklariranog djevičanskog orahovog ulja masu samljevenih jezgara zagrijavamo i prešamo hidrauličkom prešom, a konačan prinos i senzorska svojstva ulja ovise o primijenjenoj temperaturi tijekom prešanja. Prinos ulja je oko 0,5 L po 1 kg jezgre oraha, a zbog specifičnog trpkog, gorkastog okusa najčešće se koristi kao salatno začinsko ulje (Dimić, 2005.).

**Tablica 2 i 3** Prikazuju osnovna fizikalno kemijska svojstva orahovog ulja te sadržaj i sastav neosapunjivih dijelova orahovog ulja.

**Tablica 2** Osnovne fizikalno kemijske karakteristike orahovog ulja (Dimić, 2005.)

Pokazatelj	Karleskind, 1996.	Dimić, 2000.*
Relativna zapreminska masa (t °C/voda t °C)	t = 20 °C 0.912 - 0.915	t = 15°C 0.926
Indeks refrakcije ( $n_D^t$ )	t = 20 °C 1.475 - 1.476	t = 40 °C 1.470
Jodni broj (g/100g)	135 - 151	149
Saponifikacijski broj (mg KOH/g)	189 - 198	192
Točka očvršćivanja (°C)	-15 do -25	-

\*orahovo ulje dobiveno postupkom hladnog prešanja

**Tablica 3** Sadržaj i sastav neosapunjivih dijelova orahovog ulja (Dimić, 2005.)

Pokazatelj	Karleskind, 1996.	Zlatanov i Antova, 1998.
Sadržaj neosapunjivih dijelova (g/kg)	5 - 10	11
Sadržaj ukupnih sterola (mg/kg)	1700 – 2450	6000
Sastav sterola (% od ukupnih sterola)		
Campesterol	4 - 7	-
$\beta$ -Sitosterol	82 - 90	-
Sadržaj ukupnih tokoferola (izražen u %)	550 - 600	460
Sastav tokoferola (izražen u %)		
$\gamma$ -tokoferol	82 - 95	85.7
$\delta$ -tokoferol	4 - 15	10.2
Ugljikovodici (mg/100 g)	270 - 392	-
Triterpen alkoholi (mg/100 g)	50 - 180	-

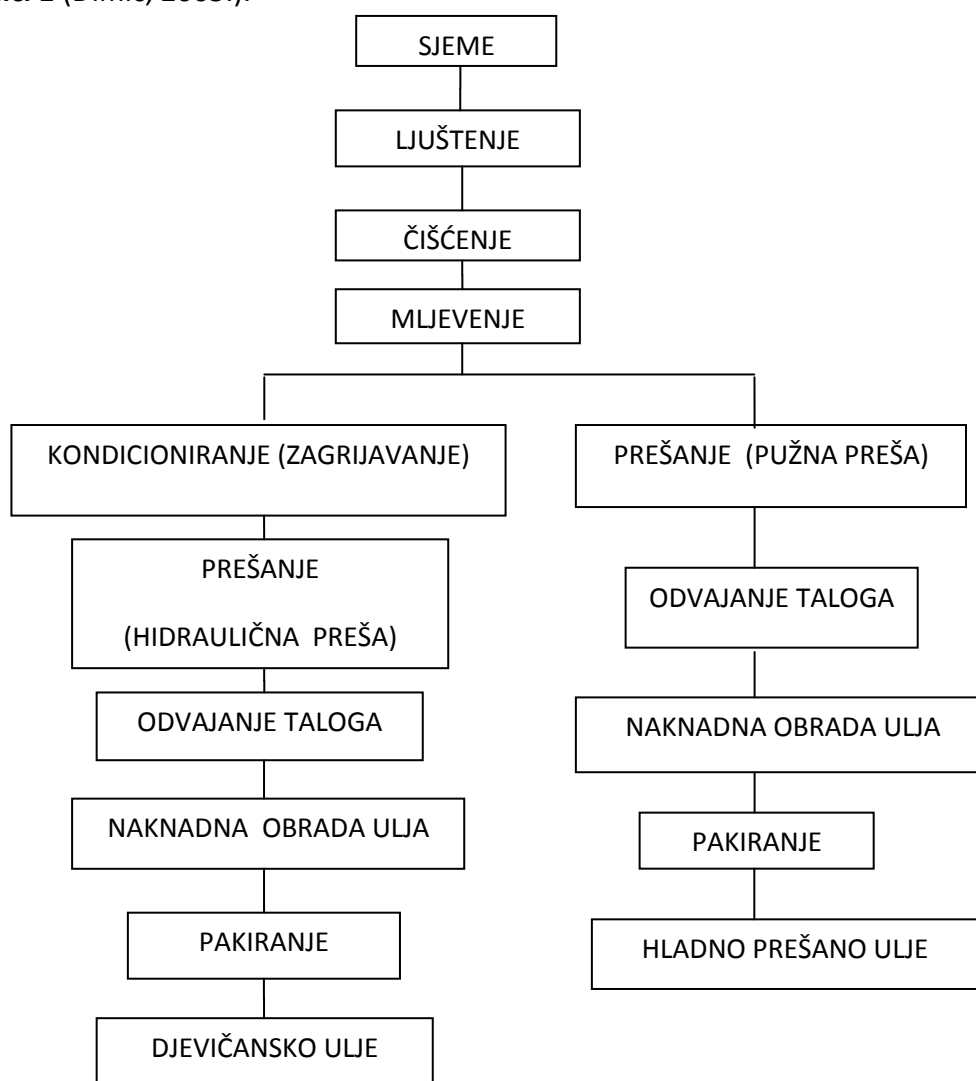
Orahovo ulje je pogodno i za proizvodnju slikarskih boja zbog dobre sposobnosti "sušenja", a ostatak od jezgre nakon prešanja (pogača) se može koristiti kao stočna hrana ili za proizvodnju raznih prehrambenih proizvoda.

Jezgra oraha i dobiveno orahovo ulje su vrlo osjetljivi na oksidaciju pa mogu brzo užegnuti, odnosno dolazi do neugodne pojave mirisa i okusa (Dimić, 2005.).

## 2.2. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

U tehnološkom procesu proizvodnje nerafiniranih i hladno prešanih jestivih ulja osnovni preduvjet je osigurati sirovinu odgovarajuće kvalitete. Prije izdvajanja ulja iz sirovine mehaničkim putem, ovisno o vrsti sirovine, važno ju je prethodno pripremiti postupcima čišćenja, sušenja, ljuštenja i mljevenja. Pripremljenu sirovinu prešamo na temperaturi do 50° C i dobivamo hladno prešano jestivo ulje (Dimić, 2005.).

Kako bismo dobili finalno ulje što bolje kvalitete može se sirovo ulje pročišćavati isključivo filtriranjem, centrifugiranjem, taloženjem i pranjem vodom. Velik broj čimbenika utječe na proces proizvodnje hladno prešanih ulja, a tehnološka shema procesa proizvodnje prikazana je na **Slici 1** (Dimić, 2005.).



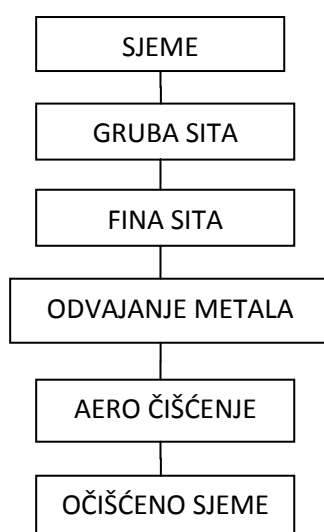
**Slika 1** Blok shema proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja iz uljarica (Dimić i sur., 2002.)



Specijalna ulja dobivamo minimalnom obradom i izdvajanjem bez primjene visoke temperature. Hladno prešana ulja sadržavaju antioksidacijske sastojke koji bito utječu na kvalitetu ulja, pa su samim time i skuplja u odnosu na rafinirana jestiva ulja (Madawala i sur., 2012.).

### 2.2.1. Čišćenje sjemenki

Sjemenke se čiste pri ulasku u skladište, prije i poslije sušenja te prije same prerade. U masi sirovine mogu biti prisutne vlastite i strane nečistoće. Dijelovi iste biljke, pokvarene, polomljene i štute sjemenke ubrajamo u vlastite nečistoće. Prema porijeklu strane nečistoće dijelimo na organske i anorganske. Dijelove stranog bilja i strane sjemenke ubrajamo u organske nečistoće, a kamenčiće, zemlju, prašinu i metalne dijelove u anorganske. Nečistoće mogu štetno djelovati na uskladišteno sjemenje jer utječu na smanjenje sadržaja ulja u sjemenju, a mogu oštetiti i strojeve prilikom prerade pa ih je potrebno potpuno ukloniti. Operacija čišćenja sjemenja kod koje odjeljujemo kruto od krutog zasniva se na principima odvajanja po obliku, različitoj veličini sjemenja i nečistoća, na bazi magnetizma, različitih aerodinamičkih svojstava te na bazi specifične težine. Na navedenim principima zasnivaju se tehnološke operacije prosijavanja i rešetanja, sortiranje, provjetravanje ili aspiracija, propuštanje preko magneta te odvajanje sjemenja flotacijom (Rac, 1964.). Na **Slici 2** prikazana je shema čišćenja sjemenki.



**Slika 2** Blok shema čišćenja sjemenki uljarica (Bockisch, 1998.)

### 2.2.2. Sušenje sjemenki

Osnovni preduvjet za sigurno skladištenje i očuvanje kvalitete sjemenki je snižavanje sadržaja vlage u sjemenci do one vrijednosti koja će zaustaviti biološku i enzimsku aktivnost. Iz tog razloga provodimo sušenje i ono predstavlja jednu od najvažnijih tehnoloških operacija. Promjena sadržaja slobodnih masnih kiselina je osnovni pokazatelj kvalitete i na temelju tih promjena prati se utjecaj sadržaja vlage na biološku i enzimsku aktivnost sjemenki (Dimić, 2005.).

U sjemenkama uljarica voda se nalazi kao: slobodna, higroskopna voda i kristalna voda. Na površini se uglavnom nalazi slobodna voda i ona se lako odstranjuje, higroskopna voda se uklanja teže i njen sadržaj ovisi o relativnoj vlažnosti zraka. Kristalnu vodu moguće je odstraniti jedino povišenom temperaturom (Rac, 1964.).

Optimalan sadržaj vlage povezan je sa dužinom planiranog sušenja i kvalitetom ulja, a ima i ekonomski značaj jer utječe na troškove sušenja. Kvaliteta sirovina za proizvodnju hladno prešanih ulja je najvažnija, pa ni troškovi sušenja u tom slučaju ne mogu imati prednost (Dimić, 2005.).

Postoji više načina sušenja, dugotrajan proces je provjetravanje, sušenje prirodnim putem, dok se sušenje pri povišenim temperaturama odvija puno brže. Materijal koji se suši se, prema načinu dovoda i predaje topline, može sušiti: kontaktom kada je u neposrednom dodiru sa toplim površinama, zračenjem uz primjenu infracrvenih zraka ili konvekcijom, što je i najčešći način, kada se materijal zagrijava toplim zrakom ili sagorjelim plinovima (Dimić, 2005.).

### 2.2.3. Ljuštenje sjemenki

Ljuska sjemenki izgrađena je od celuloznih i hemiceluloznih tvari, a njena uloga je da štiti zrno od klimatskih i drugih štetnih čimbenika. Tijekom prerade sjemenki uljarica iz ljuske se ne mogu dobiti nikakvi korisni sastojci jer sadrži vrlo malu količinu lipida i drugih hranjivih sastojaka. Ljuštenjem sjemenki jezgra koja je bogata uljem postaje pristupačnija i lakše se prerađuje. Time poboljšavamo kvalitetu ulja i pogače te povećavamo kapacitet i iskorištenje preše. Za ljuštenje sjemenki najčešće se koristi mehanička metoda, pomoću ljuštilica, sa dvije osnovne operacije: odvajanje jezgre udaranjem ploda oraha o čvrstu podlogu, pri čemu dolazi do pucanja ljuske i oslobađanja jezgre i razdvajanje jezgre od ljuske na principu čišćenja prosijavanjem i provjetravanjem (Rac, 1964.).

Svaka vrsta uljarice ima drugačiju veličinu i oblik sjemena te posebne karakteristike ljuske, što zahtjeva i određenu konstrukciju ljuštilice za svaku vrstu. Kako bismo postigli bolju efikasnost ljuštenja sirovina se prije ljuštenja može sortirati po veličini (Dimić, 2005.).

Rotirajuće ploče i valjci se najčešće primjenjuju kod ljuštenja sjemenki, a u novije vrijeme i ljuštilice koje rade na principu pneumatskog udarca (Karlović i sur., 1992.).

### 2.2.4. Mljevenje sjemenki

Stanice biljnog tkiva se tijekom mehaničkog utjecaja mljevenja trebaju razoriti do te mjere da sirovina lakše otpušta ulje tijekom prešanja. To se postiže narušavanjem prirodne ravnoteže eleoplazme koja ima strukturu gela kod koje su bjelančevine i masti međusobno povezane unutarnjim silama. Sjemenke se mogu mljeti cijele s ljuskom ili samo njihove jezgre. Mljevenjem sirovina povećava se ukupna površina kako bi se lakše izdvojilo ulje. Važno je održavati jednoličnost mljevenja te postići optimalnu veličinu čestica. Sitna meljava omogućuje lakše izdvajanje ulja pri prešanju, dok je kod presitnog mljevenja sirovine otežano izdvajanje ulja i difuzija.

Za mljevenje sjemenki uljarica danas se najčešće upotrebljavaju razne izvedbe mlinova na valjke (Rac, 1964.).

### 2.2.5. Prešanje

Prešanje sjemenki uljarica je jedan od najstarijih tehnoloških procesa kojim isključivo mehaničkom ekstrakcijom, primjenom tlaka, izdvajamo i proizvodimo ulje. Uz ulje, nakon prešanja zaostaje i čvrsti dio, odnosno pogača sa sadržajem ulja 6 - 8%. Ulje nakon prešanja zadrži svoja prirodna svojstva, a miris i okus ostaju karakteristični za sirovinu iz koje je ulje izdvojeno. Tehnološki proces prešanja provodi se na hidrauličnim ili kontinuiranim pužnim prešama (Dimić, 2005.).

Najstariji strojni uređaji u proizvodnji biljnih ulja su hidraulične preše, a danas se koriste pretežno za obradu maslina i bundevinih koštica (Rac, 1964.).

Kako su hidraulične preše zahtijevale veliku radnu snagu, čija je produktivnost zbog malog kapaciteta bila slaba, konstruirane su kontinuirane pužne preše. Pužnica je glavni element ovih preša, smještena na glavnoj osovini. Ona gura sjemenke iz većeg prostora u manji čime se smanjuje volumen, a raste tlak i dolazi do cijeđenja ulja. Ostali elementi su kućište preše, uređaj za punjenje i doziranje materijala za prešu te uređaj za reguliranje debljine isprešane pogače. Različita debljina pogače regulira radni tlak u preši, a regulira se odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa (Rac, 1964.).

Kontinuirane pužne preše mogu biti konstruirane za predprešanje pri čemu iz sirovine uklanjamo samo dio ulja, a stupanj djelovanja je 50 - 60% u odnosu na sadržaj ulja. Za uklanjanje skoro cjelokupne količine ulja primjenjujemo kontinuirane pužne preše za završno prešanje sa stupnjem djelovanja 80 - 90 % (Dimić i Turkulov, 2000.).

Temperatura sirovog ulja na izlazu iz preše je jako važna i kod hladno prešanih ulja ne bi smjela biti iznad 50° C. Prilikom kretanja materijala kroz prešu dolazi do trenja unutar samog materijala te između materijala i preše što može povisiti temperaturu materijala. Tada se prešanje mora provesti na nižem tlaku, odnosno blažim uvjetima pri čemu dobijemo manji prinos ulja jer je zaostatak ulja u pogači veći (Bockisch, 1998.).

### 2.2.6. Odvajanje netopljivih nečistoća

U prešanom sirovom ulju nalazimo onečišćenja koja se mogu podijeliti na netopljive mehaničke nečistoće, vodu i sluzave tvari. Ako je sjeme ispravno pripravljeno u svim prešanim uljima vode ima u malim količinama, a ulje s većom količinom vode dobijemo prešanjem vlažnog sjemenja. I količina sluzavih tvari je veća u sirovom ulju vlažnog sjemenja te u ulju sjemenja kod kojeg su uslijed kvarenja započeli procesi razgradnje ili procesi dozrijevanja sjemenja nisu bili do kraja završeni. Povećana količina vode i sluzavih tvari u prešanom ulju otežava odvajanje mehaničkih nečistoća. Sitniji ili krupniji dijelovi sjemenja ili plodova koji su sa uljem prošli kroz sita tijekom prešanja su netopljive mehaničke nečistoće. Veći tlak tijekom prešanja, finije samljeven materijal prije prešanja i preveliki otvori na istrošenim sitima daju veću količinu mehaničkih nečistoća u sirovom ulju. One mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva pa ih je važno izdvojiti iz sirovog ulja, a izdvajaju se tehnikama taloženja, filtracijom i centrifugalnim separatorom (Rac, 1964.).

Taloženje ili sedimentacija je najjednostavniji način izdvajanja mehaničkih nečistoća. Sirovo ulje ispušta se u rezervoare, a na dnu posude talože se nečistoće čija je specifična masa veća od ulja. Čestice nečistoća se talože prirodnim putem, a zbog utjecaja viskoziteta ulja i male razlike u specifičnoj masi između čestica i ulja, brzina taloženja je vrlo mala. Kako bi se taloženje, koje obično traje od nekoliko dana do nekoliko mjeseci, ubrzalo koriste se rezervoari sa postavljenim slavinama na raznim visinama za ispuštanje gornjih slojeva ulja koji su se već izbistrili (Dimić, 2005.).

Moderniji i brži način izdvajanja mehaničkih nečistoća je filtriranje. Kroz filtracijske tkanine, filter-papir ili slojeve posebnog filtracijskog materijala propušta se sirovo ulje, po potrebi i više puta, te na filteru zaostaju mehaničke nečistoće. Gustoća filtera, viskozitet ulja te osobine taloga koji zaostaje na filteru su važni čimbenici koji uvjetuju brzinu filtracije. O samoj brzini filtracije i filtracijskoj površini filtera proporcionalno ovisi kapacitet filtriranja. Vrsta taloga, stupanj onečišćenja ulja i potreba finoće filtriranja su čimbenici na temelju kojih biramo uređaj kojim ćemo provesti filtriranje. Vibracijska sita i filtracijske centrifuge upotrebljavamo za grubo filtriranje, a filter preše i centrifugalne separatore za finije filtriranje (Rac, 1964.).

## 2.3. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE ULJA

Kako bi biljna ulja zadržala traženu kvalitetu do potrošnje važno je tijekom pakiranja i skladištenja kontrolirati cijeli niz parametara, jer zbog njihove velike osjetljivosti i kod najmanjeg propusta postaju neupotrebljiva. Do promjena u ulju dolazi pod utjecajem kisika, temperature i svjetlosti. Prije punjenja u malu ambalažu jestiva ulja drže se u inoks rezervoarima (Rac, 1964.).

Nakon pripreme, odmjeravanja i razlijevanja ulje punimo u ambalažu i zatvaramo. Proces pakiranja završava obilježavanjem pojedinačnog ili zbirnog pakiranja, etiketiranjem i paletizacijom. Ambalažni materijali koji se najčešće koriste za pakiranje jestivih ulja su: staklo, inoks spremnici i polimerni materijali (Dimić, 2005.).

Ambalažni materijali trebaju u potpunosti zaštititi proizvod od vanjskih utjecaja i moguće interakcije s njima, imati dobra fizikalno-mehanička i barijerna svojstva, udovoljiti dimenzijskim zahtjevima uz mogućnost lakog otvaranja te pružiti potrošaču sve potrebne informacije (Curaković i sur., 1996.).

Na prihvatljivost proizvoda od strane potrošača velik utjecaj imaju oblik i dizajn ambalaže te tekst i grafičko rješenje deklaracije i logotipova (Vučetin, 2004.).

Upakirana biljna ulja skladište se u suhe, zračene prostorije bez direktnog dnevnog svjetla. Trebaju biti toplinski izolirana radi lakšeg održavanja temperatura skladištenja. Na kvalitetu utječe i vlažnost skladišta, koja se mora maksimalno smanjiti jer pogoduje razvoju mikroorganizama. U prostorijama gdje skladištimo ulja ne bi se smjele nalaziti druge namirnice intenzivnog mirisa ili mirodije jer ulja lako upijaju mirise (Rac, 1964.).

## 2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Ulja i masti imaju ograničen rok trajanja jer brzo podliježu nepoželjnim promjenama na bazi kemijskih reakcija i enzimskih ili mikrobioloških procesa. Prilikom kvarenja ulja narušavaju se njegova organoleptička svojstva i prehrambena vrijednost čime postaju neupotrebljiva za prehranu. Kvarenjem se mijenja ili gubi dio biološki aktivnih tvari kao što su provitamini, vitamini i esencijalne masne kiseline, a dolazi i do nastajanja štetnih razgradnih produkata (peroksida, polimera).

Vrste kvarenja ulja i masti dijele se u dvije grupe:

- Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja
- Kemijski procesi kvarenja

### **Enzimski i mikrobiološki procesi**

Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja nastaju u odgovarajućoj sredini, a glavni uvjeti za njihov razvoj su optimalna temperatura, količina vode i pH. Enzimsko kvarenje nastaje djelovanjem enzima i nastaje u ulju dok je još u plodovima ili sjemenkama te se nastavlja tijekom skladištenja. Za proizvode koji sadrže ulja i masti karakteristično je mikrobiološko kvarenje. U prisutnosti vode lipolitički enzimi uzrokuju hidrolizu triglicerida uz oslobađanje masnih kiselina (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Ova vrsta kvarenja nastaje, osim u ulju dok je još u sirovini, u margarinu, maslacu te nekim mliječnim i mesnim proizvodima koji sadrže puno vode. Lipolitički enzimi se inaktiviraju na temperaturama nižim od  $-20^{\circ}$  i višim od  $80^{\circ}$  C te se regulacijom temperature može zaustaviti proces hidrolitičke razgradnje (Rade i sur, 2001.).

Povećanjem udjela slobodnih masnih kiselina raste i kiselost ulja te nastaju novi proizvodi razgradnje: mono- i digliceridi te glicerol, a stupanj nastalih promjena pratimo određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina (SMK). Ulja i masti u čijem su sastavu zastupljene zasićene masne kiseline, djelovanjem mikroorganizama u prisustvu kisika iz zraka podliježu  $\beta$ -ketooksidacijskom kvarenju.

Mikrobiološki uzročnici kvarenja su bakterije *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis* te plijesni *Aspergillus* i *Penicillium*. Procesom  $\beta$ -ketooksidacije kao primarni produkt nastaje  $\beta$ -keto kiselina, a sekundarni produkt reakcije je nastajanje metil ketona. Oni dovode do narušavanja organoleptičkih svojstava, odnosno razvijaju se neugodan okus i miris na užglost. Mogu nastati i žuti, crveni i plavo-zeleni pigmenti koji uzrokuju obojenje masti. Dodatkom određenih aditiva te stvaranjem nepovoljnih uvjeta sterilizacijom, pasterizacijom i snižavanjem pH-vrijednosti, možemo spriječiti  $\beta$ -ketooksidacijsko kvarenje ulja i masti (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

### **Kemijski procesi kvarenja**

Kemijski procesi najvećim dijelom utječu na kvarenje ulja i masti, a dijele se na:

- autooksidaciju
- termooksidaciju
- fotooksidaciju
- reverziju

### **Autooksidacija**

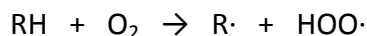
Djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline dolazi do autooksidacije ulja. Sastav ulja, uvjeti čuvanja te prisutnost nekih sastojaka utječu na brzinu autooksidacije. Povišena temperatura, svjetlost i tragovi metala su čimbenici koji ubrzavaju proces autooksidacije, a usporavamo ga dodatkom antioksidanasa.

Reakcijom nezasićenih masnih kiselina sa kisikom iz zraka nastaju slobodni radikali, odnosno primarni produkti oksidacije. Njihovom lančanom reakcijom proces autooksidacije se odvija kroz tri faze: inicijaciju, propagaciju i terminaciju.



Inicijacija - početak reakcije

Kisik iz zraka napada nezasićene masne kiseline ulja (RH) i dolazi do stvaranja slobodnih radikala (R·) po reakciji:



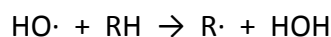
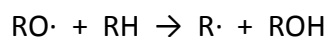
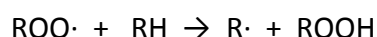
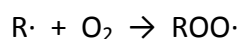
Nastanak slobodnog radikala mogu izazvati i utjecaj svjetlosti ili radijacije te prisutnost metala (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Propagacija- tijek reakcije

Nastali slobodni radikali masnih kiselina vrlo su reaktivni, nestabilni su jer imaju nespareni elektron pa lančano djeluju na susjedne molekule kako bi im oduzeli njihov elektron, a stabilizirali svoju građu (Reuben, 1998).

Vežanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina stvaraju se slobodni radikali peroksida (ROO·) i hidroperoksid (ROOH). Oni su nestabilni i dalje se razgrađuju na dva nova radikala RO· i HO· i razgradne produkte oksidacije kao što su alkoholi, masne kiseline i karbonilni pojevi (aldehidi i ketoni). To su sekundarni produkti procesa autooksidacije, a neki od njih daju neugodan užegao miris.

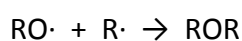
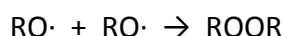
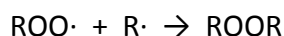
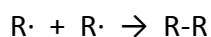
Nastali radikali RO· i HO· reaktivni su i oduzimaju vodik iz masnih kiselina i ponovno nastaju novi radikali koji dalje lančano nastavljaju niz reakcija:



Mononezasićene ili zasićene masne kiseline oksidiraju puno sporije u odnosu na višestruko nezasićene masne kiseline koje stoga smatramo ključnima u procesu autooksidacije ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Terminacija- završetak reakcije

Međusobnom reakcijom slobodnih radikala nastaju stabilni inaktivni polimeri (R-R, ROOR) čime se usporava i završava lančana reakcija autooksidacije ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).



### **Termooksidacija**

Do termooksidacijskih promjena ulja dolazi njegovim zagrijavanjem na temperaturu iznad 150° C, odnosno prženjem uz prisutnost zraka i vodene pare. Pri tome nastaju polimeri, dimeri, oksipolimeri, cikličke masne kiseline te drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi (Vidyasagar i sur., 1974.).

Veći udio nezasićenih masnih kiselina u sastavu ulja pogoduje nastajanju više produkta termooksidacije. Temperatura i vrijeme trajanja zagrijavanja te vrsta ulja utječu na odvijanje termooksidacije. Najosjetljivija ulja na termooksidacijske promjene su ona sa velikim udjelom linolne kiseline, kao što je ulje suncokreta (Huang et al., 1990.).

Tijekom prženja mijenjaju se fizikalna i kemijska svojstva ulja te njegova nutritivna vrijednost. Boja ulja, viskozitet, indeks refrakcije i specifična težina su najznačajnija fizikalna svojstva koja se mijenjaju, a porast udjela SMK, peroksidnog broja i broja osapunjenja te smanjenje jodnog broja su kemijski pokazatelji (Tyagi i sur., 1996.).

### **Fotooksidacija**

Kako bismo što duže očuvali održivost ulja važno je spriječiti utjecaj direktnog svjetla jer njegovim djelovanjem na neki prooksidans, kao što je klorofil, on prelazi u aktivno stanje i svoj višak energije predaje kisiku. Time nastaje aktivni kisik koji oksidira masne kiseline i nastaju hidroperoksidi. Na oksidaciju ulja više prooksidacijski djeluje svjetlost kraće valne duljine (< 420 nm). Skladištenje ulja u tami i odgovarajućoj ambalaži stoga ima važan utjecaj na što dužu održivost ulja (Swern, 1972.).

### **Reverzija**

Kvarenje ulja koje je karakteristično za sojino i repičino zovemo reverzija. Poslije kraćeg perioda skladištenja karakteristična je pojava neugodnog mirisa i okusa na travu, ribu, sirovinu, gumu i dr. Razgradni produkti linolenske kiseline i nekih negliceridnih sastojaka koji se stvaraju tijekom procesa autooksidacije ulja su glavni uzroci neugodnog mirisa i okusa ulja. Djelomičnom hidrogenacijom ulja ili dodatkom aditiva možemo usporiti kvarenje reverzijom (Rac, 1964. ; Oštrić-Matijašević i sur, 1982.).

## **2.5. STABILIZACIJA ULJA**

Vrijeme tijekom kojeg se biljna ulja mogu sačuvati bez bitnih promjena kvalitete uzrokovanih procesom autooksidacije možemo definirati kao oksidacijsku stabilnost ulja. Sastav i kvaliteta ulja te uvjeti prerade i čuvanja ulja, kao i vrsta ambalaže, važni su čimbenici koji utječu na oksidacijsku stabilnost ulja.

### **2.5.1. Antioksidansi**

Antioksidansi su kemijske tvari koje mogu zaustaviti tj. usporiti lančanu reakciju stvaranja slobodnih radikala, odnosno zaustaviti njihovo povećanje količine te popraviti oštećenja nastala oksidacijom (Reuben, 1998.).

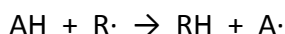
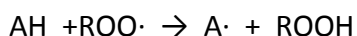
Njihovim dodatkom usporava se oksidacijsko kvarenje biljnih ulja i produžuje održivost ili oksidacijsku stabilnost od tri do šest puta (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Prilikom odabira antioksidansa važni su sljedeći uvjeti: da aktivno djeluje već dodatkom malih koncentracija, mora djelovati ne samo na ulje, već i na proizvod u kojem se ono nalazi, ne smije prouzrokovati strani miris i okus, moraju biti dobro topljivi u uljima i ne previše skupi (Čorbo, 2008.).

### **Mehanizam djelovanja antioksidanasa**

Antioksidansi (AH) sprječavaju oksidaciju biljnih ulja inaktiviranjem slobodnih peroksi-radikala ( $\text{ROO}\cdot$ ) ili radikala masnih kiselina ( $\text{R}\cdot$ ) dajući im atom vodika. Doniranjem atoma  $\text{H}^+$  slobodnom radikalu reducira ga i time ometa fazu propagacije pa dolazi do zaustavljanja lančane reakcije autooksidacije.

Inaktivacija slobodnih radikala



O vrsti antioksidansa, koncentraciji u kojoj je dodan te vrsti ulja i uvjetima čuvanja ovisi koliko dugo će neki antioksidans djelovati (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Ako su antioksidansi dodani nakon završene faze inicijacije nemaju nikakvog utjecaja i ne mogu djelovati jer su hidroperoksidi već stvoreni, odnosno oksidacija je već počela (Sadadinović i sur, 2005.).

### **Vrste antioksidanasa**

U praksi se koristi velik broj prirodnih i sintetskih antioksidanasa za stabilizaciju biljnih ulja. Prirodni antioksidansi su vrjedniji i sigurniji od sintetskih, a olakšana je i njihova primjena u prehrambenim proizvodima jer su topljivi u uljima (Mandić, 2003.).

Začine smatramo prvim antioksidansima koji su se koristili u konzerviranju hrane. Postoji cijeli niz sintetskih antioksidanasa koji su jeftiniji u odnosu na prirodne te imaju ujednačena antioksidacijska svojstva zbog čega se sve učestalije primjenjuju. No, zbog toksikoloških razloga, zahtjevi potrošača su sve više usmjereni prema primjeni prirodnih antioksidanasa (Moure i sur., 2001.).

#### a) Prirodni antioksidansi

Najpoznatiji i najrasprostranjeniji prirodni antioksidansi su **tokoferoli**. Nalazimo ih u sastavu svih biljnih ulja, a njihova količina varira od 0,03% do 0,1%. U prirodi postoji osam tokoferola koji se međusobno razlikuju po broju i položaju metil- radikala u prstenu tokola, a najpoznatiji su  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$ . Najbolje vitaminsko djelovanje ima  $\alpha$ - tokoferol, poznatiji kao vitamin E. Najučinkovitije antioksidacijsko djelovanje imaju  $\gamma$  i  $\delta$ - tokoferoli, pa ulja sa njihovim većim sadržajem imaju i veću održivost (Warner, 2005.).

Osim u biljnim uljima, u većim količinama tokoferole u hrani nalazimo u pšeničnim klicama, cjelovitim žitaricama, lisnatom povrću i žumanjku jajeta (Gunstone i Norris, 1983.).

U novije vrijeme značajni prirodni antioksidansi su biljni ekstrakti ružmarina, kadulje, zelenog čaja te ekstrakti drugih biljnih vrsta.

**Ekstrakt ružmarina** je najbolji izvor prirodnih antioksidanasa, a i najviše se primjenjuje zbog visokog udjela antioksidanasa i niskog udjela esencijalnog ulja i klorofila. Ima veliku koncentraciju aktivnih tvari kao što su ružmarinska kiselina, karnosol, karnosolna kiselina i metil karnosol (Škevin, 2003).

U kombinaciji sa limunskom kiselinom pokazuje povećanje antioksidacijskog efekta, a u kombinaciji sa  $\alpha$ -tokoferolom aktivan je negativan sinergistički učinak. Mehanizam djelovanja: aktivne komponente otpuštaju vodikove katione i sve dok se oni vežu na dvostruke veze u molekuli masnih kiselina, karotenoida, likopena i dr., odgađa se proces oksidacije (Hruš i sur., 2000.).

Konzumacija zelenog čaja se, zbog utvrđenih blagodati na zdravlje, proširila cijelim svijetom. U uljima i mastima učinkovit je **ekstrakt zelenog čaja** zbog značajnog udjela polifenola. Većina polifenola zelenog čaja su flavonoli, poznati pod nazivom katehini, a najvažniji su: (-)-epigalokatehin (EGC), (-)-epigalokatehin-3-gala (EGCG), (-)-epikatehin-3-galat (ECG), (-)-epikatehin (EC), (+)-galokatehin i (+)-katehin (Zhu, 1999.).

#### **b) Sintetski antioksidansi**

Najviše korišteni i najpoznatiji sintetski antioksidansi prilikom proizvodnje i prerade ulja su: propil galat (E310), dodecil galat, oktil galat, BHT butilhidroksitoluen (E321), BHA butilhidroskianisol (E320), TBHQ tercijarni butilhidrokinon (E319), askorbil stearat (E304), askorbil palmitat i mješavina tokoferola (E306). Postoji cijeli niz gotovih mješavina antioksidanasa za upotrebu u industriji jestivih ulja i masti jer zajedno imaju bolja antioksidacijska svojstva (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

**Butilhidroksianisol (BHA - E320)** posjeduje vrlo dobar antioksidacijski učinak, stabilan je i dobro topljiv u uljima i mastima. Koristi se i kao antioksidans u aromatiziranim uljima (Pravilnik o prehrambenim aditivima, 2008.).

**Butilhidroksitoluen (E321)** sličan je BHA i u kombinaciji s njim ima sinergistički učinak. Slabije je topljiv u uljima i mastima, a najčešće se dodaje uljima i mastima namijenjenim za prženje (Pravilnik o prehrambenim aditivima, 2008.).

**Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ – E319)** često se kombinira sa BHA, dobre je topljivosti i, u odnosu na druge, stabilan na visokim temperaturama. Često se koristi za transport i skladištenje ulja (Wanasundara i Shahidi, 2005.).

**Propil galat (PG – E310)** često se koristi u kombinaciji s BHA zbog sinergističkog djelovanja. Kristalni je prah sivo-bijele boje i ne podnosi kuhanje jer se razgrađuje na 148° C (Pravilnik o prehrambenim aditivima, 2008.).

### 2.5.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, no nazivamo ih sekundarnim antioksidansima jer produžuju djelovanje antioksidansa kojem su dodani. Dodajemo ih obično na kraju procesa dezodorizacije, a najviše se koriste: vinska, limunska, askorbinska i entorbinska kiselina, sulfiti, polifosfati, lecitin, flavonoidi, karotenoidi, aminokiseline, cink i selen (Eskin i Przybylski, 2001.).

Uz antioksidanse u praksi se obično dodaje od 0,005% do 0,02% sinergista u biljna ulja zbog porasta stabilnosti.

Oni vežu i inaktiviraju ione metala sprječavajući njihovo prooksidacijsko djelovanje, doniraju vodikov atom radikala antioksidansa i tako ga reduciraju i regeneriraju produžujući njegovo djelovanje (Koprivnjak, 2006.).

## 2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja je važna za njihovo skladištenje, odnosno da bismo utvrdili koliko dugo možemo čuvati ulja i masti da ne dođe do promjene kvalitete autooksidacijom. Oksidacijsku stabilnost određujemo nizom metoda koje se temelje na ubrzanoj oksidaciji ulja utjecajem temperature i zraka. Vrijeme koje je potrebno da uzorak dostigne unaprijed utvrđenu vrijednost peroksidnog broja, vodljivosti ili organoleptičke promjene uzimamo kao održivost ulja. Za određivanje stabilnosti ulja najveću primjenu u praksi imaju metode prikazane u **Tablici 4.**

**Tablica 4.** Analitičke metode za određivanje održivosti ulja (Dimić i Turkulov, 2000.).

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMETAR
Oven test	Peroksidi, promjene okusa i mirisa
AOM (Active Oxygen Method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Vodljivost (niže molekularne org. kiseline)
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, promjene okusa i mirisa

### **Oven test (Schaal Oven test)**

Jedna od najjednostavnijih i najstarijih metoda kod koje se uzorci ulja drže u termostatu i zagrijavaju na temperaturu od 60° C ili 63° C. Pri tome se, u određenim vremenskim razmacima, prati porast peroksidnog broja ili senzorske promjene ulja. Kada peroksidni broj postigne određenu vrijednost ili dođe do pojave užeglosti, broj dana koji je bio potreban za to se uzima za održivost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

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

Swift test provodimo tako da se uzorci ulja zagrijanih na 97, 8° C i kroz njih se propuhuje struja pročišćenog zraka u Swift uređaju. Peroksidni broj određujemo na uzorcima ulja koji se uzimaju u točno određenom vremenskom intervalu. Kod kvalitetnog ulja granica ne prelazi 5 mmol O<sub>2</sub>/kg pa se do te vrijednosti i određuje peroksidni broj za održivost nerafiniranih biljnih ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

### **Rancimat test**

Primjenom Rancimat uređaja određujemo oksidacijsku stabilnost uzoraka ulja koji su izloženi povišenoj konstantnoj temperaturi i stalnom strujanju zraka. Dolazi do ubrzane oksidacije ulja te nastaju hlapljivi spojevi koji se uvode u deioniziranu vodu i time se povećava njena vodljivost. Konduktometrijski se mjeri porast vodljivosti, a vremenski period u kojem vodljivost znatno poraste, zbog veće količine sekundarnih produkata oksidacije, zovemo induksijski period (IP u satima). On je pokazatelj oksidacijske stabilnosti ispitivanog ulja, odnosno što je on duži ulje ima bolju održivost (Rade i sur, 2001.).





### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja jezgre oraha na efikasnost proizvodnje hladno prešanog orahovog ulja i njegovu kvalitetu. Osim toga, zadatak rada bio je i ispitati oksidacijsku stabilnost proizvedenog orahovog ulja te utjecaj dodataka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog orahovog ulja.

Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete orahovog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća i udio vlage. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje orahovog ulja provedeno je određivanje udjela ulja i vode u jezgrama oraha te udio ulja u dobivenoj pogači metodom po Soxhlet-u.

Oksidacijska stabilnost proizvedenog orahovog ulja određena je testom ubrzane oksidacije ulja, Oven testom (63° C), tijekom četiri dana pratila se vrijednost peroksidnog broja te promjena senzorskih svojstava ispitivanih uzoraka orahovog ulja s i bez dodanog pojedinačno ispitivanog antioksidansa.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog orahovog ulja je očišćena, osušena, nesamljevena jezgra oraha. Prešanje sirovine provodi se na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši kapaciteta 20-25 kg/h prikazanoj na **Slici 3**. Prešanjem jezgre oraha dobiju se sirovo orahovo ulje i pogača, to su daljnji materijali za ispitivanje efikasnosti prešanja i kvalitete dobivenog hladno prešanog orahovog ulja. Nakon postupka prešanja provedeno je prirodno taloženje dobivenog sirovog orahovog ulja kroz sedam dana u tamnom prostoru te nakon toga centrifugiranjem kroz 5 minuta na 4500 o/min u laboratoriju. Na ovaj način proizvedeno je hladno prešano orahovo ulje.

Prirodni antioksidansi koji su korišteni za stabilizaciju orahovog ulja su: ekstrakt ružmarina (Oxy'Less CS), 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.

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, topljiv u vodi, udio elaginske kiseline > 10%, udio suhe tvari > 95%. Ubrzana oksidacija orahovog ulja provedena je u termostatu Binder (63° C), pod kontroliranim uvjetima. Također ispitan je dodatak ekstrakta bosiljka, origana, majčine dušice i rtanjskog čaja u udjelu 0,005% na promjenu stabilnosti orahovog ulja.



**Slika 3.** Laboratorijska kontinuirana pužna preša,  
proizvođač ElektroMotor – Šimon d. o. o.

### 3.2.2. Metode rada

#### 3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u jezgri oraha i pogači

Udio ulja u jezgri oraha i pogači određen je standardnom metodom po Soxhlet-u, uz organsko otapalo petrol-eter. Aparatura za ekstrakciju sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja se ekstraktor sa tuljkom u kojem je samljeven uzorak, dodano je otapalo, stavljeno hladilo i provedena kontinuirana ekstrakcija do iscrpljenja uzorka. Po završetku ekstrakcije, otapalo se predestilira, a zaostalo ulje u tikvici se važe i suši. 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 preša

Prinos prešanog ulja, odnosno stupanj djelovanja prešanja, može se izračunati na temelju udjela ulja u sirovini i dobivenoj pogači (Dimić i Turkulov, 2000.).

Količina sirovog ulja dobivenog prešanjem izračunava se prema formuli:

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

U – količina prešanog ulja, (%),

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

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

a – suha tvar u sirovini, (%),

b – suha tvar u pogači, (%).

Stupanj djelovanja prešanja (P) računa se prema formuli:

$$P = (U / U_0) * 100 (\%)$$

U – količina prešanog ulja, (%),

U<sub>0</sub> – udio ulja u sirovini, (%).

### 3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

#### Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja pored triacilglicerida sadrže i određeni udio slobodnih masnih kiselina. Do hidrolitičke razgradnje triacilglicerida dolazi djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli. Udio slobodnih masnih kiselina u ulju može se 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 i ulju (g OLAC / 100 g masti ili ulja).

Slobodne masne kiseline u uzorcima proizvedenog orahovog ulja su određene primjenom standardne metode (HRN EN ISO 660:1996). Princip metode je titracija 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)

Određivanjem peroksidnog broja određuju se primarni produkti oksidacije, a određuje se standardnom metodom, jodometrijsko određivanje točke završetka (ISO 3960:2007). Princip određivanja je da se uzorak ulja otopi u otopini ledene octene kiseline i kloroforma, promiješa, te se dodaje otopina kalijevog jodida (KI). Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine KI koji se zatim određuje filtracijom s otopinom natrijevog tiosulfata ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) uz škrob kao indikator. Rezultat je izražen kao broj milimola aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida prisutnih u 1 kg ulja ( $\text{mmol O}_2/\text{kg}$ ).

Pbr se izračunava po 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 slijepe probe, (mL)

$m$  – masa uzorka ulja, (g).

### Određivanje vlage

Metoda se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku. Udio vlage se računa prema formuli:

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

$m_0$  – masa staklene čaše, (g),

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

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

### Određivanje netopljivih nečistoća

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

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

$m_0$  – 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 (Schaal Oven test) proveden je na dobivenom hladno prešanom orahovom ulju bez dodanih antioksidanasa i sa dodanim pojedinim ispitivanim prirodnim antioksidansima u različitim koncentracijama (0,1 %, 0,2 % i 0,005 %). U čašice je izvagan antioksidans te dodano 30 g ulja, a potom su uzorci zagrijavani uz miješanje 30 minuta na 70 – 80° C. Uzorci su stavljani u termostat Binder na temperaturu 63° C i tijekom četiri dana pratio se porast peroksidnog broja, svaka 24 sata.





## **4. REZULTATI**

**Tablica 5** Utjecaj procesnih parametara prešanja oraha na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete hladno prešanog orahovog ulja. Jezgra oraha ima udio ulja 63,28% i udio vode 6,43%, a nakon sušenja oraha na 30 °C, 4 sata udio vode je 4,35%.

Uzorak	Jezgra oraha (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (centrifugiranje) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)	Pbr (mmol/kg)	SMK (%)	Voda (%)	NN (%)
N = 8 mm F = 20 Hz T = 70 °C	0,5 + 5% ljuska suncokreta	370	292	48	190,41	9,20	85,46	0,0	0,30	0,06	0,35
N= 10 mm F = 30 Hz T = 85 °C	0,5+ 5% ljuska suncokreta	340	280	54	201,30	12,71	79,91	0,0	0,24	0,11	0,39
N = 8 mm F = 25 Hz T = 85 °C	1,0	730	440	53	230,60	7,03	88,89	0,0	0,50	0,11	0,33

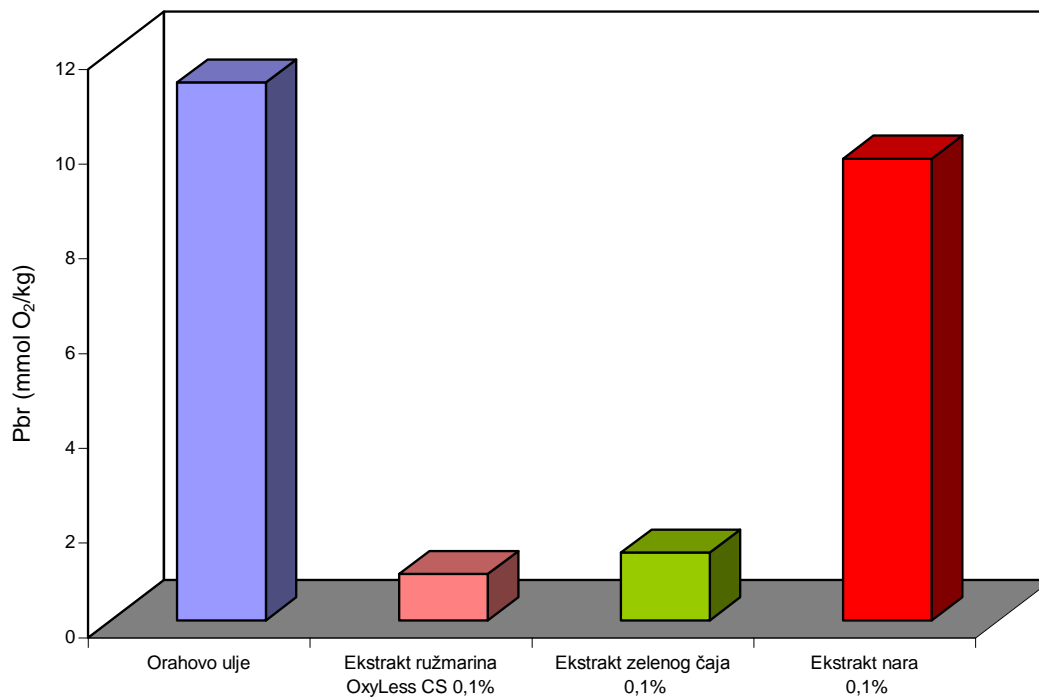
N – veličina otvora glave preše, definira promjer izlaza pogače (mm); F – frekvencija elektromotora, regulira brzinu pužnice preše (Hz); T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C); Pbr – peroksidni broj; SMK – slobodne masne kiseline; NN – netopljive nečistoće.

**Tablica 6** Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog orahovog ulja.

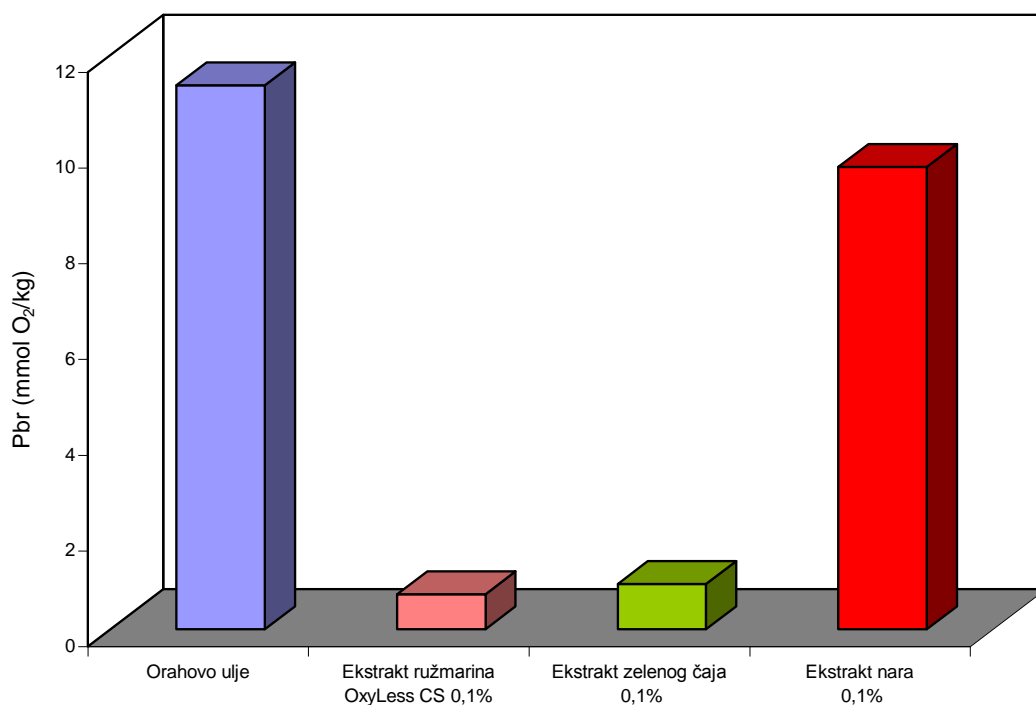
Parametar kvalitete	
Peroksidni broj (Pbr), mmol O <sub>2</sub> /kg	0,0
Slobodne masne kiseline (SMK), %	0,35
Anisidinski broj	0,08
Totox broj	1,02
Jodni broj, g J <sub>2</sub> /100 g	161,79
Saponifikacijski broj, mg KOH/g ulja	193,00
Voda, %	0,093
Netopljive nečistoće, %	0,36

**Tablica 7** Oksidacijska stabilnost hladno prešanog orahovog ulja s i bez dodanog antioksidansa, određena Oven testom, kroz 4 dana praćenja Pbr svaka 24 h

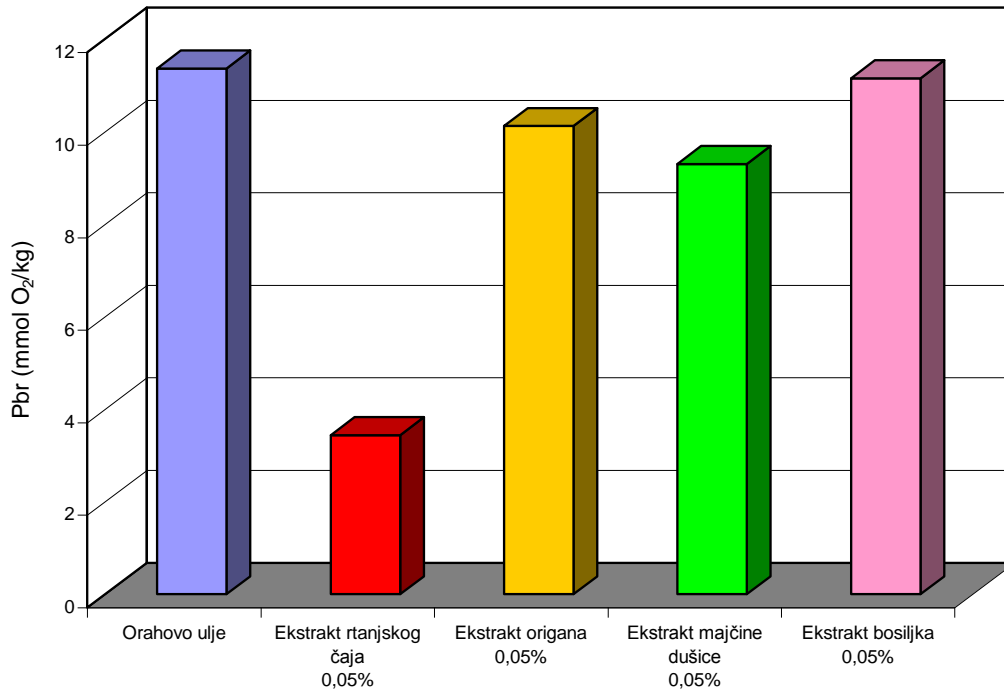
Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)				
		0. dan	1. dan	2. dan	3. dan	4. dan
Orahovo ulje	-	0,0	0,49	3,41	7,50	11,36
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,1		0	0,36	0,74	0,98
	0,2		0	0,24	0,49	0,73
Ekstrakt zelenog čaja	0,1		0,24	0,47	0,96	1,43
	0,2		0,24	0,36	0,48	0,95
Ekstrakt nara	0,1		0,36	2,47	5,91	9,75
	0,2		0,49	2,75	6,42	9,66
Ekstrakt bosiljka	0,05		0,68	3,25	7,24	11,15
Ekstrakt origana	0,05		0,46	2,41	6,81	10,12
Ekstrakt majčine dušice	0,05		0,25	1,99	5,60	9,30
Ekstrakt rtanjskog čaja	0,05		0	0,36	0,98	3,44



**Slika 4** Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,1%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog orahovog ulja nakon 4 dana Oven testa



**Slika 5** Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,2%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog orahovog ulja nakon 4 dana Oven testa



**Slika 6** Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,05%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog orahovog ulja nakon 4 dana Oven testa



## **5. RASPRAVA**



Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja oraha (nastavak za regulaciju promjera izlaza pogače, temperatura glave preše, brzina pužnice) na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete (Pbr, SMK, voda, netopljive nečistoće) hladno prešanog orahovog ulja prikazani su u **Tablici 5**. Jezgra oraha ima udio ulja 63,28% i udio vode 6,43%, a nakon sušenja oraha na 30° C, 4 sata udio vode je smanjen na 4,3 %.

Prešanjem jezgre oraha sa dodatkom 5% ljuske suncokreta kod procesnih parametara  $N = 8$  mm (nastavak koji regulira promjer izlaza pogače iz preše),  $F = 20$  Hz (brzina pužnice tj. frekvencija elektromotora) i  $T = 70^{\circ}$  C (temperatura glave preše kod izlaza pogače) dobiveno je 370 mL sirovog ulja, a nakon centrifugiranja radi uklanjanja krutih čestica imamo 292 mL hladno prešanog orahovog ulja (finalni proizvod). Temperatura sirovog ulja nakon prešanja iznosi 48° C što je u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN br. 41/2012). Udio zaostalog ulja u dobivenoj pogači je 9,20% pri čemu je ostvaren stupanj djelovanja preše 85,46% što ukazuje na dobru efikasnost prešanja i iskorištenja ulja iz sirovine. Ovako dobiveno hladno prešano orahovo ulje podvrgnuto je ispitivanju osnovnih parametara kvalitete prema Pravilniku. Dobivene vrijednosti Pbr, SMK i udjela vode u ulju su u skladu s Pravilnikom, a netopljive nečistoće se nalaze u nešto većem udjelu (0,35%) u odnosu na Pravilnik te je potrebno poboljšati centrifugiranje.

Porastom vrijednosti primijenjenih procesnih parametara na  $N = 10$  mm,  $F = 30$  Hz, i  $T = 85^{\circ}$  C prešanjem jezgre oraha sa dodatkom 5% ljuske suncokreta dobiven je manji volumen sirovog ulja (340 mL), manji volumen finalnog proizvoda (280 mL) te veća temperatura sirovog ulja 54° C. Veći je i udio zaostalog ulja u pogači (12,71%) te manji stupanj djelovanja preše (79,91%) u odnosu na prethodno korištene parametre prešanja. Hladno prešano orahovo ulje dobiveno prešanjem kod ovih procesnih parametara pokazuje osnovne parametre kvalitete koji su u skladu s Pravilnikom, osim netopljiv nečistoća koje su malo veće od dopuštene količine.

Prešanjem jezgre oraha (bez dodatka ljuske suncokreta) kod parametara  $N = 8$  mm,  $F = 25$  Hz i  $T = 85^{\circ}$  C dobivena je količina sirovog ulja 730 mL, temperature 53° C, a nakon centrifugiranja sirovog ulja dobiveno je 440 mL hladno prešanog ulja. Udio ulja zaostalog u pogači je 7,03% uz ostvaren veći stupanj djelovanja preše (88,89%).

Primjenom ispitivanih procesnih parametara i dobivenih rezultata utvrđeno je da se prešanjem jezgre oraha sa dodatkom 5% ljuske suncokreta dobije veće iskorištenje ulja u odnosu na prešanje bez dodane ljuske. Dakle ovdje ljuska suncokreta ima funkciju drenažnog materijala koji dovodi do veće efikasnosti proizvodnje hladno prešanog orahovog ulja.

Hladno prešano orahovo ulje dobiveno prešanjem pri različitim procesnim parametrima pomiješano je i kao jedan uzorak ima osnovne parametre kvalitete u skladu s Pravilnikom, osim udjela netopljivih nečistoća koji se može svesti unutar propisane vrijednosti produženim centrifugiranjem (**Tablica 6**).

U **Tablici 7** i na **Slikama 4 – 6** prikazana je oksidacijska stabilnost ili održivost proizvedenog hladno prešanog orahovog ulja s i bez dodanog prirodnog antioksidansa, određena Oven testom, kroz 4 dana praćenja Pbr svaka 24 h. Rezultati Pbr za sve uzorke ulja pokazuju da je tijekom testa (pri 63° C) došlo do postepenog porasta vrijednosti Pbr. Standardni uzorak je hladno prešano orahovo ulje bez dodanog antioksidansa koji nakon 4 dana testa ima Pbr 11,36 (mmol O<sub>2</sub>/kg ulja). Ovako visoka vrijednost Pbr nakon 4 dana testa ukazuje na nestabilnost orahovog ulja prema oksidacijskom kvarenju. Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa (0,1% i 0,2%) u orahovo ulje postiže se zaštita ovog ulja od oksidacijskog kvarenja. Ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS, dodan kod obje koncentracije, značajno usporava oksidaciju ulja tj. efikasno produžuje stabilnost ulja. Nakon 4 dana testa dobivene su vrijednosti Pbr 0,98 mmol O<sub>2</sub>/kg ulja (0,1%) i 0,73 mmol O<sub>2</sub>/kg ulja (0,2%) (**Slika 4 i 5**). Također, ekstrakt zelenog čaja efikasno pruža zaštitu orahovog ulja od oksidacijskog kvarenja. Nakon 4 dana testa dobivene su vrijednosti 1,43 mmol O<sub>2</sub>/kg ulja (0,1%) i 0,95 mmol O<sub>2</sub>/kg ulja (0,2%). Dodatkom ekstrakta nara, kod obje koncentracije, dolazi do zaštite ulja od oksidacije, ali ta zaštita nije značajna (**Slika 4 i 5**).

Korištenjem pojedinog ekstrakta (bosiljka, origana, majčine dušice, rtanjskog čaja) (udjela 0,05%) za stabilizaciju orahovog ulja također dolazi do zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja. Ekstrakt bosiljka i origana doprinose slabijoj zaštiti orahovog ulja jer je nakon 4 dana testa dobivena malo niža vrijednost Pbr u odnosu na čisto orahovo ulje. Malo veća efikasnost zaštite ulja postignuta je s ekstraktom majčine dušice, a znatniji porast stabilnosti ovog ulja pruža ekstrakt rtanjskog čaja pri čemu je Pbr 3,44 mmol O<sub>2</sub>/kg ulja nakon 4 dana testa (**Slika 6**).

## **6. ZAKLJUČCI**

Na osnovu provedenog ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja oraha na iskorištenje ulja, osnovne parametre kvalitete proizvedenog ulja te utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti orahovog ulja izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Procesni parametri prešanja jezgre oraha utječu na iskorištenje ulja i udio zaostalog ulja u pogači.
2. Veća efikasnost prešanja jezgre oraha sa dodatkom 5% ljuske suncokreta postignuta je kod parametara  $N = 8 \text{ mm}$ ,  $F = 20 \text{ Hz}$  i  $T = 70^\circ \text{ C}$ . Dobiven je veći volumen sirovog ulja i hladno prešanog ulja, niža temperatura sirovog ulja, niži udio zaostalog ulja u pogači te veći stupanj djelovanja preše.
3. Prešanjem jezgre oraha sa dodatkom 5% ljuske suncokreta dobije se veće iskorištenje ulja u odnosu na prešanje bez dodane ljuske. Dodana ljuska suncokreta ima funkciju drenažnog materijala koji dovodi do veće efikasnosti proizvodnje hladno prešanog orahovog ulja.
4. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog orahovog ulja u skladu su s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima, osim udjela netopljivih nečistoća koji ima nešto veću vrijednost.
5. Dodatak ispitivanih prirodnih antioksidanasa utječe na porast stabilnosti hladno prešanog orahovog ulja prema oksidacijskom kvarenju.
6. Ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS i ekstrakt zelenog čaja (0,1% i 0,2%) značajno usporavaju oksidaciju orahovog ulja, odnosno produžuju stabilnost ulja.
7. Ekstrakt ružmarina (0,2%) najbolje štiti orahovo ulje od oksidacijskog kvarenja, nakon 4 dana Oven testa ima najnižu vrijednost Pbr u odnosu na druge ispitivane antioksidanse.
8. Dobru efikasnost zaštite orahovog ulja od oksidacije pruža i dodatak ekstrakta rtanjskog čaja (0,05%).
9. Ekstrakt nara (0,1% i 0,2%), ekstrakt bosiljka (0,05 %), ekstrakt origana (0,05%) i ekstrakt majčine dušice (0,05%) pokazuju manju zaštitu orahovog ulja od oksidacijskog kvarenja.



## **7. LITERATURA**

- Bockisch, M.: Fats and oils handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Curaković, M., Lazić, V., Gvozdanić, J.: Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja, Zbornik radova, Budva, 1996.
- Čorbo, S.: Tehnologija ulja i masti, Bemust, Sarajevo, 2008.
- Dimić, E.: Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
- 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.
- Eskin, N.A.M., Przybylski, R.: Antioxidants and shelf life of foods. In Eskin N.A.M., Robinson D.S.: Food Shelf Lifestability. CRS press, NY, Washington, 2001.
- Grace, G., Bhat, K.K., Murti, A.S., Sen, D.P.: Hypolipidaemic effect of walnut (*Juglans regia*) kernel and its oil in rats, *FeHe – Seifen anstrichmitt*, 88:238-243, 1986.
- Gunstone, F.D., Norris, F.A.: Lipid in Foods, Chemistry, Biochemistry and Technology, Pergamon Press, 1983.
- Hruš, AR., Hadolin, M., Knez, Z., Bauman, D.: Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil, *Food Chem*, 71, 2000.
- Huang, C.J., Lee, H.J., Han, L.B.: *Chung-Kuo Nung Yeh Hua Hsueh Hui Chih*, 175, 1990.
- Karleskind, 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.
- Karlović, Đ., Dimić, E., Turkulov, J., Škorić, D.: Dehulling efficiency of sunflower hybrids Gricko, Olivko and N-H-45 with the laboratory air-jet impact dehuller, *Proceedings*, Pisa, 1992.
- Koprivnjak, O.: Djevičansko maslinovo ulje od masline o stola, Poreč, 2006.
- Mandawala, S.R.P., Kochhar, S.P., Dutta, P.C.: Lipid components and oxidative status of selected specialty oils, *Grasas Y Aceites* 63, no.2., January 1, 2012., 143-151. FSTA- Food Science and Technology Abstracts, EBSCOhost (accessed March 28, 2014.)
- Mandić, ML: Znanost o prehrani, Osijek, 2003.
- Marković, S.: Fitoaromaterapija: monografije esencijalnih ulja i ljekovitih biljaka-temelji fitoaromaterapije, Centar Cedrus, Zagreb, 2010.

- Moure, A., Cruz, J.M., Franco, D., Domunguez, J.M., Sineiro, J., Parajo, J.C.: Natural antioxidants from residual sources, *Food Chemistry*, 72:145-171, 2001.
- Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J.: Tehnologija ulja i masti, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J., Karlović, Đ., Rudemković, V.: Feete, Seife, Anstrichmittel 84:101, 1982.
- Pravilnik o prehrambenim aditivima, Narodne novine, 81, Zagreb, 2008.
- Rac, M.: Ulja i masti, Privredni preged, Beograd, 1964.
- Rade, D., Mokrovčak, Ž., Štrucelj, D.: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida, Zagreb, 2001.
- Reuben, C.: Antioksidansi-cjeloviti vodič, Izvori, Zagreb, 1998.
- Sadadinović, J., Mičević, S., Đonlagić, N., Topčagić, R., Berbić, Z.: Praćenje oksidativne stabilnosti masti maslaca i kravljeg masla diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC), *Mljekarstvo* 55(3), 235-243, 2005.
- Swern, D.: Industrijski proizvodi masti i ulja po Baileyju, Nakladni zavod znanje, Zagreb, 1972.
- Škevin, D.: Utjecaj prirodnih antioksidanasa na održivost i svojstva djevičanskog maslinovog ulja sorte oblica i buharica, doktorski rad, Zagreb, 2003.
- Turkulov, J., Dimić, E., Sotin, M.: Tehničko-tehnološke karakteristike domaćih hibrida suncokreta, *Uljarstvo*, 1983.
- Tyagi, V.K., Vasishtha, A.K.: Changes in the Characteristics and Composition of Oils During Deep-Fat Frying, *J A, Oil Chem Soc.*, 73:499-506, 1996.
- Veselinović, S., Turkulov, J.: Über die Selbsterwärmung der Sonnen Blumen saat beim Lagern, *Fat Sci, Technol*, 1988.
- Vidyasagar, K., Arya, S.S., Premavalli, K.S., Parihar, D.B., Nath, H.: *J Food Sci Technol*, 11, 73, 1974.
- Vučetin, N.: Neobavezne informacije na komercijalnoj ambalaži, *Info pak*, 2004.
- Wanasundara, P.K.J.P.D., Shahidi, F.: *Antioxidants-Science, Technology and Applications*, Ch. 11:24-25, Canada, 2005.
- Warner, K.: Effects of the flavor and oxidative stability of stripped soy bean and sunflower oils with added pure tocopherols, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 9906-9910, 2005.
- Zhu, Q.Y.: *Antioxidative activities of green tea catechins*, III, Hong Kong, 1999.



Zlatanov, M.D., Antova, G.A., Lipid composition of nuts from almonds, hazelnut and walnut, Scientific Works HIFFI-Plovdiv, Vol. XLIII, Jubilee Scientific Conference 'DFSTT-98', pp. 1-5, 1998.