

Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja šafranike

Nikolić, Nives

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:474904>

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

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

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**

Nives Nikolić

**UTJECAJ PREŠANJA I EKSTRAKTA KADULJE NA ISKORIŠTENJE I
OKSIDACIJSKU STABILNOST ULJA ŠAFRANIKE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad 2018

TEMELJNA_DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambenu tehnologiju
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij prehrambenog inženjerstva

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada Je prihvaćena na IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 29.6.2018.

Mentor: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

Komentor: izv. prof. dr. sc. Maja Molnar

Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

UTJECAJ PREŠANJA I EKSTRAKTA KADULJE NA ISKORIŠTENJE I OKSIDACIJSKU STABILNOST ULJA ŠAFRANIKE

Nives Nikolić, 430-DI

Sažetak:

U ovom radu istražen je utjecaj procesnih parametara prešanja (utjecaj nastavaka za izlaz pogače, frekvencije elektromotora i temperature zagrijavanja glave preše) sjemenki šafranike na iskorištenje ulja. Na proizvedenom hladno prešanom ulju šafranike ispitivani su osnovni parametri kvalitete (Pbr, SMK, voda, udio netopljivih nečistoća). Također ispitana je oksidacijska stabilnost ulja šafranike sa i bez dodataka antioksidansa. Dodani su prirodni antioksidansi ekstrakt kadulje u koncentracijama 0,1%, 0,2% i 0,3%, te ekstrakt komine masline koncentracije 0,1%, 0,2% i 0,3%. Oksidacijska stabilnost ispitana je primjenom Schaal Oven testa pri temperaturi 63 °C tijekom četiri dana određivanjem vrijednosti peroksidnog broja za sve uzorke. Rezultati istraživanja pokazali su da procesni parametri imaju utjecaja na iskorištenje ulja. Najbolje antioksidacijsko djelovanje imao je ekstrakt komine masline koncentracije 0,3%. Također utvrđeno je da ekstrakta kadulje koncentracije 0,3% pripremljen s H₂O kroz 24 sata ne pokazuje antioksidacijsko djelovanje.

Ključne riječi Šafranika, ulje šafranike, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

Rad sadrži: 66 stranica
22 slike
15 tablica
0 priloga
37 literarnih iteracija

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

- | | | |
|----|--------------------------------|---------------|
| 1. | prof. dr. sc. Vedran Slaćanac | predsjednik |
| 2. | prof. dr. sc. Tihomir Moslavac | član-mentor |
| 3. | izv. prof. dr. sc. Maja Molnar | član-komentor |
| 4. | izv. prof. dr. sc. Stela Jokić | zamjena člana |

Datum obrane: 13. studenog 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Course title: Technology of Oils and Fats
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IX. held on May 29, 2018.
Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, full prof.
Co-mentor: *Maja Molnar*, PhD, associate prof.
Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

THE INFLUENCE OF PRESSING AND SAGE EXTRACTS ON THE YIELD AND OXIDATIVE STABILITY OF SAFFLOWER OIL

Nives Nikolić, 430-DI

Summary: This paper investigates the influence of process pruning parameters (impact of trimmers, electric motor frequencies and press head heating temperature) of safflower seeds with utilization of oil. The basic parameters of the quality of the oil were obtained (Pbr, SMK, water, the percentage of insoluble impurities) and examined on the produced cold-pressed safflower oil. The oxidative stability of safflower oil with and without antioxidants was also tested. Natural antioxidant sage extract was added at concentrations of 0,1%, 0,2% and 0,3%, and olive extract is 0,1%, 0,2% and 0,3%. Oxidation stability was determined using a Schaal Oven test at 63 ° C for four days by measuring the peroxide value for all samples. The results of the research have shown that process parameters have an impact on oil utilization. The best antioxidant feature had a 0,3% olive concentrate extract. Also, found that 0.3% sage extract prepared with H₂O for 24 hours does not show antioxidant activity.

Key words: Safflower, Safflower oil, oxidative stability, antioxidants

Thesis contains: 66 pages
22 figures
15 tables
0 supplements
37 References

Original in: Croatian

Defense committee: Vedran Slačanac, PhD, full prof.
Tihomir Moslavac, PhD, full prof.
Maja Molnar, PhD, associate prof.
Stela Jokić, PhD, associate prof.

Defense date: November 13, 2018.

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

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svom mentor prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na prijateljskom pristupu i stručnoj pomoći bez koje ovaj rad ne bi ugledao svjetlo dana.

Također, posebno se zahvaljujem i tehničarki Danieli Paulik, koja mi je pomogla oko izrade eksperimentalnog dijela.

Zahvaljujem svim dragim kolegicama, kolegama i prijateljima na bezuvjetnoj podršci tijekom svih mojih godina školovanja, te na lijepim trenucima koje smo proveli zajedno.

Veliko hvala mojoj obitelji koja je vjerovala u mene i koja me poticala i pružala ogromnu podršku k ostvarenju mojih ciljeva

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO.....	4
2.1.	MASTI I ULJA.....	5
2.1.1.	Sastojci ulja i masti.....	5
2.2.	SIROVINA ZA PROIZVODNJU ULJA.....	12
2.3.	KONTROLA KVALITETE SIROVINE.....	12
2.4.	UVJETI KVALITETE SIROVINE.....	13
2.5.	ŠAFRANIKA.....	14
2.5.1.	Ulje šafranke.....	16
2.6.	TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANOG ULJA.....	19
2.6.1.	Priprema sirovine za skladištenje.....	19
2.6.2.	Proizvodnja sirovog ulja.....	22
2.6.3.	Čišćenje sirovog ulja.....	23
2.7.	PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE ULJA.....	23
2.8.	VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA.....	24
2.9.	STABILIZACIJA BILJNIH ULJA.....	26
2.10.	METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA.....	29
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	31
3.1.	ZADATAK.....	32
3.2.	MATERIJAL I METODE.....	32
3.2.1.	Materijali.....	32
3.2.2.	Metode rada.....	34
4.	REZULTATI.....	49
4.1.	PARAMETRI KVALITETE SJEMENA ŠAFRANIKE.....	50
4.2.	UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA.....	50
4.3.	UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANSA NA STABILIZACIJU ULJA.....	53
5.	RASPRAVA.....	55
6.	ZAKLJUČCI.....	60
7.	LITERATURA.....	63

Popis oznaka, kratica i simbola

Abr – anisidinski broj

C – atom ugljika

COOH – karboksilna skupina

Cu – atom bakra

Fe – atom željeza

H – atom vodika

KI – kalijev jodid

KOH – kalijev hidroksid

M – molarna masa

NN – netopljive nečistoće

NaOH – natrijev hidroksid

Na₂S₂O₃ – natrijev tiosulfat

Ni – nikal

OH – hidroksilna skupina

OPG – obiteljsko poljoprivredno gospodarstvo

O – atom kisika

Pbr –peroksidni broj

Ro \bullet – slobodni radikal peroksida

R \bullet – slobodni radikal masne kiseline

ROOH – hidroperoksid

SMK – slobodne masne kiseline

1. UVOD

Bojadisarski bodalj (mala žutonica, šafranika, latinski: *Carthamus tinctorius*) je biljka Mediterana porijeklom iz Egipta. U 16. stoljeću je prenesena u Englesku, a odatle se raširila na druga područja. Šafranika se upotrebljava u farmaceutskoj, prehrambenoj i tekstilnoj industriji za bojanje tkanina. Ulje šafranike se koristi u prehrani, ima visok sadržaj linolne kiseline i vitamine K i E.

Sjemenke šafranike se koriste kao začini i predstavljaju zamjenu za vrlo skupi šafran. Postoje dva tipa ulja šafranike. Jedan je takozvani oleinski tip, bogat omega-9 masnom kiselinom. Vrlo je stabilan na povišenoj temperaturi, pa se koristi za prženje i kuhanje, no nutritivno i kozmetički manje je vrijedan. Drugi tip je linolni tip, bogat esencijalnom omega-6 kiselinom. Nju organizam ne može sam sintetizirati nego je moramo unositi hranom. Ulje šafranike nema intenzivnu boju i miris i to mu je prednost pred sličnim suncokretovim uljem.

Postupkom prešanja biljnih sirovina na temperaturi do 50° C dobivamo sirovo ulje koje sadrži mehaničke nečistoće, uljni talog i dijelove pogače. Da bi se dobilo hladno prešano ulje, iz sirovog ulja je potrebno ukloniti nečistoće taloženjem i filtracijom. Proizvedeno hladno prešano ulje potrebno je pravilno skladištiti da ne bi došlo do oksidacijskog kvarenja.

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja je jedno od najvažnijih svojstava biljnih ulja. Predstavlja vrijeme kroz koje se biljna ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije, odnosno oksidacije nezasićenog lanca masne kiseline, što dovodi do užeglosti i kvarenja biljnih ulja, narušavanja njihove kvalitete i organoleptičkih svojstava. Održivost ulja najčešće se određuje: Rancimat testom, AOM testom, Oven testom i testom održivosti pri 98°C.

Proces autooksidacije se ne može zaustaviti, ali se može usporiti dodatkom antioksidanasa koji mogu donirati vodikove atome slobodnim radikalima te ih tako konvertirati u stabilnije, neradikalne produkte. Poznati su brojni sintetski i prirodni antioksidansi, od čega se više preferiraju prirodni antioksidansi (Sadadinović, 2008.).

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj parametara prešanja sjemenke šafranike na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja. Tijekom prešanja mijenjali su se nastavci na kontinuiranoj pužnoj preši koji reguliraju promjer pogače koja izlazi iz glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora tj. brzina pužnice. Na proizvedenom hladno prešanom ulju šafranike ispitan je utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa ekstrakta kadulje i ekstrakta maslinove komine na promjenu oksidacijske

stabilnosti ulja. Ekstrakt kadulje proizveden je ekstrakcijom primjenom vode i etanola u različitim omjerima, te korišten u istraživanju kao i ekstrakt maslinove komine u različitim koncentracijama.

Određena je oksidacijska stabilnosti ulja s i bez dodatka antioksidansa primjenom Schaal oven testa pri temperaturi 63 °C, a rezultati su prikazani na temelju vrijednosti peroksidnog broja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. MASTI I ULJA

Masti i ulja su u vodi netopljive tvari biljnog i životinjskog podrijetla, pripadaju skupini lipida, i građene su od trovalentnog alkohola glicerola, masnih kiselina i negliceridnih sastojaka (Moslavac, 2013.). S obzirom na agregatno stanje pri sobnoj temperaturi, lipidi se mogu podijeliti na ulja (tekuće) i masti (krute).

Podjela lipida prema sastavu:

- a) jednostavni lipidi: masti i voskovi;
- b) složeni lipidi: fosfolipidi, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi;
- c) derivati lipida: masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, steroli i dr.

Podjela lipida prema podrijetlu:

- a) biljni (vegetabilni);
- b) životinjski (animalni).

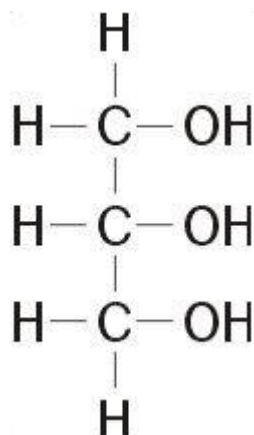
2.1.1. Sastojci ulja i masti

Glicerol

Glicerol je šećerni alkohol, bezbojna, kristalno bistra viskozna tekućina. U sastavu neutralnih lipida zauzima 4-16 % mase. Topljiv je u vodi i alkoholu, za razliku od masnih kiselina koje su hidrofobne. Zbog hidrofilnosti glicerola i lipofilnosti masnih kiselina, monogliceridi i digliceridi posjeduju emulgatorska svojstva (Wang i sur., 2001.).

U sastavu ima tri hidroksilne (-OH) skupine (Slika 1).

Na glicerol u mastima i uljima mogu biti vezane tri iste masne kiseline pri čemu nastaju jednostavni trigliceridi ili tri različite masne kiseline pri čemu nastaju mješoviti trigliceridi. Kada je riječ o prirodnim mastima i uljima, to su smjese estera glicerola u čijem su sastavu zastupljene razne masne kiseline (Pine, 1994.).



Slika 1 Strukturna formula glicerola (web 1)

Monogliceridi i digliceridi

Mono- i digliceridi sadrže jednu ili dvije masne kiseline, koje su vezane na molekulu glicerola, pri čemu ostaju slobodne dvije ili jedna hidroksilna skupina (-OH).

Trigliceridi

Trigliceridi su spojevi koji se sastoje od tri masne kiseline vezane na tri hidroksilne skupine glicerola. Molekula triglicerida sastoji se od glicerolnog dijela (5%) i masnih kiselina (95%).

U prirodnim uljima i mastima prevladavaju masne kiseline nerazgranatog lanca s parnim brojem C – atoma i jednom karboksilnom skupinom (-COOH) (Sadadinović, 2008.).

Masne kiseline

Masne kiseline u širem smislu možemo podijeliti na više različitih kriterija:

1. po izvoru mogu biti biljne ili životinjske;
2. po agregatnom stanju čvrste ili tekuće;
3. po kemijskom sastavu mogu biti:
 - zasićene (ne sadrže dvostruke kovalentne veze);
 - mononezasićene (oleinska kiselina);
 - polinezasićene (omega-6, omega-3);
 - trans masne kiseline.

4. prema položaju nezasićenih veza masne kiseline dijelimo na: omega-3, omega-6, omega-9;
5. po orijentaciji nezasićenih veza na cis i trans masne kiseline;
6. po funkciji masnih kiselina na tijelo čovjeka esencijalne (višestruko nezasićene masne kiseline-potrebno ih je unositi hranom u organizam jer ih ljudsko tijelo ne može samo sintetizirati kao npr: linolna, linolenska i arahidonska) i neesencijalne masne kiseline.

Masne kiseline su sastavljene iz atoma ugljika (C), kisika (O), i vodika (H) povezanih u lanac. Prirodne masne kiseline su sastavljene od jedne karboksilne skupine i alkilnog lanca. Alkilni lanac masne kiseline je hidrofoban, dok je kiselinski dio masne kiseline u vodi topljiv. Dužina alkilnog lanca ovisi o broju ugljikovih atoma.

Masne kiseline s kratkim lancem do 4 C atoma su zasićene niskomolekularne masne kiseline pri sobnoj temperaturi tvrdog agregatnog stanja. U prirodnim uljima i mastima najčešće dolaze masne kiseline s C4- C26 atoma u kojima je svaki ugljikov atom zasićen. Ukoliko su ugljikovi atomi u molekuli masne kiseline povezani jednom dvostrukom vezom govorimo o mononezasićenim, a više od jedne dvostruke veze polinezasićenim masnim kiselinama.

Nezasićene masne kiseline mogu biti u cis obliku i trans, po kemijskom sastavu oba oblika su ista ali se razlikuju po fizikalnim svojstvima. U biljnim uljima nezasićene masne kiseline dolaze u cis-obliku i stoga su takva ulja reaktivnija i podložna oksidaciji.

Hidrogenacijom masne kiseline iz cis- oblika prelaze u trans- pri čemu dolazi do fizikalno-kemijskih promjena biljnih ulja. Određivanjem udjela trans- masnih kiselina važno je zbog određivanja kvalitete masti i kontrole procesa hidrogenacije. Biljna ulja pri tome postaju mutnija (Merljak, 2014.).

Tablica 1 Važnije zasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Broj C atoma	Formula
Maslačna	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Kaprionska	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Kaprilna	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprinska	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurinska	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristinska	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitinska	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearinska	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Arahinska	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenska	22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Lignocerinska	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
Cerotinska	26	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$

Tablica 2 Važnije nezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Broj C atoma	Broj = veza
Palmitoleinska	16	1
Oleinska	18	1
Linolna	18	2
Linolenksa	18	3
Arahidonska	20	4

Hladno prešana biljna ulja su bogat izvor esencijalnih masnih kiselina koje ljudski organizam ne može sam sintetizirati. U tablicama 3 i 4 navedene su najznačajnije esencijalne masne kiseline (Dolinar i Lončar, 2014.).

Tablica 3 Najznačajnije omega-3 masne kiseline (Merljak, 2014.).

Omega-3 masne kiseline	Kratice
Alfa-linolenska kiselina	ALA
Eikozapentaenska kiselina	EPA
Dokozapentaenska omega-3 kiselina	DHA
Dokozaheksaenska kiselina	DPA

Tablica 4 Najznačajnije omega-6 masne kiseline (Merljak, 2014.).

Omega-6 masne kiseline	Kratice
Linolna kiselina	LA
Gama linolenska kiselina	GLA
Dihomo gama linolenska kiselina	DGLA
Dokozapentaenska omega-6 kiselina	DPA
Dokozatetraenska kiselina	DTA
Arahidonska kiselina	AA

Negliceridne komponente

- Liposolubilni vitamini i karotenoidi;
- Tokoferoli;
- Steroli;
- Fosfatidi;
- Voskovi;
- Glikozidi;
- Ugljikovodici;
- Masni alkoholi;
- Aldehidi i ketoni;
- Tragovi metala.

TOKOFEROLI - Poželjni negliceridni sastojci, po kemijskom sastavu su visokomolekularni ciklički alkoholi prisutni su u svim biljnim uljima i mastima.

Najvažniji tokoferoli koji posjeduju antioksidacijsko djelovanje su:

- α - tokoferol (vitamin E)
- β -tokoferol
- γ -tokoferol
- δ -tokoferol

Imaju vrlo dobro antioksidacijsko djelovanje, usporavaju proces oksidacije ulja i masti, u organizmu blokiraju štetno djelovanje slobodnih radikala. Sadržaj tokoferola u biljnim uljima ovisi o načinu dobivanja (rafinacijom se dio gubi) i stupnju oksidacije ulja (veći stupanj oksidacije manji udjel tokoferola).

KAROTENOIDI - Polinezasićeni ugljikovodici sastavljeni iz izoprenskih ostataka s mnogobrojnim konjugiranim dvostrukim vezama. Najznačajniji u toj skupini su α i β karoten koji se nalazi u uljima i mastima.

LIPOSOLUBILNI VITAMINI - Vitamini topljivi u uljima i mastima A, D, E i K.

STEROLI - Visokomolekularni ciklički alkoholi. Prema porijeklu steroli se dijele na zoosterole (kolesterol) i fitosterole (stigmasterol i dr. u biljnim uljima).

FOSFOLIPIDI - Nepoželjni negliceridni sastojci, a najvažniji predstavnici u biljnim uljima koji spadaju u tu skupinu spojeva su: lecitin, kefalin i inozitol. Uklanjaju se u procesu predrafinacije kako ne bi uzrokovali gubitke tijekom neutralizacije i potamnivanje ulja tijekom dezodorizacije. Brzo se razgrađuju i oksidiraju pri čemu uzrokuju tamnjenje ulja. Dobri su emulgatori jer su površinski aktivne tvari.

PIGMENTI - Poželjni negliceridni sastojci koji su odgovorni za boju ulja. Najznačajniji su klorofil (zelena) i gosipol (tamno-smeđa) koji određuju boju ulja. Klorofil umanjuje stabilnost ulja kada je izloženo svjetlu tj. djeluje kao prooksidans, dok u tamnom prostoru djeluje kao sinergist uz prisustvo antioksidansa.

VOSKOVI - Esteri viših masnih kiselina i viših masnih alkohola netopljivi u vodi.

ALDEHIDI I KETONI - Produkti razgradnje masnih kiselina nalaze se u neosapunjenim tvarima, njihova količina u uljima je pokazatelj kvalitete (stupanj autooksidacije).

TRAGOVI METALA - Sirova ulja sadrže metale u tragovima kao što su ioni Cu, Fe, Ni itd., a uklanjaju se dekoloracijom u procesu rafinacije (Sadadinović, 2008.).

2.2. SIROVINA ZA PROIZVODNJU ULJA

Više od 60% ulja se dobiva iz biljnih sirovina. Biljke koje sadrže ulje u svojem plodu ili sjemenu, nazivamo uljaricama. Za proizvodnju ulja koriste se različiti dijelovi biljke:

- klice (pšenica);
- plod (maslina);
- sjeme u samoj jezgri (suncokret);
- sjeme s ljuskom ploda (Rac 1964.; Sadadinović, 2008.).

2.3. KONTROLA KVALITETE SIROVINE

Prije same proizvodnje ulja sirovina se podliježe provjeri kvalitete. Za ocjenu kvalitete sirovine koristi se više metoda: organoleptičke, fizikalne, kemijske, biokemijske i mikrobiološke.

Kod senzorskih svojstava ocijenuje se boja (vizualnim promatranjem određujemo zrelost sjemena), miris (trljanjem među dlanovima) i okus (žvakanjem očišćenog sjemena). Pojava neugodnog mirisa sirovine rezultat je ranog procesa kvarenja (npr. oksidacijsko, mikrobiološko, hidrolitičko) prilikom čega dolazi do razgradnje proteina, lipida, ugljikohidrata te drugih sastojaka sjemena. Kako ne bi ugrozio zdravlje potrošača svaki uzorak sjemena uljarice mora biti zdravstveno ispravan. Odgovarajućim propisima reguliran je sadržaj mikroorganizama, pesticida i drugih nečistoća. Također ocijenuje se i tehnološka kvaliteta sirovine na temelju koje se određuje udio vlage, ulja i nečistoće. Sadržaj vlage je količina slobodne i vezane vode izražena u postocima. Pri većem udjelu vlage manji je udio suhe tvari time je smanjena i ekonomska vrijednost uljarice. Prije skladištenja potrebno je sjemenke

osušiti ispod kritične vlage inače će doći do mikrobiološkog kvarenja. Količina ulja predstavlja ukupno ekstrahirane tvari iz sirovine pomoću organskog otapala, izražena u postocima.

Sadržaj ulja je najvažniji pokazatelj kvalitete sirovine. Sadržaj nečistoća u sjemenoj masi predstavlja sve strane tvari organskog i anorganskog porijekla. Sadržaj ljuske podrazumijeva vanjski sloj sjemenke koji je štiti od vanjskih utjecaja. Bitno ga je odrediti kod proizvodnje hladno prešanog ulja, jer o količini ljuske ovisi: efikasnost prešanja, kvaliteta, senzorska svojstva ulja te udio proteina u pogači. Najvažniji kemijski pokazatelj kvalitete sirovine je kiselost i oksidacijsko stanje ulja. Kiselost ulja nastaje hidrolitičkom razgradnjom triglicerida, pri čemu nastaju slobodne masne kiseline. Taj proces se ubrzava uz veći sadržaj vlage i više temperature. Kiselost ulja se izražava kao: kiselinski broj, sadržaj slobodnih masnih kiselina ili stupanj kiselosti. Najpoznatiji proces kvarenja ulja je oksidacija, koja nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Prisustvo metala, viša temperature i svjetlost ubrzavaju proces oksidacije ulja. Stupanj oksidacije ulja dobije se određivanjem peroksidnog broja (Karlović i Andrić, 1996.).

2.4. UVJETI KVALITETE SIROVINE

Za razliku od proizvodnje rafiniranih ulja, proizvodnja hladno prešanih i nerafiniranih zahtijevaju strože kriterije kvalitete sirovine jer ne postoji faza u proizvodnji koja bi uklonila nečistoće iz ulja. Pojam kvaliteta sirovine obuhvaća osiguranje kvalitete tijekom proizvodnje sirovine, očuvanje tijekom skladištenja do prerade sirovine, očuvanje kvalitete tijekom pripreme za izdvajanje ulja i sprečavanje kontaminacije sirovine.

Da bi se dobio kvalitetan finalni proizvod potrebno je kontrolirati:

- odabir sirovine (vrsta, sorta);
- uvjete žetve, sušenja, čišćenja i transporta sirovine;
- uvjetima proizvodnje sirovine (organska proizvodnja);
- kontrola kvalitete sirovine do i tijekom prerade;
- kontrola uvjeta skladištenja sirovine (Dimić, 2005.).

2.5. ŠAFRANIKA

Šafranika, *Carthamus tinctorius* L. je jednogodišnja zeljasta biljka iz porodice glavočika (Asteraceae). U Egiptu je uzgajana prije 4000 godina. Vjekovima je uzgajana u Indiji i zemljama Mediterana, a u novije vrijeme je dosta raširena u SAD i Australiji. Biljka je u obliku grmlja i doseže visinu od 1,5 metara. Cvjetovi (nalik na cvijet čička) čiji broj može biti i do 100 po biljci, se nalaze na vrhovima.

Svaki cvijet daje plod u obliku sjemena nalik na sjeme suncokreta. Pojedinačna biljka daje 1000-2500 sjemena. Prinos sjemena varira od 400 kg/ha pri suhim klimatskim uvjetima, do 5 t/ha pri navodnjavanju. Ranije su sorte šafranike imale oko 30% ulja i veoma veliki udio ljuske, čak i do 70%. Kod novih sorti udio ljuske u sjemenu šafranike smanjen je do ispod 45%, a sadržaj ulja je povećan i kreće se od 35 do 55%. Sadržaj proteina u sjemenu šafranike iznosi od 17 do 25%. Sjeme šafranike se mora skladištiti u suhim uvjetima, gdje je optimalni udio vlage 5-8%. Zbog toga se u silose može stavljati samo sjeme sa vlagom ispod 5%, a u manja skladišta do 8% vlage. Sjeme je potrebno tijekom prerade oljuštiti. Ljuska je veoma čvrsta, stoga je ljuštenje sjemena šafranike otežano. Ljuska se koristi za proizvodnju celuloze i izolacijskog materijala (Dimić, 2005.). Okolišni čimbenici tijekom razdoblja sjetve i čak i tijekom faze cvjetanja mogu široko utjecati na prinos sjemena i kvalitetu uljarica (Monotti, 2003.).

Veliko navodnjavanje biljke smanjuje trajanje cvatnje, smanjuje broj sjemenki po biljci, prosječnu težinu sjemena i prinos sjemena po jedinici površine (Ghassemi-Golezani i Mazloomi-Oskooyi, 2008; Ghassemi-Golezani i sur., 2010). Time se narušava proces fotosinteze u biljci dolazi do ranog odrastanja biljke što u konačnici smanjuje maksimalnu masu sjemena. Isto tako ukoliko je biljka izložena sušnim klimatskim uvjetima tijekom svog razvoja u konačnici dolazi do smanjena prinosa sjemena, a povećava se postotak bjelančevina.

Određivanjem kvalitete dobivenog ulja iz sjemena biljke koja je uzgajana na sušnom području dobivene su znatno niže koncentracije nezasićenih masnih kiselina naročito arahidinske i miristinske kiseline. Najviša masa sjemenki šafranike je zabilježena pri fiziološkoj zrelosti 40 dana nakon cvatnje sa sadržajem vlage oko 15 do 20%.

Na temelju novih istraživanja kako pospješiti prinos sjemena šafranike u sušnim klimatskim uvjetima došlo je do uporabe nanočestica (čestice manje od 100 nm) silicija i titana u poljoprivredi tijekom rasta biljke (Khot i sur., 2012.). Silicij je drugi najbrojniji element u zemljinoj kori (nakon kisika), apsorbiran u biljci u obliku silicijeve kiseline, jedini nutrijentni element koji nije toksičan pri visokim koncentracijama (Ma i sur., 2001., Ma, 2004.).

Primjena nanočestica povećava rast biljke i prinos sjemena poboljšanjem funkcije fotosinteze, na način da se povećava površina lista i koncentracija klorofila. Međutim, akumulacija nanočestica u biljnom tkivu može biti vrlo važna točka iz perspektive sigurnosti hrane, dakle njihovo mjerenje u budućim eksperimentima može biti vrlo vrijedno i pružiti dragocjene informacije.



Slika 2 Cvjetovi šafranike (web 2)

2.5.1. Ulje šafranike

Postoje dvije vrste ulja šafranike: oleinski i linolni tip. Poput maslinovog ulja, oleinski tip sadrži mononezasićene masne kiseline u većoj koncentraciji i dobar je izbor za kuhanje pri visokoj temperaturi. Drugi linolni tip sadrži veće količine polinezasićenih masnih kiselina stoga se ne mije grijati već je idealan za uporabu u pripremi salata.

Ulje sjemena šafranike je zlatnožute boje i odgovarajućih senzorskih svojstava. Boja ulja potječe uglavnom od β - karotena, čiji se sadržaj kreće oko 13 mg/kg. U ulju su prisutni i tokoferoli, pretežno u α -obliku u količini od 400 mg/kg.

Ulje šafranike je bogat izvor nezasićenih masnih kiselina, uključujući mononezasićene i polinezasićene. Tijelo treba ove masne kiseline za normalno funkcioniranje organizma, a nezasićene masne kiseline općenito se smatraju "dobrim mastima".

Od svih jestivih ulja, ulje šafranike ima najveći sadržaj polinezasićenih masnih kiselina, najviše se ističe udio linolne kiseline oko 80%.

Zbog sve veće zainteresiranosti potrošača za mononezasićenim uljima, stvorene su nove sorte i kod šafranike sa srednjim (oko 60%) i visokim sadržajem oleinske kiseline. Održivost ulja šafranike je jako slaba zbog visokog sadržaja linolne kiseline, stoga ga je potrebno držati na hladnom mjestu (Dimić, 2005.).

Masti u prehrani, poput onih pronađenih u ulju šafranike, bitne su za regulaciju hormona i pospješuju koncentraciju. Istraživanja koja su provedena na pretilim ženama u 2011. godini konzumacijom 8 grama ulja šafranike dnevno tijekom 4 mjeseca došlo je do smanjenja tjelesne težine, a istovremeno poboljšao šećer u krvi kod nekih osoba s dijabetesom tipa 2.

Mononezasićene i polinezasićene masne kiseline pomažu sniziti razinu lošeg (LDD) kolesterola, a da istodobno ne utječu na dobar (HDL) kolesterol. Nezasićene masti u ulju šafranike sprječavaju stvaranje krvnih ugrušaka koji mogu dovesti do srčanog i moždanog udara. Ulje šafranike utječe na krvne žile opuštajući ih i smanjuje krvni tlak. Primjenom ulja šafranike na suhu ili upaljenu kožu daje koži osjećaj mekoće i gladak izgled, stoga se koristi u dermatološkim pripravcima. Vitamin E koji se nalazi u ulju štiti kožu od slobodnih radikala (to su štetne molekule koje oštećuju stanice u tijelu i pridonose bolesti) i štetnih učinaka sunčeve svjetlosti (web 3).

Tablica 5 Sastav i fizikalno - kemijske karakteristike ulja šafranike (Dimić, 2005.)

Relativna masa (t° / voda $T^{\circ}\text{C}$)	$t=25^{\circ}\text{C}$ 0,919-0,924	$t=20^{\circ}\text{C}$ 0,922-0,927	$t=15^{\circ}\text{C}$ 0,925-0,928
Indeks refrakcije (n^{t}_{D})	$t=25^{\circ}\text{C}$ 1,473-1,476	$t=40^{\circ}\text{C}$ 1,467-1,470	$t=40^{\circ}\text{C}$ 1,467-1,469
Jodni broj (g/ 100 g)	141-147	130-150	140-150
Saponifikacijski broj (mgKOH/g)	186-194	186-198	188-194

Tablica 6 Sastav masnih kiselina ulja šafranike pri temperaturama od 25, 20 i 15 °C (% m/m)

Pokazatelj	$t= 25^{\circ}\text{C}$	$t=20^{\circ}\text{C}$	$t=15^{\circ}\text{C}$
C _{16:0} – palmitinska	4-6	2-10	4
C _{18:0} – stearinska	1-2	1-10	3
C _{18:1} – oleinska	12-6	7-42	20
C _{18:2} – linolna	75-79	55-81	70
C _{18:3} – linolenska	0	<1	-

Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja se razvrstavaju u sljedeće kategorije:

1. rafinirana ulja;
2. hladno prešana ulja;
3. nerafinirana ulja.

Rafinirana ulja su proizvodi dobiveni postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja, a na tržište se stavljaju pod nazivima »ulje« nadopunjeno nazivom biljne vrste iz koje je proizvedeno ili »biljno ulje« za ulje dobiveno postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja.

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50°C. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Nerafinirana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz upotrebu topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Hladno prešana i nerafinirana ulja stavljaju se na tržište pod »ulje« nadopunjeno nazivom biljne vrste od koje je proizvedeno, uz nazive obvezno je navođenje izraza »hladno prešano« ili »nerafinirano«.

Hladno prešana i nerafinirana ulja, moraju udovoljavati i sljedećim zahtjevima:

1. da su karakteristične boje;
2. da su miris i okus karakteristični za vrstu sjemena ili ploda, bez stranog i/ili užeglog mirisa i okusa;
3. da ne sadrže više od 2 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina);
4. da peroksidni broj nije veći od 7 mmola O₂/kg;
5. da sadrže najviše 0,4 % vode i tvari hlapljivih na temperaturi od 105 °C;
6. da sadrže najviše 0,1 % netopljivih nečistoća;
7. da hladno prešana ulja ne sadrže više od 0,15 mg/kg stigmastadiena (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, Narodne novine, broj 41/12).

Točka dimljenja je temperatura na kojoj ulje počinje dimiti otpuštajući u zrak kancerogene tvari i slobodne radikale u ulje, kada dođe do tog stupnja ulje nije korisno za upotrebu već ga je potrebno baciti.

Tablica 7 Podaci o točki dimljenja rafiniranog, djelomično rafiniranog i nerafiniranog ulja šafranike (Merljak, 2014.)

Vrsta ulja	Točka dimljenja ulja (°C)	Omjer omega-6 i omega-3 masnih kiselina
Rafinirano ulje šafranike	266	133:1
Djelomično rafinirano ulje šafranike	160	133:1
Nerafinirano ulje šafranike	107	133:1

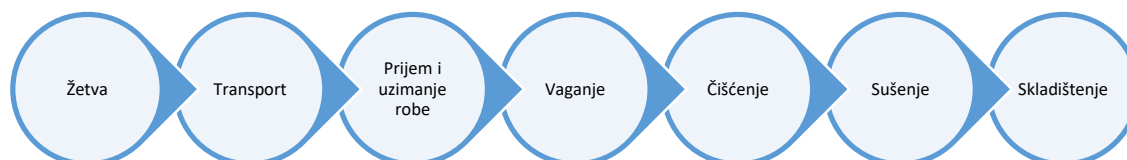
2.6. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANOG ULJA

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih ulja obuhvaća dvije osnovne faze:

- pripremu sirovine za izdvajanje ulja i
- izdvajanje ulja mehaničkim putem.

2.6.1. Priprema sirovine za skladištenje

Da bi se dobilo što kvalitetnije jestivo hladno prešano i nerafinirano ulje potrebno je osigurati adekvatnu kvalitetu sirovine za preradu, a to se postiže kvalitetno obavljenom žetvom ili skupljanjem plodova, kvalitetnim čišćenjem i sušenjem te skladištenjem sirovine pri najpogodnijim uvjetima sve do trenutka prerade. Cilj skladištenja je sačuvati ulje, proteine i ostale nutritivno značajne komponente ulja (Dimić, 2005.).



Slika 3 Shema pripreme sirovine za skladište

Žetvu uljarica je potrebno obaviti kad je sjemenka uljarice zrela, jer tada je sadržaj slobodnih masnih kiselina najniži.

Čimbenici koji utječu na kvalitetu sjemenki i količinu gubitaka pri žetvi obuhvaćaju:

- period prije žetve (klimatski uvjeti, štete od insekata, izlomljene i povijene biljke, biljne bolesti, korov i dr.);
- period za vrijeme žetve (način žetve, brzina uređaja, veličina sita, stanje biljke i uređaja za žetvu) i
- period nakon žetve (biološki i biokemijski procesi u sjemenkama) (Dimić, 2005.).

Transport sirovine do mjesta prerade provodi se kamionima, željeznicom ili brodovima. Sirovini treba osigurati zaštitu od vlage, zagađenja kemikalijama ili 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 s beskonačnom trakom, pužni transporteri, elevatori, lančasti transporteri, protočne cijevi i pneumatski transport (Dimić, 2005.).

Prijem sirovine započinje kontrolom zdravstvene ispravnosti i kemijsko-tehnološke kvalitete. Uzimaju se uzorci koji predstavljaju dio ukupne količine sirovine za preradu te vrši analiza (Dimić, 2005.).

Čišćenje sjemena provodi se kod ulaza u skladište kao početna tehnološka operacija prerade s ciljem da se uklone primjese i nečistoće, i to: anorganske (grudice zemlje, prašina, kamenčići, komadići metala) i organske (strane sjemenke, dijelovi vlastitog ili stranog bilja).

Čišćenje sjemenki uljarica provodi se na osnovu sljedećih principa:

- različitosti dimenzija sjemenki i čestica nečistoća;
- različitih aerodinamičkih svojstava (provjetravanje sjemena);
- razdvajanje prema obliku;
- na temelju magnetizma;
- mehaničkim odvajanjem sitnih nečistoća s površine po potrebi pranjem ili četkanjem;
- razlike u specifičnoj težini (flotacija).

Na temelju tih principima zasnivaju se sljedeće tehnološke operacije: prosijavanje, rešetanje, provjetravanje ili aspiracija, sortiranje, propuštanje preko magneta, po potrebi pranje, četkanje i flotacija. Prosijavanje i rešetanje sjemena provodi se pomoću sita i rešeta koja su

standardizirana i odabiru se prema veličini i obliku sjemena. Kod prosijavanja kroz sito prolazi sjeme, a grube nečistoće zaostaju na situ, dok kod rešetanja kroz rešeto prolaze finije čestice nečistoća, a sjeme zaostaje (Dimić, 2005.).

Nakon žetve sjeme uvijek ima više vode, pa ga treba sušiti na manje od 8% vode, da bi se moglo duže čuvati bez štetnih posljedica. Sjeme koje ima udio vode ispod njegove kritične vlažnosti, što je karakteristično za svaku uljaricu, može se uskladištiti bez opasnosti kvarenja. Da bi se to postiglo proces sušenja se može provoditi prirodnim putem (provjetravanjem) ili pri povišenim temperaturama, što je puno brže.

Tri su načina sušenja obzirom na dovod i predaju topline materijalu koji se suši:

- sušenje konvekcijom – materijal se zagrijava toplim zrakom ili sagorjelim plinovima;
- sušenje zračenjem – primjenom infracrvenih zraka;
- sušenje kontaktom (kondukcijom) – materijal je u neposrednom dodiru s toplim površinama.

Nakon sušenja sirovina je spremna na **skladištenje**. Skladišnu prostoriju je potrebno očistiti, dezinficirati i osušiti. U skladištima je potrebno osigurati dovoljan protok zraka.

Skladišta za uljarske sirovine mogu biti privremena i trajna, a trajna mogu biti: podna i silosi. Podna skladišta koriste se za sve vrste sjemenki u rasutom stanju ili u vrećama.

Prednost podnih skladišta je u tome što se sjeme može spremati u vrlo tankim slojevima, vlažno i nezrelo. Silos je naziv za žitne jame. Prednost silosa je što zauzimaju malu površinu jer su građeni u visinu, a posluživanje je mehanizirano u tolikoj mjeri da se protok sjemena, punjenje i pražnjenje upravlja s jedne komadne ploče. Kontrola stanja sjemenja u silosu provodi se mjerenjem temperature na pojedinim visinama u ćeliji.

Ljuska sjemenki izgrađena je od celuloznih i hemiceluloznih tvari. Ljuštenjem sjemenki jezgra koja je bogata uljem postaje pristupačnija i lakše se prerađuje. Sjemenke koje idu na prešanje ljušte se zbog poboljšanja kvalitete ulja, iskorištenja i povećanja kapaciteta preše te poboljšanja kvalitete pogače. Pomoću ljuštilica mehaničkim putem se ljuštenjem odstranjuje ljuska. Potrebno je izabrati odgovarajuću konstrukciju ljuštilica s obzirom na veličinu i oblik sjemenke, te karakteristike ljuske. Sortiranjem sirovine po veličini prije ljuštenja može se znatno povećati efikasnost procesa uklanjanja ljuske. Mehaničko ljuštenje obuhvaća dvije

tehnološke operacije: razbijanje ljuske i oslobađanje jezgre, te odvajanje ljuske od jezgre. Udaranjem sjemenke o čvrstu podlogu (mlinski kamen) puca ljuska i odvaja se od jezgre. Drugi princip odvajanje ljuske od jezgre se provodi upotrebom sita, struje zraka ili upotrebom električnog polja (Dimić, 2005.).

Stanice biljnog tkiva se tijekom 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. Mljevenjem sirovina povećava se ukupna površina kako bi se lakše izdvojilo ulje. Potrebno je mljeti do optimalne veličine čestica. Najčešće se upotrebljavaju mlinovi na valjke. Valjci se nazubljuju time se povećava trenje, a material lakše usitnjava (Rac, 1964.).

2.6.2. Proizvodnja sirovog ulja

Prešanje sjemenki uljarica provodi se mehaničkom ekstrakcijom, primjenom tlaka i dolazi do izdvajanja ulja. Nakon prešanja zaostaje i čvrsti dio, odnosno pogača sa sadržajem ulja 6 - 8%. Dobiveno ulje naziva se sirovo ulje koje zadržava svoja prirodna svojstva, a miris i okus ostaju karakteristični za sirovinu iz koje je ulje proizvedeno. Tehnološki proces prešanja uljarica provodi se na hidrauličnim i kontinuiranim pužnim prešama (Dimić, 2000.).

Kontinuirane pužne preše se danas najčešće upotrebljavaju. Pužnica je glavni element preše, smještena na glavnoj osovini. Ona gura sjemenke iz većeg u manji zatvoreni prostor, dolazi do sabijanja materijala čime se smanjuje volumen, a raste tlak i dolazi do cijeđenja ulja. Ostali elementi preše su kućište preše, uređaj za punjenje i doziranje materijala u prešu te uređaj za reguliranje debljine izleta pogače. Preko različite debljine pogače regulira se radni tlak u preši, a regulira se odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa preše (Rac, 1964.).

Temperatura sirovog ulja kod hladno prešanih ulja ne bi smjela biti iznad 50° C. Kretanjem materijala kroz prešu dolazi do trenja unutar samog materijala te između materijala i preše što može povisiti temperaturu materijala. Da bi se izbjegla visoka temperature sirovog ulja prešanje se provodi na nižem tlaku, pri čemu dobijemo manji prinos ulja jer zaostaje dio ulja u pogači (Bockisch, 1998.).

2.6.3. Čišćenje sirovog ulja

Čišćenje sirovog ulja radi se bez obzira da li se ide na proces rafinacije ili ne.

Čišćenje se provodi radi:

- odvajanja mehaničkih nečistoća;
- odvajanja vode i
- odvajanja sluznih tvari (lecitin).

Mehaničke netopljive nečistoće u sirovom ulju mogu biti sitniji ili krupniji dijelovi sjemena (jezgra, ljuska) koji su s uljem prošli kroz sita na prešama. Iz sirovog ulja se mogu izdvojiti primjenom taloženja (sedimentacijom), filtracijom i centrifugalnim separatorom.

Taloženje ili sedimentacija je najjednostavniji način izdvajanja mehaničkih nečistoća. Sirovo ulje se stavlja u rezervoare, a na dnu posude talože se nečistoće čija je specifična masa veća od ulja. Čestice nečistoća se talože prirodnim putem, ali je brzina taloženja vrlo mala zbog utjecaja viskoziteta ulja i male razlike u specifičnoj masi između čestica i ulja.

Kako bi se taj proces ubrzao koriste se rezervoari s postavljenim slavinama na raznim visinama za ispuštanje gornjih slojeva ulja koji su se već izbistrili (Dimić, 2005.).

Filtracijom se sirovo prešano ulje propušta kroz filter na kojem zaostaju mehaničke nečistoće. Kao filter mogu se koristiti filtracijske tkanine od pamuka, lana i drugih materijala. Brzina filtracije ovisi o veličini pora filtera, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filteru. Postoje razni uređaji na kojima se filtrira sirovo ulje: vibracijska sita, filter preše, filtracijske centrifuge ili najefikasniji centrifugalni separator. Vibracijska sita i filtracijske centrifuge upotrebljavamo za grubo filtriranje, a filter preše i centrifugalne separatore za finije filtriranje (Rac, 1964.).

2.7. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE ULJA

Nakon proizvodnje, 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. Od tih materijala proizvode se ambalažni oblici: staklene boce, boce od polimernih materijala (najčešće PET) i ambalaža tipa Tetra brik (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.).

Hladno prešana ulja potrebno je puniti u tamnu staklenu ambalažu pri nižoj temperaturi oko 10 °C i u manjim količinama do pola litre da se prije potroše. Ulja koja sadrže veće količine alfa-linolenske kiseline potrebno ih je skladištiti u hladnjaku na temperaturi do 4 °C (Merljak, 2014.).

2.8. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Vrste kvarenja ulja i masti dijele se u dvije grupe:

- Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja;
- Kemijski procesi.

Hidrolitička enzimska razgradnja nastaje djelovanjem enzima lipaze tijekom skladištenja uljarica. Lipolitički enzimi uz prisustvo vode i temperature uzrokuju hidrolizu triglicerida uz oslobađanje masnih kiselina (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.). Povećanjem udjela slobodnih masnih kiselina raste i kiselost ulja te nastaju mono- i digliceridi te glicerol, a stupanj nastalih promjena pratimo određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina (SMK).

Betaketooksidacija je razgradnja kratolančanih masnih kiselina pomoću pljesni *Aspergillus*, *Penicilinum* i bakterija iz roda *Bacillus*. Ti mikroorganizmi djeluju na zasićene masne kiseline i pri tome nastaju betaketokiseline, a sekundarni produkti su metilketoni.

Sporedno nastaju pigmenti koji obojaju ulje u crveno, zeleno ili modro. Taj proces se sprječava dodatkom određenih aditiva te stvaranjem nepovoljnih uvjeta sterilizacijom, pasterizacijom i snižavanjem pH-vrijednosti (Merljak, 2014.).

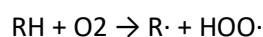
Kemijski procesi najviše utječu na kvarenje ulja i masti, a dijele se na:

-
- a) Autooksidaciju;
 - b) Termooksidaciju;
 - c) Fotooksidaciju;
 - d) Reverziju.

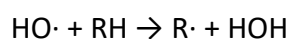
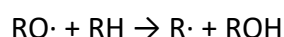
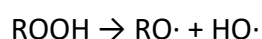
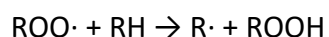
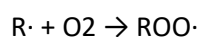
Do autooksidacije ulja dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Svjetlost, povišena temperatura i tragovi metala su čimbenici koji ubrzavaju proces autooksidacije, a usporavamo ga dodatkom antioksidanasa. Reakcijom nezasićenih masnih kiselina s kisikom iz zraka nastaju slobodni radikali, odnosno primarni produkti oksidacije.

Njihovom lančanom reakcijom proces autooksidacije se odvija kroz tri faze: inicijaciju, propagaciju i terminaciju (Oštrić- Matijašević i Turkulov, 1980.).

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



- Propagacija- nastali slobodni radikali 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. 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 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:



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



Do termoksidacijskih 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.). Temperatura i vrijeme trajanja zagrijavanja te vrsta ulja utječu na odvijanje termoksidacije. Najosjetljivija ulja na termoksidacijske promjene su ona s velikim udjelom linolne kiseline, kao što je ulje šafranike. 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.

Fotooksidacija nastaje zbog utjecaja direktnog svjetla na neki prooksidans u ulju, 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 (Tyagi i sur., 1996.).

2.9. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Na oksidacijsku stabilnost ulja utječe kemijski sastav biljnih ulja, uvjeti prerade i čuvanja, te sama ambalaža.

Za stabilnost biljnih ulja koriste se različiti prirodni i sintetski antioksidansi. Antioksidansi su reducirajuće tvari koje sprečavaju oksidacijsko kvarenje ulja i produžuju mu vijek trajanja. Antioksidanski vežu slobodne radikale i na taj način se povećava oksidacijska stabilnost ulja. Koliko dugo će antioksidans djelovati prvenstveno ovisi o vrsti antioksidansa, njegovoj koncentraciji u ulju, te uvjetima čuvanja ulja (Moslavac, 2018.).

U **prirodne antioksidanse** spadaju: tokoferoli, flavonoidi, fenolne kiseline, karotenoidi, a u novije vrijeme biljni ekstrakti zelenog čaja, ružmarina, kadulje, ekstrakt maslinovog lista i dr.

Najznačajniji prirodni antioksidansi su tokoferoli, a njihova količina u ulju varira od 0,03-0,1%. S obzirom na položaj metil radikala u prstenu tokoferola, razlikuje se: α - tokoferol, β -tokoferol, γ - tokoferol i δ -tokoferol (Petrik, 2009.).

Jedan od često korištenih prirodnih antioksidansa je i ekstrakt lavande. Lavanda je biljka s vrlo jakim antioksidacijskim djelovanjem. Glavni sastojci ekstrakta lavande su esteri i kiseline. Od kiselina najzastupljenije su octena, maslačna, kapronska, valerijanska i ursolic. Osim toga sadrži i esencijalne komponente kao što je bergamot, ninanal, borneol, nerol, kamfor, geraniol, lavandiol i dr. (web 4).

Najčešći **sintetski antioksidansi** koje se upotrebljavaju prilikom proizvodnje i prerade ulja i masti su: propil galat (PG), oktil galat, dodecil galat, butilhidroksitoluen (BHT), butilhidroksianisol (BHA), α -tokoferol, mješavina tokoferola.

Sinergisti su tvari koje nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodane uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje. Najčešće korišteni sinergisti su: limunska, askorbinska i octena kiselina, askorbil palmitat i lecitin.

Tri načina djelovanja sinergista:

- Vežu ione metala te sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje;
- daju atom vodika antioksidansu, regeneriraju ga i produžuju njegovo vrijeme trajanja;
- sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida na način da se synergist veže sa radikalom antioksidansa i tako zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Koprinjak, 2006.).

Prooksidansi su tvari koje su namjerno ili slučajno prisutne u uljima, a ubrzavaju njegovo kvarenje. Najvažniji prooksidansi su: temperatura, svjetlost, tragovi metala i neki pigmenti. Povišena temperatura ubrzava djelovanje kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline i time znatno ubrzava autooksidaciju ulja (Moslavac, 2018.).

Skladištenjem na nižim temperaturama, nižim od -20°C proces autooksidacije se usporava. Svjetlost djeluje prooksidacijski jer ubrzava oksidaciju ulja stoga je važno ulje skladištiti i čuvati u odgovarajućoj tamnoj ambalaži.

Također pigmenti koji su prisutni u ulju klorofil i hem spojevi imaju prooksidacijsko djelovanje. Klorofil djeluje prooksidacijski samo uz prisutnost svjetlosti, dok su hem-spojevi prostetička

grupa koja se sastoji od atoma željeza smještenog u centru velikog heterocikličnog organskog prstena porfirina. Metalni ioni djeluju kao prooksidansi samo kad su prisutni hidroperoksidi jer djelovanjem metala na hidroperoksidi dolazi do oksidacije iona metala, te nastaju slobodni radikali (Topallar i sur., 1997.). Kvarjenje biljnih ulja uzrokovano procesom oksidacije predstavlja najčešći tip kvarenja ulja.

Tablica 8 Testovi za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja i masti

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMETRI
Oven test (Schaal oven)	Peroksidi, senzorska svojstva
AOM test ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Niže molekularne kiseline, provodljivost
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske karakteristike

Schaal Oven test je jedna od najstarijih metoda za određivanje održivosti biljnih ulja. Provodi se na način da se uzorci ulja zagrijavaju određeno vrijeme u termostatu ili sušioniku na 60 ili 63°C. Nakon tog prati se porast peroksidnog broja u određenim vremenskim razmacima (24h), te eventualne senzorske promjene.

Rezultati Schaal Oven testa izražavaju se kao:

- peroksidni broj nakon određenog vremena držanja uzorka pri 63°C;
- vrijeme (u danima) za koje se pojavi užeglost i utvrdi senzorskim ispitivanjima;
- broj dana za koji se postiže unaprijed utvrđeni peroksidni broj. Važno je naglasiti da jedan dan Schaal Oven testa odgovara održivosti ulja 6-12 dana pri sobnoj temperaturi (Dimić i Turkulov, 2000.).

Rancimat test je najefikasniji test za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja. Provodi se u Rancimat uređaju gdje dolazi do ubrzane oksidacije ulja pri povišenoj temperature (100, 110, 120°C) uz konstantan dovod zraka. Hlapljivi spojevi koji nastaju oksidacijom ulja uvode se u deioniziranu vodu te određuju konduktometrijski sa automatskim registriranjem vodljivosti u

funkciji vremena. Mjerenjem porasta vodljivosti može se istovremeno pratiti i oksidacija ulja. Indukcijski period (u satima) se označava kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka, što je vrijeme indukcije dulje, ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986.).

Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method) bazira se na zagrijavanju uzoraka ulja uz pomoć struje zraka u Swift aparatu. U određenim vremenskim razmacima uzorci ulja se uzimaju i određuje se peroksidni broj. Održivost ulja se najčešće određuje do peroksidnog broja 5 mmol O₂/kg. Kvalitetna ulja koja su dobre održivosti moraju imati peroksidni broj manji od 5 mmol O₂/kg (Rade i sur., 2001.).

2.10. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA

Na temelju dobivenih rezultata o stupnju oksidacije ulja može se odrediti period tijekom kojeg je moguće skladištiti ulje bez znatnijih promjena na kvaliteti.

Postoji niz metoda koje se koriste za određivanje stupnja oksidacije, ali niti jedna od njih nije dovoljno precizna da bi se mogla koristiti samostalno. Iz tog razloga se koristi više metoda kako bi se odredili primarni i sekundarni produkti oksidacije ulja i masti.

Najčešće korištene metode su:

1. senzorska analiza,
2. kemijske i
3. fizikalne.

Senzorske metode se temelje na određivanju boje, okusa i mirisa ulja. Tijekom oksidacije ulja dolazi do razvoja nepoželjnog okusa, mirisa i promjene boje ulja.

Od **kemijskih metoda** najvažnije su određivanje peroksidnog broja (Pbr), Anisidinskog (Abr) i Totox broja.

Peroksidni broj se određuje mjerenjem i predstavlja primarni produkt oksidacije ulja (Dimić, 2005.). Najčešće se primjenjuju jodometrijske metode Lea i Wheeler-a, a baziraju se na titracijskom određivanju joda, kojeg peroksidi oslobađaju iz kalij-jodida. Isto tako za određivanje Pbr, koristi se i kolorimetrijska metoda koja se zasniva na oksidaciji Fe (II) soli u

Fe (III) soli te mjerenju intenziteta nastale boje (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.). Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), maksimalno dopuštena vrijednost Pbr za hladno prešana i nerafinirana ulja je 7 mmol O₂/kg, dok je za biljna rafinirana ulja 5 mmol O₂/kg.

Razgradnjom primarnih produkata oksidacije hidroperoksida, nastaju organski spojevi sa karbonilnom skupinom (aldehidi i ketoni).

Anisidinskim brojem (Abr) se određuje udio sekundarnih produkata oksidacije (Dimić i Turkulov, 2000.). Određivanje Abr temelji se na reakciji viših nezasićenih aldehida (2,4-dienal i 2-enal) sa p-anisidinom u kiselom mediju uz nastanak Schiff-ove baze. Što je manja vrijednost Abr, ulje ima bolju održivost. Ulja dobre kvalitete trebala bi imati vrijednost Abr manju od 10 (Dimić i Turkulov, 2000.; Rade i sur., 2001.).

Totox broj (TB) predstavlja ukupnu oksidacijsku vrijednost biljnih ulja a određuje se sumom peroksidnog i anisidinskog broja, a izračunava se prema formuli: $TB = 2 Pbr + Abr$

Od **fizikalnih metoda** najznačajnija je metoda specifične apsorbancije. Metodom specifične apsorbancije određuje se stupanj oksidacije mjerenjem apsorbancijskog maksimuma na valnim duljinama koje iznose 232 nm i 270 nm. Određivanjem oksidacijskog maksimuma na valnoj duljini 232 nm dobiju se podaci vezani za sadržaj hidroperoksida, konjugiranih diena, primarnih produkata oksidacije. S druge strane, na 270 nm dobije se uvid u sadržaj konjugiranih triena, sekundarnih produkata oksidacije nastalih iz hidroperoksida (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Ukoliko ulje ima visoke vrijednosti apsorbancije tada je znatno oksidiralo (Dimić, 2005.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenke šafranike (veličina nastavka za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora) na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja. Na proizvedenom hladno prešanom ulju šafranike ispitat će se utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa ekstrakta kadulje i ekstrakta maslinove komine na promjenu oksidacijske stabilnosti.

Ekstrakt kadulje proizveden je ekstrakcijom primjenom vode i etanola kao otapala te kao i ekstrakt maslinove komine korišten u istraživanju u udjelu 0,1%, 0,2% i 0,3%.

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja s i bez dodanog antioksidansa provedeno je Schaal Oven testom pri 63°C.

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Materijali

Sjemenke šafranike *Carthamus tinctorius* L. korištene za proizvodnju hladno prešanog ulja u ovom istraživanju porijeklom su s obiteljskog poljoprivrednog gospodarstva (OPG) Zvonka Vučemilovića.

U ovom radu je ispitan utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa ekstrakta kadulje i ekstrakta maslinove komine na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja šafranike. Osušeni listovi biljke kadulje (*Salvia officinalis* L.) usitnjeni su na laboratorijskom mlinu. Prema Europskoj farmakopeji 10 g usitnjenog uzorka kadulje se natopi u 100 mL odabranog otapala odnosno u omjeru 1:10. Za pripremu uzoraka korištena su sljedeća otapala: voda, 65%-tni i 96%-tni alkohol etanol. Tinktura je pripremljena na dva načina: klasičnim (maceracija) i primjenom ultrazvuka u ultrazvučnoj kupelji. Ekstrakti pripremljeni klasičnim načinom čuvani su pri sobnoj temperaturi u tamnom prostoru tijekom 24 i 96 sata uz miješanje svaki dan. Primjenom ultrazvuka frekvencije 37 Hz dobiven je ekstrakt kadulje na 30°C tijekom 60 minuta. Ekstrakti kadulje su profiltrirani radi uklanjanja grubih nečistoća te koncentrirani na rotacionom

vakuum uparivaču pri 35°C do konačnih 10 mL ekstrakta. Ekstrakti su skladišteni u tamnom prostoru pri sobnoj temperaturi.

Ekstrakt komine masline je suhi ekstrakt u praškastom obliku, dobiven iz komine masline. Ekstrakt komine masline smo koristili u odgovarajućoj koncentraciji 0,2% i 0,3%.



Slika 4 Ultrazvučna kupelj



Slika 5 Rotacioni vakum uparivač



Slika 6 Pripremljeni ekstrakti kadulje

3.2.2. Metode rada

Proizvodnja ulja pomoću kontinuirane pužne preše

Prije samog postupka prešanja analitički je određen udio ulja u sjemenkama (38,86%) i udio vlage (7,41%). Proizvodnja hladno prešanog ulja provela se korištenjem kontinuirane pužne preše tvrtke „ElektroMotor Šimon“, iz Srbije. Kapacitet preše je 20-25 kg/h sirovine sa snagom elektromotora 1,5 kW.



Slika 7 Proizvodnja sirovog ulja i izlaz pogače na kontinuiranoj pužnoj preši

Tijekom prešanja sjemenki šafranike provedeno je 8 uzastopnih pokusa pri različitim procesnim parametrima, a to su: različite veličine otvora glave preše za izlaz pogače (8, 10 i 12 mm), zatim temperature zagrijavanja izlaznog dijela glave preše (90, 100 i 110 °C) te različite brzine pužnice pomoću frekvencije elektromotora (20, 25 i 30 Hz). Masa sirovine pojedinog uzorka pri prešanju bila je 1 kg. Sjemenke šafranike prethodno izvagane su se konstantno dodavale kako bi se spriječio prazan hod preše i začepljenje glave preše. Nakon prešanja dobiveno je sirovo ulje šafranike i pogača kao nusprodukt prešanja.



Slika 8 Sirovo ulje šafranike u staklenkama i pogače

Dobiveno sirovo ulje tijekom prešanja je sakupljeno u menzuru pomoću koje je očitana volumen ulja i izmjerena temperatura (Slika 9). Sirovo ulje je nakon toga preneseno u staklenke, gdje se taložilo prirodnim putem u trajanju od 20 dana u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi.



Slika 9 Mjerenje volumena i temperature sirovog ulja

Nakon taloženja, ulje je podvrgnuto vakuum filtraciji preko Büchner-ovog lijevka da bi se uklonile netopljivih nečistoća iz ulja (Slika 10). Nakon završene vakuum filtracije očitana je volume filanlnog ulja. Takvo ulje iz kojeg su se uklonile netopljive nečistoće predstavlja finalni proizvod hladno prešano ulje šafranike.



Slika 10 Vakum filtracija sirovog ulja preko Büchner-ovog lijevka

1. Određivanje parametara kvalitete sjemenke šafranike:

Određivanje udjela ulja u sjemenu šafranike

Za određivanje ulja u sjemenkama šafranike kao i u pogači, koristi se standardna metoda ekstrakcije pomoću organskog otapala po Soxhlet-u. Kao organsko otapalo se koristi petroleter. Aparatura za ekstrakciju sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. U tuljak za ekstrakciju je odvagano 5 g usitnjenog uzorka. Tuljak zatvoren s vatom stavljen je u ekstraktor koji je spojen s hladilom i tikvicom (prethodno osušena na temperature 100 °C i ohlađena u eksikatoru 30 minuta). U ekstraktor je dodano 150 mL petroletera i provedeno zagrijavanje na vodenoj kupelji. Prilikom zagrijavanja pare otapala se hlade i sljevaju u ekstraktor i otapalo dolazi u dodir s uzorkom pri čemu se ekstrahira ulje. Na završetku ekstrakcije otapalo je predestilirano, a zaostalo ulje u tikvici se suši, hladi te važe.

Izračunavanje:

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

a – masa tikvice s uljem (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa uzorka koji se ispituje (g).



Slika 11 Laboratorijski mlin i samljevene pogače šafranike



Slika 12 Ekstrakcija po Soxhlet-u

Na temelju udjela ulja u sirovini i pogači može se izračunati prinos prešanog ulja, odnosno stupanj djelovanja prešanja (Dimić i Turkulov, 2000.). 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 (%).

Formula za izračunavanje stupnja djelovanja prešanja (P) je:

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

U-količina prešanog ulja (%);

U₀-udio ulja u sirovini (%).

Određivanje vlage u sjemenu šafranike i pogačama nakon prešanja šafranike

Standardnom metodom (ISO 665:1991) se određuje udio vode u sjemenu šafranike i pogačama zaostalim nakon prešanja. U osušenu, izvaganu posudicu je odvagano 5 g prethodno usitjenog uzorka. Posudica je s podignutim poklopcem stavljena u sušionik na 103 °C. Nakon 2 sata sušenja u sušioniku zatvorena je posudica poklopcem i prebačena u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Nakon hlađenja posudica je izvagana. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je dok nije postignuta konstantna masa.

Izračun:

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

m₀– masa prazne posudice (g);

m₁ – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g);

m₂ – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).



Slika 13 Eksikator s posudicama s uzorkom

2. Određivanje parametara kvalitete hladno prešanog ulja šafranike

Parametri kvalitete ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage te udio netopljivih nečistoća) te jodni broj, saponifikacijski i anisidinski broj određeni su primjenom standardnih metoda.

Određivanje peroksidnog broja (Pbr) po Wheeleru

Metoda određivanja zasniva se na sposobnosti peroksida da oslobode jod iz otopine kalij jodida koji se određuje titracijom s otopinom natrij tiosulfata.

U Erlenmeyerovu tikvicu je izvagano oko 1 g ulja te dodano 10 mL smjese otopine ledene octane kiseline i kloroforma (3:2). Nakon mješanja uzorka dodano je 0,2 mL svježe pripremljenog KI (14 g KI otopjenog u 10 ml prokuhane i ohlađene vode). Uzorku mješanom jednu minute dodano je 20 mL prethodno prokuhane i ohlađene destilirane vode. Nakon toga dodano je 0,5 mL škroba kao indikatora te provedena titracija sa 0,01 M natrijevim tiosulfatom ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Završetkom titracije dolazi do promjene boje otopine (Slika 14.).

Izračun:

$$\text{Pbr (mmol O}_2\text{/kg)} = (V_1 - V_0) * 5 / m$$

V_1 – volumen 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju uzorka ulja (mL);

V_0 – volumen 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju slijepe probe (mL);

m – masa uzorka (g).



Slika 14 Titracija s $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Primjenom standardne metode (HRN EN ISO 660:1996) određene su slobodne masne kiseline u uzorku ulja šafranike, titracijom ulja s 0,1 M otopinom NaOH.

U Erlenmeyerovu tikvicu je odvagano 5 g uzorka ulja i dodano 50 mL neutralne smjese etera i etanola (1:1), smjesa se promućkala i dodalo nekoliko kapi indikatora fenolftaleina (1% otopina fenolftaleina u 96% etanolu). Provedena je titracija s 0,1 M otopinom NaOH do promjene boje (Slika 15.).

Rezultat se prikazuje u % SMK izražen kao oleinska kiselina.

Izračun:

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

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

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

M – molekularna masa oleinske kiseline (282 g/L);

m – masa uzorka ulja (g).



Slika 15 Titracija s NaOH

Određivanje vlage u ulju

Ukoliko je prisutna veća količina vlage u ulju može doći do hidrolitičkih promjene što dovodi do porasta kiselosti ulja, odnosno povećava se udio SMK, a time se smanjuje kvaliteta ulja.

Metoda se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri točno određenim uvjetima.

U prethodno osušenu, ohlađenu i izvaganu staklenu posudicu s poklopcem izvaže se 5-10 g uzoraka ulja te se stavi u sušionik na sušenje pri 103°C tijekom 2 sata. Tijekom sušenja u sušioniku poklopac je podignut, a nakon sušenja posudica se zatvori i prebaci u eksikator na hlađenje do sobne temperature i važe se na analitičkoj vagi. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je nekoliko puta do pojave konstantne mase (Slika 16.).

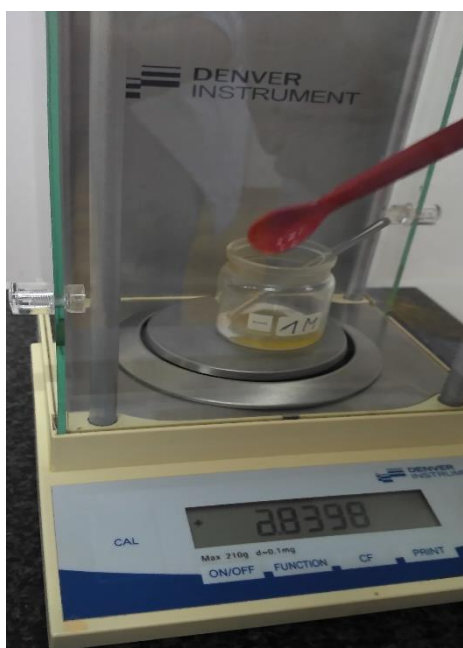
Izračun:

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

m_0 - masa staklene posudice (g);

m_1 -masa staklene posudice i uzorka prije sušenja (g);

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



Slika 16 Priprema uzorka za određivanje vlage

Prema pravilniku (NN 41/2012) rafinirana ulja mogu maksimalno sadržavati 0,2% vode i tvari hlapljivih na 105 °C, dok hladno prešana ulja i nerafinirana ulja maksimalno 0,4%.

Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci (djelovi biljke uljarica).

U Erlenmyerovu tikvicu s brušenim grlom izvagano je 20 g uzorka te mu je dodano 100 mL n-heksana. Nakon toga uzorak je ostavljen stajati 30 minuta. Sadžaj se iz Erlenmeyerove tikvice filtrirao pomoću vakum filtracije primjenom prethodno osušenog lijevka sa sinteriranim dnom (Slika 17.) te paralelno ispirao više puta s manjom količinom n-heksana (maksimalni trošak otapala je 200 mL).

Stakleni lijevak, na kojem je zaostao netopljivi talog, je potom osušen u sušioniku na temperaturi 103 °C te ohlađen i izvagan. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je nekoliko puta do pojave konstantne mase (Slika 17.).

Izračun:

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

m_0 -masa uzorka (g);

m_1 -masa osušenog filter-lijevka (g);

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



Slika 17 Vakum filtracija s primjenom staklenog lijevka sa sinteriranim dnom

Količina netopljivih nečistoća, kao uvjet dobre kvalitete ulja, limitirana je kod jestivih nerafiniranih i hladno prešanih ulja određenim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.

Udio netopljivih nečistoća prema pravilniku (NN 41/2012) za rafinirana ulje je 0%, dok za hladno prešana i nerafinirana maksimalna vrijednost je 0,1%.

Određivanje jodnog broja po Hanašu

Jodni broj je važna karakteristika ulja jer pokazuje njegovu nezasićenost, tj. prisustvo nezasićenih veza masnih kiselina u molekuli triglicerida.

Jodni broj predstavlja količinu joda u gramima koji se veže na 100 g ulja (g/ 100g).

Jod se veže na dvostruke veze masne kiseline te iz njegove vrijednosti dobivamo uvid o stupnju nezasićenosti ulja.

U Erlenmyerovu tikvicu je odvagano oko 0,2 g ulja, dodano 10 mL kloroforma i 25 mL otopine jodnog monobromida te je promućkana otopina. Nakon mućkanja tikvica je zatvorena staklenim čepom i ostavljena stajati u tamnoj prostoriji 30 minuta. Zatim se dodalo 15 mL KI (10% otopina) i oko 150 mL prethodno prokuhane i ohlađene destilirane vode te provedla titracija s 0,1 M otopinom natrij tiosulfata do pojave svijetlo žute boje.

Poslje toga se dodalo 1-2 mL otopine škroba (1% otopina) i nastavilo titrirati do pojave plave boje otopine što predstavlja završetak titracije. Istim postupkom se provede i slijepa proba ali bez uzorka ulja.

Izračun:

$$\text{Jodni broj} = (a-b) \cdot 0.01269 / c \cdot 100 \text{ (g / 100 g)}$$

a-utrošak mL 0.1 M otopine natrij tiosulfata za titraciju slijepa probe;

b-utrošak mL 0.1 M otopine natrij tiosulfata za titraciju uzorka;

c-masa ispitivanog uzorka.

Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti.

Njegova vrijednost ovisi o molekulskoj masi masnih kiselina koje ulaze u sastav ulja. Ukoliko je molekulska masa veća vrijednost saponifikacijskog broja je manja. Na vrijednost saponifikacijskog broja utječe sadržaj neosapunjivih materijala i dodatak stranih primjesa u ulje.

Saponifikacija ulja se vrši pomoću alkoholne otopine KOH u dvije faze. U alkalno- alkoholnoj sredini masne kiseline prelaze u odgovarajuće etilestere. Ti novonastali esteri se lako saponificiraju dajući sapune.

U Erlenmajer od Pyrex stakla izmjereno je oko 2 g ulja i dodano 25 mL 0,5 M otopine KOH (u 96% etanolu). U tikvicu je dodano nekoliko staklenih kuglica te provedeno zagrijavanje pola sata uz mućkanje dok smjesa nije postala sasvim bistra (Slika 18.).

Nakon toga se još u vruću otopinu dodalo nekoliko kapi 1 % fenolftaleina i provela titracija s 0,5 M otopinom HCl (37 % HCl u 1 L destilirane vode) do nestanka crvene boje. Istim postupkom je napravljena i slijepa proba samo bez uzorka.

Izračun:

$$\text{Saponifikacijski broj} = (A-B) \cdot 28.1 / O_k$$

A- mL 0,5 M otopine HCl utrošenih za slijepu probu;

B- mL 0,5 M otopine HCl utrošenih za glavnu probu;

O_k- odmjerena količina uzorka (g);

1 mL 0.5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH.



Slika 18 Zagrijavanje uzorka

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Priprema uzoraka s antioksidansima za ispitivanje oksidacijske stabilnosti

U čaše od 100 mL izvagani su pojedinačni antioksidansi te je dodano 50 g hladno prešanog ulja šafranike. Korišteni antioksidanski prikazani su u tablici (Tablica 9). Smjesa je homogenizirana staklenim štapićem. Uzorci su zagrijavani, uz stalno mješanje staklenim štapićem, kod temperature od 70 do 80 °C. Kad se je postigla željena temperatura ulja od 80 °C održavana je 30 minuta. Nakon toga uzorci su ohlađeni na sobnu temperaturu te stavljeni u ventilacijski sušionik s konstantnom temperaturom 63 °C. Time počinje proces ispitivanja oksidacijske stabilnosti ulja šafranike.



Slika 19 Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja



Slika 20 Ventilacijski sušionik s konstantnom temperaturom 63 °C

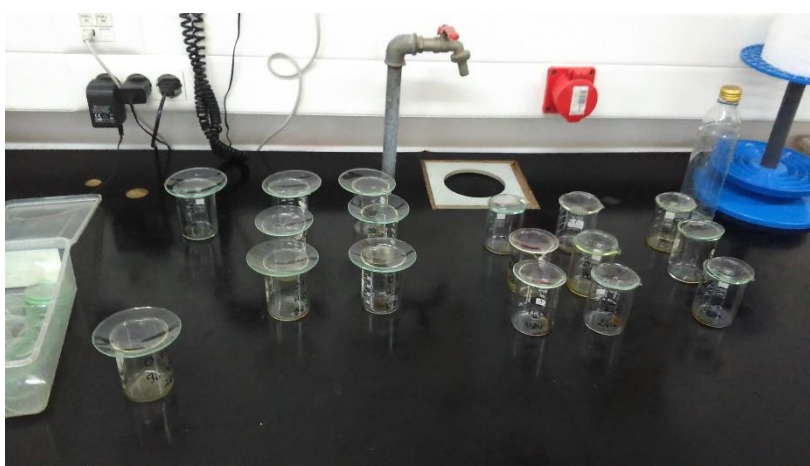
Tablica 9 Prikaz dodanih antioksidanasa u ulje te njihove koncentracije

Uzorci	Koncentracija antioksidanasa (%)		
Hladno prešano ulje šafranike			
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, 65% etanol, 24h	0,1	0,2	0,3
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, 96% etanol, 24h	0,1	0,2	0,3
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, voda, 24h	0,1	0,2	0,3
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, 65% etanol, 96h	0,1	0,2	0,3
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, 96% etanol, 96h	0,1	0,2	0,3
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, voda, 96h	0,1	0,2	0,3
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, 96% etanol, ultrazvuk	0,1	0,2	0,3
Ulje + Tinktura kadulje 1:10, voda, ultrazvuk	0,1	0,2	0,3
Ulje + β CD-NE	0,1		
Ulje + β CD-NE		0,2	
Ulje + β CD-NE			0,3

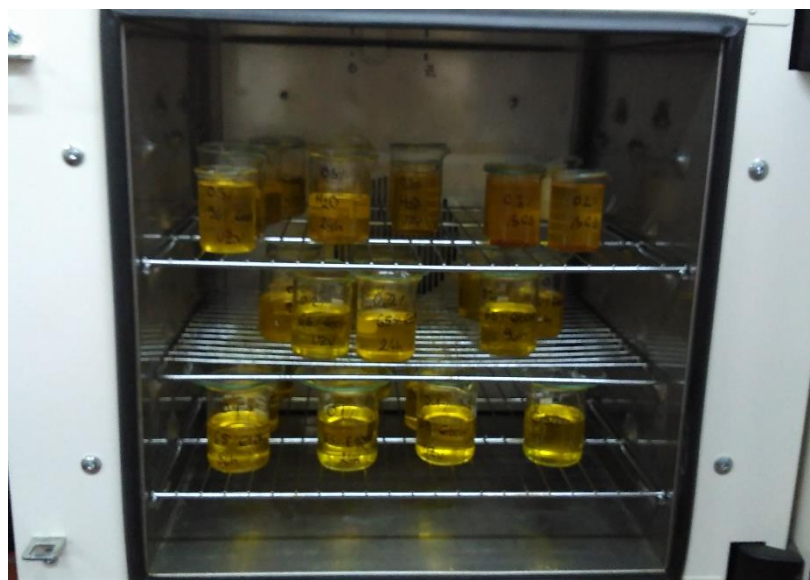
Schaal Oven test

Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja šafranke ispitana je Oven testom. Postupak ovog testa je zagrijavanje određene količine uzorka sa i bez dodatka antioksidansa u sušioniku pri konstantnoj temperaturi 63 °C. Praćene su vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) svih uzoraka tijekom 4 dana. Da bi se odredio peroksidni broj za svaki uzorak s odgovarajućom koncentracijom antioksidansa provedene su dvije paralele. Svaki dan se u čaše vagalo po 1 g uzorka i određivao Pbr, a na kraju mjerenja uzorci ulja su vraćeni u sušionik na 63 °C.

Rezultati Schaal Oven testa prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja (mmol O₂/kg).



Slika 21 Izvagani uzorci ulja (oko 1 g) spremni za odeđivanje Pbr



Slika 22 Uzorci ulja s antioksidansima termostirani na 63 °C u sušioniku

4. REZULTATI

4.1 PARAMETRI KVALITETE SJEMENA ŠAFRANIKE

Tablica 10 Rezultati ispitivanja parametara kvalitete sjemena šafranike

Ulje (%)	38,86 %
Voda (%)	7,41 %

4.2 UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

Tablica 11 Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja šafranike. Masa uzorka sjemenke šafranike je 1 kg.

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	V Sirovog ulja (mL)	T Sirovog ulja (mL)	V Finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)	
12	80	25	280	43	220	678,40	10,26	7,92	73,96
10	80	25	310	47	265	712,80	9,80	7,84	74,78
8	80	25	320	50	275	682,54	9,58	7,53	75,35

Finalno ulje – hladno prešano ulje dobiveno nakon taloženja i vakum filtracije sirovog ulja

N – veličina otvora glave preše, definira promjer pogače (mm); F – frekventni regulator elektomotora, regulira brzinu pužnice preše (Hz); T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C).

Tablica 12 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje ulja tijekom prešanja

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	V Sirovog ulja (mL)	T Sirovog ulja (mL)	V Finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)	
8	80	20	320	46	250	707,91	10,36	7,51	76,52
8	80	25	320	50	275	682,54	9,58	7,53	75,35
8	80	30	330	48	250	705,50	10,62	7,53	72,74

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

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

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

Tablica 13 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	V Sirovog ulja (mL)	T Sirovog ulja (mL)	V Finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)	
8	80	30	330	48	250	705,50	10,62	7,53	72,74
8	90	30	355	52	255	705,65	10,30	7,45	73,49
8	100	30	340	57	248	714,60	10,52	7,24	72,77
8	110	30	330	55	230	696,50	10,57	7,09	72,51

Tablica 14 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja šafranike

Parametar kvalitete	Vrijednost
Peroksidni broj (Pbr), mmol O ₂ /kg	0,98
Slobodne masne kiseline (SMK), %	0,45
Voda, %	0,035
Netopljive nečistoće (NN), %	0,0051
Jodni broj, g J ₂ /100 g	150,31
Saponifikacijski broj, mg KOH/g ulja	185,52
Anisidinski broj (Abr)	1,27

4.3 UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANSA NA STABILIZACIJU ULJA

Tablica 15 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja šafranike sa i bez dodatla antioksidansa, određena Schaal Oven testom na 63 °C tijekom 4 dana

UZORCI	0. DAN	1. DAN			2. DAN		
		0,1%	0,2%	0,3%	0,1%	0,2%	0,3%
Hladno prešano ulje šafranike	---	4,45			8,08		
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65% etanol, 24 h	0,98	3,96	4,50	4,29	7,50	8,08	8,12
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 96% etanol, 24 h		3,52	4,02	4,06	7,75	7,79	8,00
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 H ₂ O, 24 h		4,04	4,00	4,00	7,66	8,51	9,25
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65% etanol, 96 h		3,77	4,21	4,55	7,54	7,71	8,29
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 96% etanol, 96 h		4,09	4,07	4,55	7,71	8,08	7,92
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 H ₂ O, 96 h		3,82	4,19	4,95	7,96	8,04	9,34
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65% etanol, uzv		4,36	4,02	4,81	8,59	8,59	8,29
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 96% etanol, uzv		4,30	3,79	4,44	8,17	7,22	8,12
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 H ₂ O, uzv		4,57	4,02	4,03	8,04	8,29	7,76
Ulje + βCD-NE		5,10	5,10	4,47	8,08	7,29	7,54

uzv – tretiranje ultrazvukom; βCD – ekstrakt maslinove komine

Nastavak Tablice 15

UZORCI	3. DAN			4. DAN		
	0,1%	0,2%	0,3%	0,1%	0,2%	0,3%
Hladno prešano ulje šafranike	11,62			17,33		
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65% etanol, 24 h	10,66	11,50	11,31	14,78	16,33	15,66
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 96% etanol, 24 h	10,39	11,25	11,20	15,35	14,93	16,24
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 H ₂ O, 24 h	11,32	12,50	12,94	15,75	16,66	17,68
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65% etanol, 96 h	12,06	11,09	11,11	15,76	14,93	14,86
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 96% etanol, 96 h	12,12	10,60	11,06	15,68	14,75	15,50
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 H ₂ O, 96 h	11,68	11,00	12,81	16,92	14,43	16,16
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65% etanol, uzv	11,51	11,56	10,95	17,01	16,17	14,58
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 96% etanol, uzv	11,00	11,17	10,21	16,50	15,30	13,96
Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 H ₂ O, uzv	11,51	11,62	10,50	17,07	16,42	13,98
Ulje + βCD-NE	12,24	9,94	9,90	13,13	12,93	12,75

5. RASPRAVA

Udio ulja u sjemenkama šafranike 38,86% i udio vode 7,41% određeni su analitičkim metodama (**Tablica 10**). Količina sirovine za prešanje kod izvođenja pojedinog pokusa iznosila je 1 kg neoljuštene sjemenke šafranike.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja šafranike su prikazani u **Tablicama 11-13**.

U **Tablici 11** prikazan je utjecaj veličine nastavka na glavi preše za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Korišteni su nastavci promjera 12 mm, 10 mm i 8 mm. Tijekom prešanja vrijednost frekvencije elektromotora i temperatura grijača glave preše ostali su konstantni ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F=25\text{ Hz}$).

Primjenom nastavka promjera 12 mm dobivena je najmanja količina proizvedenog sirovog ulja a iznosila je 280 mL s temperaturom koja je imala vrijednost $43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon taloženja sirovog ulja 40 dana provedena je vakuum filtracija i dobio se najmanji volumen hladno prešanog ulja u iznosu od 220 mL. Utvrđen je najveći udio zaostalog ulja u pogači (10,26%), te najmanji stupanj djelovanja preše (73,96%).

Korištenjem nastavka veličine 10 mm dobiveno je nešto više sirovog ulja u vrijednosti od 310 mL, a temperatura ulja je $47\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon sedimentacije i filtracije ulja dobiveno je hladno prešanog ulja šafranike 265 mL. Udio ulja u pogači bio je 9,80% te stupanj djelovanja preše 74,78%.

Posljednja veličina nastavka koja je korištena promjera je 8 mm. Primjenom ove manje veličine nastavka dobivena je najveća količina sirovog ulja (320 mL) s najvišom temperaturom ulja $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zbog visokog tlaka u preši te najveća količina finalnog ulja (275 mL). Stupanj djelovanja preše je bio najveći, a iznosio je 75,35%. Analitički je utvrđen udio ulja 9,58%. Korištenjem nastavka manjeg promjera u preši dolazi do stvaranja većeg procesnog tlaka što rezultira većim izdvajanjem sirovog ulja uz zaostajanje manje količine ulja u pogači.

U **Tablici 12** prikazan je utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje ulja šafranike. Tijekom prešanja korištene su frekvencije 20 Hz, 25 Hz i 30 Hz. Ostali parametri prešanja temperatura glave preše i veličina otvora glave preše su imali konstantne vrijednosti ($N=8\text{ mm}$, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Prešanjem šafranike pri 20 Hz dobiveno je 320 mL sirovog ulja dakle nešto manje nego kod korištenja frekvencije 30 Hz gdje je dobiveno 330 mL sirovog ulja. Volumen hladno prešanog ulja nakon sedimentacije i filtracije bio je isti 250 mL korištenjem frekvencije

od 20 Hz i 30 Hz. Korištenjem ove obje frekvencije dobiven je podjednak zaostatak ulja u pogači. Temperatura sirovog ulja na izlazu je u granicama Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), nije prelazila maksimalno dopuštenu vrijednost od 50 °C. Primjenom frekvencije elektromotora 25 Hz proizvedena je veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja uz manji zaostatak ulja u pogači u odnosu na 20 Hz i 30 Hz. Ovim istraživanjem uočljiv je utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na količinu proizvedenog ulja i zaostalog ulja u pogači.

Tablica 13 prikazuje utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje ulja šafranike. Ispitivane temperature glave preše su 90 °C, 100 °C i 110 °C. Ostali parametri prešanja održavali su se u konstantnim vrijednostima (N= 8 mm, F= 30 Hz). Pri temperaturi glave preše od 90 °C dobiveno je 355 mL sirovog ulja, kod 100 °C dobiveno je 340 mL sirovog ulja, a pri 110 °C 330 mL. Nakon sedimentacije i filtracije sirovog ulja najveća količina hladno prešanog ulja šafranike dobivena je kod temperature glave preše od 90 °C u iznosu od 255 mL i postigao se najveći stupanj djelovanja preše 73,49%. Naknadnim povećanjem temperature glave preše na 100 °C i 110 °C dobivene su niže vrijednosti volumena finalnog ulja i niži stupanj djelovanja preše. Kod temperature 100 °C količina hladno prešanog ulja iznosila je 248 mL, a stupanj djelovanja preše 72,77%, a kod temperature 110 °C 230 mL sa stupnjem djelovanja preše 72,51%. Temperature sirovog ulja na izlazu iz preše nisu u granicama Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) jer prelaze granicu od 50 °C. Najmanja temperatura sirovog ulja 52 °C izmjerena je kod temperature grijača glave preše 90 °C. Udio ulja zaostalog u pogači manji je pri 90 °C i iznosi 10,30%, a kod 100 °C je 10,52 % te najveći kod 110 °C u iznosu 10,57%. Što je temperatura glave preše niža, manje ulja zaostane u pogači.

U **Tablici 14** navedeni su osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja šafranike. Primjenom standardnih metoda dobili smo uvid u to da ispitivano ulje šafranike ima početni peroksidni broj 0,98 mmol O₂/kg; 0,45% slobodnih masnih kiselina; 0,035% vode i 0,0051% netopljivih nečistoća.

Na temelju dobivenih rezultata uočena je izvrsna kvaliteta dobivenog hladno prešanog ulja šafranike jer su sukladni s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Također uz osnovne parametre kvalitete izračunate su vrijednosti za jodni broj i saponifikacijski broj koje

su glavne karakteristike za identifikaciju ulja. Izračunata vrijednost za jodni broj je 150,31 g J₂/100g ulja, dok je vrijednost saponifikacijskog broja 185,52 mg KOH/g ulja.

Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja šafranike, s i bez dodanog antioksidansa, određena Schaal Oven testom na 63 °C tijekom 4 dana prikazana je **Tablici 15**. Rezultati testa prikazani su preko vrijednosti peroksidnog broja (Pbr). Početna vrijednost peroksidnog broja (Pbr) hladno prešanog ulja šafranike prije testa iznosila je 0,98 mmol O₂/kg ulja. Rezultati testa pokazuju da se vrijednost Pbr tijekom 4 dana povećavala ovisno o dodanom antioksidansu i njegovoj koncentraciji.

Hladno prešano ulje šafranike bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak) imalo je veću vrijednost peroksidnog broja (17,33 mmolO₂/kg) nakon 4 dana testa. Razlog tome je taj što ulje šafranike ima visok udio polinezasićene linolne masne kiseline (oko 80%) koja je podložna oksidacijskom kvarenju te čini ovo ulje vrlo nestabilnim tj. ima smanjenu održivost.

Ispitivanjem utjecaja pripreme ekstrakta kadulje, kao i utjecaja njegove koncentracije na stabilizaciju hladno prešanog ulja šafranike mogu se izvesti sljedeća zapažanja. Pripremom ekstrakta kadulje sa etanolom (65% i 96%) i sa vodom uz tretiranje ultrazvukom dobiven je prirodni antioksidans čijom se primjenom za stabilizaciju ulja šafranike postigla veća efikasnost zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja kod dodane koncentracije 0,3% (niži Pbr nakon 4 dana testa) u odnosu na 0,1% i 0,2%. Ako su ekstrakti kadulje pripremljeni sa etanolom (65% i 96%) i sa vodom, tijekom 24 sata, bez tretiranja uzltrazvukom, tada se zapaža da je veća zaštita ulja ostvarena kod koncentracije 0,1% (65% etanol i sa vodom) u odnosu na 0,2% i 0,3%. Kod pripreme ekstrakta sa 96% etanolom tijekom 24 sata bolja zaštita ulja od oksidacije ostvarena je dodatkom 0,2%. Međutim, pripremom ovih ekstrakta kadulje tijekom 96 sati, bez tretiranja ultrazvukom, i dodatkom u ulje šafranike bolja efikasnost zaštite ulja od oksidacije postignuta je kod koncentracije 0,2% u odnosu na 0,1% i 0,3%.

Najbolje antioksidacijsko djelovanje pokazao je uzorak s dodatkom ekstrakta maslinove komine koncentracije 0,3%, vrijednost Pbr je bila najniža (12,75 mmolO₂/kg). Uzorak ulja s dodatkom 0,3% ekstrakta kadulje pripremljen s H₂O, tijekom 24 sata, nije pokazao zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja, vrijednost Pbr nakon 4 dana testa je 17,68 mmolO₂/kg, dakle veća je od kontrolnog uzorka.

Nakon završetka provedbe Oven testa ispitana su senzorska svojstva tretiranih uzoraka. Svi uzorci su izgubili karakterističan miris ulja. Uzorci ulja šafranike u koje je dodano 0,3% ekstrakta kadulje pokazuju veće замуćenje ulja nego uzorci sa 0,1 % i 0,2% ekstrakta kadulje. Najveći talog u ulju zapažen je kod uzorka s ekstraktom komine masline koncentracije 0,3%, dok je kod uzorka sa 0,2% manje izražen.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja utjecaja hladnog prešanja i dodatka prirodnog antioksidansa (ekstrakta kadulje, ekstrakta maslinove komine) na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja šafranike izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Veličina promjera nastavka za izlaz pogače na glavi preše ima utjecaj na iskorištenje ulja šafranike. Korištenjem nastavka manjeg promjera (8 mm) proizvedena je veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači bio je manji u odnosu na druge primjenjene veličine nastavka.
2. Frekvencija elektromotora koja regulira brzinu pužnice utječe na iskorištenje ulja šafranike. Primjenom frekvencije elektromotora 25 Hz, dobiveno je više hladno prešanog ulja u odnosu na frekvenciju elektromotora 20 Hz i 30 Hz. Manje zaostalog ulja u pogači i veći stupanj djelovanja preše dobiven je primjenom frekvencije 25 Hz.
3. Temperatura grijača glave preše ima utjecaj na iskorištenje ulja šafranike. Korištenjem viših temperatura zagrijavanja glave preše smanjuje se volumen proizvedenog hladno prešanog ulja šafranike. Veća količina ulja dobivena je kod temperature glave preše 90 °C u odnosu na 80 °C, 100 °C i 110 °C.
4. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja šafranike su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.
5. Hladno prešano ulje šafranike pokazuje manju stabilnost, otpornost prema oksidacijskom kvarenju što što je za očekivati zbog kemijskog sastava ulja, dominira linolna masna kiselina (80%).
6. Najveću stabilnost, otpornost prema oksidacijskom kvarenju pokazuje uzorak ulja šafranike s dodatkom ekstrakta maslinove komine u koncentraciji 0,3%.
7. Pripremljeni ekstrakti kadulje sa etanolom (65%, 96%) i sa vodom, uz primjenu ultrazvuka, dodani u koncentraciji 0,3% pokazuju veću zaštitu ulja šafranike od oksidacije u odnosu na 0,1% i 0,2%.
8. Ekstrakti kadulje (0,2% i 0,3%) pripremljeni sa etanolom (65%, 96%) i sa vodom tijekom 96 sati, imaju bolje antioksidacijsko djelovanje u ulju šafranike u odnosu na pripremu tijekom 24 sata.

9. Ekstrakt kadulje u koncentraciji 0,3%, pripremljen sa vodom kroz 24 sata, u ulju šafranike ne pokazuje antioksidacijsko djelovanje.

7. LITERATURA

-
- Acta agriculturae Slovenica, Changes in seed vigor of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) cultivars during maturity in response to water limitation. 107 - 1, 15 – 23, 2016.
- Acta agriculturae Slovenica, The effects of silicon and titanium on safflower (*Carthamus tinctorius* L.) growth under moisture deficit condition. 109 - 2, 443 – 455, 2017.
- Bockisch, M: Fats and oils handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Curaković M, Lazić V, Gvozdanović J: Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja. Zbornik radova, Budva, 1996.
- Dolinar A, Lončar S: Knjiga resnice in zmote o maščobah, Ljubljana, 2014.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 32-33, 2000.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 136-145, 2005.
- Ghassemi-Golezani K, Mazloomi-Oskooyi R: Effect of water supply on seed quality development in common bean (*Phaseolus vulgaris*). International Journal of Plant Production, 2, 117-124, 2008.
- Ghassemi-Golezani K, Zafarani-Moattar P, Raey Y, Mohammadi A: Response of pinto bean cultivars to water deficit at reproductive stages. Journal of Food, Agriculture and Environment, 8, 801-804, 2010.
- Karlović Đ, Andrić N: Kontrola kvaliteta semena uljarica, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 1996.
- Khot LR, Sankaran S, Maja JM, Ehsani R, Schuster EW: Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review. Crop Protection, 35, 64-70, 2012.
- Klapec T: Opasnosti vezane uz hranu, kemijske i fizikalne opasnosti. Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.
- Koprivnjak O: Djevičansko maslinovo ulje od masline o stola, Poreč, 2006.
- Laubli MW, Bruttal PA: *Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS cd 12-57) and the Rancimat Method*, Journal of the American Oil Chemists' Society 63,792-793, 1986.
-

-
- Merljak M, Merljak P: *Olja za prehrano, završje in nego telesa*, Kmečki glas, Ljubljana, 2014.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*, nastavni materijali, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2013.
- Monotti M: Growing non-food sunflower in dryland conditions. *Italian Journal of Agronomy*, 8, 3-8, 2003.
- Ma, JF, Miyake, Y, Takahashi, E: Silicon as a beneficial element for crop plants, in *Silicon in Agriculture*, (Eds.) New York, NY: Elsevier Science Publishing, 17–39. doi:10.1016/S09283420(01)80006-9, 2001.
- Ma, JF: Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses. *Soil Science and Plant Nutrition*, 50, 11-18. doi: 10.1080/00380768.2004, 2004.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*, nastavni materijali, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2013.
- Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J.: *Tehnologija ulja i masti*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Pine SH.: *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
- Petrik J: *Polifenoli-Antioksidansi*. Zavod za medicinsku biokemiju i hepatologiju. Zagreb, 2009.
- Rac, M.: *Ulja i masti*, Privredni pregled, Beograd, 1964.
- Rade D, Mokrovčak Ž, Štrucelj D: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*. Durieux, Zagreb, str. 63, 2001.
- Sadadinović J: *Organska tehnologija*, Ars grafika, Tuzla, 2008.
- Tyagi VK., Vasishtha AK: Changes in the Characteristics and Composition of Oils During Deep-Fat Frying, *J A, Oil Chem Soc.*, 73:499-506, 1996.
- Topallar H, Bayrak Y, Iscan M: A Kinetic study on the autooxidation of sunflowerseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74: 1323-1327, 1997.
- Wang ZX, Zhuge J, Fang H, Prior BA: Glycerol production by microbial fermentation; A review, *Biotechnology Advances*, 19, 201-223, 2001.

Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. European Journal of Lipid Science and Technology, 103: 752-767, 2001.

Hrvatski zavod za norme: Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje količine netopljivih nečistoća. HRN EN ISO 663:1992.

ISO 6885: Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje anisidinskog broja, 2006.

Vidyasagar K, Arya SS, Premavalli KS, Parihar DB, Nath H: J Food Sci Technol, 11, 73, 1974.

web 1: Anten: Fatty Acids – The building blocks of lipids, 2017.
(<https://www.firstclassmed.com/articles/2017/understanding-fatty-acids>)
[27.9.2018.]

web 2: Wikimedia commons: Slika Šafranike, 2018.
(https://www.google.com/search?q=cvijet+%C5%A1afranike&hl=hr&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjSq-WAj_XdAhXMFsAKHSPmBG0Q_AUIDigB&biw=1308&bih=627#imgsrc=io_Py9I2mloO-M) [28.9.2018.]

web 3: Wikimedia commons:- Znete li koja su ulja najbolja za kuhanje, 2011.
(<https://www.tportal.hr/lifestyle/clanak/znete-li-koja-su-ulja-najbolja-za-kuhanje-20110921>)

web 4: Wikimedia commons: - Use butter lavender, 2012.
(<http://healingandbodywork.com/hr/beauty/use-butter-lavender.html>) [1.10.2018.]