

Utjecaj dodatka antioksidansa na održivost mješavine konopljinog i suncokretovog ulja

Jelić, Lora

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:109:181613>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-12**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Lora Jelić

**UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANSA NA ODRŽIVOST MJEŠAVINE
KONOPLJINOG I SUNCOKRETOVOG ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na XI redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2020./2021. održanoj 14. rujna, 2021.

Mentor: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac
Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANSA NA ODRŽIVOST MJEŠAVINE KONOPLJINOG I SUNCOKRETOVOG ULJA

Lora Jelić, 0113149333

Sažetak: Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa i sinergista na promjenu oksidacijske stabilnosti mješavine konopljinog i visokooleinskog suncokretovog ulja. Oba ulja pripadaju kategoriji hladno prešanih ulja što znači da su proizvedena prešanjem, primjenom visokih tlakova bez termičkog tretiranja i dodatka kemikalija. Od antioksidanasa korišteni su ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS), ekstrakt kadulje, ekstrakt tropa jabuke, te sinergisti kofeinska kiselina, ružmarinska kiselina i limunska kiselina. Antioksidacijsko djelovanje pojedinog antioksidansa pratilo se provedbom Schaal Oven testa tijekom četiri dana pri konstantnoj temperaturi od 63 °C. Rezultati ispitivanja stabilnosti mješavine ulja prikazani su vrijednostima peroksidnog broja tijekom određenog vremena provedbe testa. Od ispitivanih antioksidanasa ekstrakt ružmarina pokazuje najbolju zaštitu mješavine ulja od oksidacijskog kvarenja. Dodatkom sinergista limunske kiseline uz ekstrakt ružmarina i ekstrakt zelenog čaja malo je povećana stabilnost ulja. Kofeinska kiselina nije pokazala antioksidacijsko djelovanje u ovoj mješavini ulja.

Ključne riječi: konoplja, suncokret, Schaal Oven test, antioksidansi

Rad sadrži: 46 stranica
21 slika
8 tablica
0 priloga
41 literaturna referenca

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 8. 7. 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of Oils and Fat
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. 11 held on September 14, 2021.
Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, full prof.
Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

THE EFFECT OF ANTIOXIDANT SUPPLEMENTATION ON VIABILITY OF A MIXTURE OF HEMP AND SUNFLOWER OIL

Lora Jelić, 0113149333

Summary: The aim of this thesis was to examine the effect of supplementation of natural and synthetic antioxidants and synergists to alter oxidative stability of a mixture of hemp and sunflower, high oleic oil. Both oils belong to the category of cold pressed oils which means that they are produced by pressing, by applying high pressures without thermal treatment and the chemical additions. The oxidants used were the green tea extract, rosemary extract (OxyLess CS type), sage extract, apple trope extract, and the following synergists: caffeic acid, rosemary acid, and citric acid. The antioxidant action of a particular antioxidant was monitored by Schaal Oven test implementation during a four days period at a constant temperature of 63 °C. The results of the oil mixture stability test are shown in values of peroxide value over a specified test period. Among examined antioxidants, rosemary extract shows the best protection of the oil mixture from oxidative damage. With the addition of citric acid synergist along with rosemary extract and green tea extract, the stability of the oil is slightly increased. Caffeic acid did not show antioxidant activity in this oil mixture.

Key words: hemp, sunflower, Schaal Oven test, antioxidants

Thesis contains: 46 pages
21 figures
8 tables
0 supplements
41 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Antun Jozinović, PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. Tihomir Moslavac PhD, full prof. | supervisor |
| 3. Ante Lončarić, PhD, assistant prof. | member |
| 4. Stela Jokić PhD, full prof. | stand-in |

Defense date: 8th July, 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

"Bilo da misliš da možeš ili da ne možeš, u oba slučaja si u pravu." Henry Ford

Mislila sam da mogu jer ste svi vi vjerovali u mene. Stoga bih na ovome mjestu napisala nekoliko riječi zahvale.

Hvala mojoj obitelji, posebno mami i tati na bezuvjetnoj ljubavi i što ste mi uvijek bili najveći oslonac i podrška.

Hvala mojoj baki Mari koja me uvijek strpljivo dočekala i ispratila sa samo njoj svojstvenim znakovima pažnje i ljubavi.

Hvala mojim sestrama Doriji i Anastasiji koje su moje studiranje obojale najljepšim bojama.

Hvala mome bratu Emanuelu koji mi je uvijek bio stup i oslonac.

Zahvaljujem svome dečku Damiru i njegovim roditeljima koji su mi pružili nesebičnu ljubav i moje studiranje učinili još ljepšim.

Zahvaljujem svim prijateljima i kolegama na svakom savjetu, toploj riječi i pravoj gesti.

Također, zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na izdvojenom vremenu, strpljivosti i stručnim savjetima koji su doprinijeli nastanku ovog diplomskog rada.

Veliko hvala tehničarki Danieli Paulik koja je svojom pomoći uz osmijeh i veselu atmosferu u laboratoriju doprinijela izradi eksperimentalnog dijela rada.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA	4
2.1.1. Ulje konoplje	9
2.1.2. Suncokretovo ulje	11
2.2. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA	13
2.2.1. Enzimski i mikrobiološki procesi	14
2.2.2. Kemijski procesi.....	15
2.3. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	18
2.3.1. Antioksidansi	19
2.3.2. Sinergisti.....	21
2.4. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA	21
2.5. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA	23
2.5.1. Schaal Oven test.....	24
2.5.2. Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method).....	24
2.5.3. Rancimat test	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. ZADATAK	27
3.2. MATERIJALI I METODE	27
3.2.1. Materijali	27
3.2.2. Metode rada	30
4. REZULTATI	34
4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA PARAMETARA KVALITETE ULJA	35
4.2. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA DODATKA ANTIOKSIDANASA I SINERGISTA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST MJEŠAVINE HLADNO PREŠANOG ULJA KONOPLJE I SUNCOKRETA ... 36	
5. RASPRAVA	38
6. ZAKLJUČCI	41
7. LITERATURA	44

Popis oznaka, kratica i simbola

Abr - anisidinski broj

AO - antioksidans

BHA - butil hidroksianisol

C=O - karbonilna skupina

COOH - karboksilna skupina

Na₂S₂O₃ – natrijev tiosulfat

NaOH - natrijev hidroksid

NN - Narodne novine

OH - hidroksilna skupina

Pbr - peroksidni broj

ROOH - hidroperoksid

EtOH - etanol

SMK - slobodne masne kiseline

NMK – nezasićene masne kiseline

1. UVOD

Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) jestiva ulja biljnog podrijetla mogu se podijeliti u sljedeće kategorije:

1. Rafinirana ulja,
2. Hladno prešana ulja i
3. Djevičanska ulja.

Biljna ulja su proizvodi ograničene trajnosti. Brzo podliježu nepoželjnim promjenama, što rezultira njihovim kvarenjem. Najčešća vrsta kvarenja je oksidativno kvarenje.

Neugodan miris oksidiranih ulja pripisuje se primarnim i sekundarnim oksidacijskim produktima (Gray, 1978; Rovellini, 1997). Nastali produkti procesa autooksidacije u malim količinama narušavaju senzorska svojstva ulja kao što su neugodan miris i okus.

Oksidacijska stabilnost ulja ili održivost ulja predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu čuvati od procesa autooksidacije i narušavanja njegovih senzorskih svojstava i kvalitete.

Rezultati istraživanja oksidacijskog kvarenja pokazali su da održivost biljnih ulja prije svega ovisi o vrsti ili sastavu masnih kiselina ulja i sadržaju prirodnih antioksidanasa u ulju. Danas se u praksi najčešće primjenjuju metode za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja, temeljene na ubrzanoj oksidaciji ulja, a to su:

1. Schaal Oven test,
2. AOM ili Swift test i
3. Rancimat test.

Antioksidansi su tvari koje prisutne u niskim koncentracijama mogu spriječiti tj. usporiti proces oksidacijskog kvarenja i produžiti rok trajanja biljnih ulja, a mogu biti prirodni i sintetski.

Zadatak ovog rada bio je ispitati u kojoj mjeri pojedini antioksidansi utječu na oksidacijsku stabilnost mješavine hladno prešanog visokooleinskog suncokretovog i konopljinog ulja. Korišteni su prirodni antioksidansi, kao što su ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS), ekstrakt kadulje, ekstrakt tropa jabuke te sinergisti limunska kiselina, ružmarinska kiselina i kofeinska kiselina.

Također, primjenom standardnih metoda, ispitani su parametri kvalitete ulja koji su morali biti u skladu s Pravilnikom o jestivim mastima i uljima. Utjecaj dodatka antioksidansa i sinergista na oksidacijsku stabilnost mješavine ulja ispitan je Oven testom u sušioniku, pri temperaturi 63 °C.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Ulja i masti su tvari biljnog ili životinjskog podrijetla koje su topljive u organskim otapalima, a netopljive u vodi. Predstavljaju estere alkohola glicerola i masnih kiselina te se najčešće nazivaju trigliceridi ili triacilgliceroli (Marcone, 2006). Biljna ulja sadrže više nezasićenih masnih kiselina te su na sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju za razliku od masti (Mandić, 2003). Za proizvodnju jestivih biljnih ulja koriste se biljke uljarice čiji plodovi i sjemenke sadrže veću količinu ulja. Neke od najznačajnijih uljarica su: suncokret, maslina, uljana repica, lan, soja, sezam, palma te bundeva (Čorbo, 2008).

Za izdvajanje ulja iz uljarica postoje dva osnovna tehnološka postupka, a to su:

- prešanje (mehanička ekstrakcija) i
- ekstrakcija ulja s organskim otapalima.

Masti i ulja su sastavni dio ljudske prehrane, a zajedno s bjelančevinama i ugljikohidratima spadaju u makronutrijente. Mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla te među namirnicama predstavljaju najkoncentriraniji izvor energije (Čorbo, 2008; Ljubisavljević, 1897).

Sastav ulja i masti

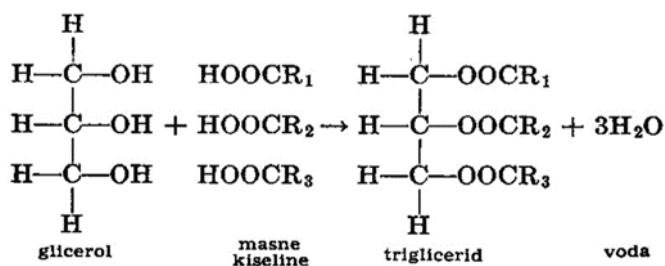
Jestiva ulja i masti spadaju u grupu organskih spojeva, a nazivaju se lipidi. Topljivi su u organskim otapalima (heksan, kloroform, eter i dr.) i netopljivi u vodi (Sikorski, 2003).

Prema sastavu, lipidi se mogu podijeliti na:

- jednostavne lipide (ulja, masti, voskovi),
- složene lipide (fosfolipidi, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi),
- derivate lipida (masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, ketoni, ugljikovodici, liposolubilni vitamini A, D, E, K).

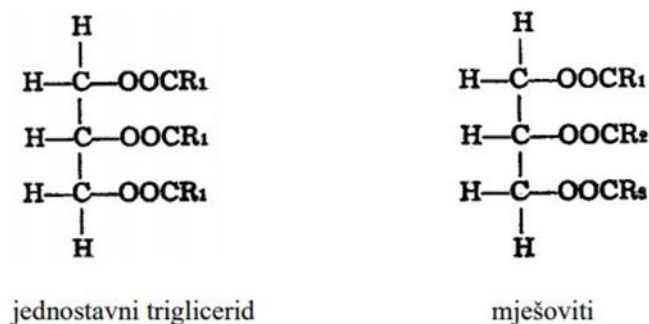
Triacilgliceroli

Triacilgliceroli (trigliceridi) su esteri trovalentnog alkohola glicerola i triju molekula masnih kiselina, pri čemu nastaje jedna molekula triacilglicerola i tri molekule vode. Masne kiseline su reaktivni dio molekule triacilglicerola, pa imaju veliki utjecaj na njegova kemijska i fizikalna svojstva (Swern, 1972). Reakcija nastajanja triacilglicerola prikazana je na **Slici 1** (Moslavac, 2015).



Slika 1 Reakcija nastajanja triacilglicerola

Ovisno o tome koje će se masne kiseline vezati za glicerol, mogu nastati različiti triacilgliceroli prikazani na **Slici 2** (Moslavac, 2015). Triacilgliceroli nastali spajanjem glicerola s tri iste masne kiseline nazivaju se jednostavni triacilgliceroli. Ukoliko se tri različite masne kiseline spoje s molekulom glicerola, nastaju mješoviti triacilgliceroli (Čorbo, 2008).



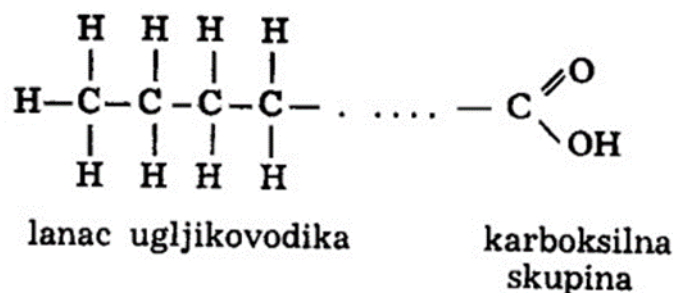
Slika 2 Jednostavni i mješoviti triacilgliceroli

U znatno manjim količinama (1-3 %) biljna ulja mogu sadržavati mono- i diacilglicerole za koje je karakteristično da na molekuli glicerola imaju vezanu samo jednu ili dvije masne kiseline, odnosno na molekuli glicerola ostaju slobodne jedna ili dvije hidroksilne (-OH) skupine. Udio ovih spojeva u ulju ovisi o stupnju reakcije hidrolize, budući da hidrolizom triacilglicerola

nastaju monoacilgliceroli i diacilgliceroli (Tokić, 2019). Monoacilgliceroli se koriste u prehrambenoj industriji kao emulgatori zbog svojih emulgirajućih svojstava (Moslavac, 2015).

Masne kiseline

Prirodna ulja i masti sadrže masne kiseline nerazgranatog lanca ugljikovodika s parnim brojem ugljikovih atoma i jednom karboksilnom skupinom (COOH) koju čine hidroksilna (OH) i karbonilna skupina (C=O) (Mijić, 2021). Međusobno se razlikuju prema broju ugljikovih atoma u molekuli, stupnju nezasićenosti ugljikovih atoma te prema broju i položaju dvostrukih veza. Masne kiseline su gotovo u cijelosti ravnolančane alifatske karboksilne kiseline (Scrimgeour, 2005). Na **Slici 3** prikazana je struktura jedne masne kiseline (Moslavac, 2015).



Slika 3 Strukturna formula molekule masne kiseline

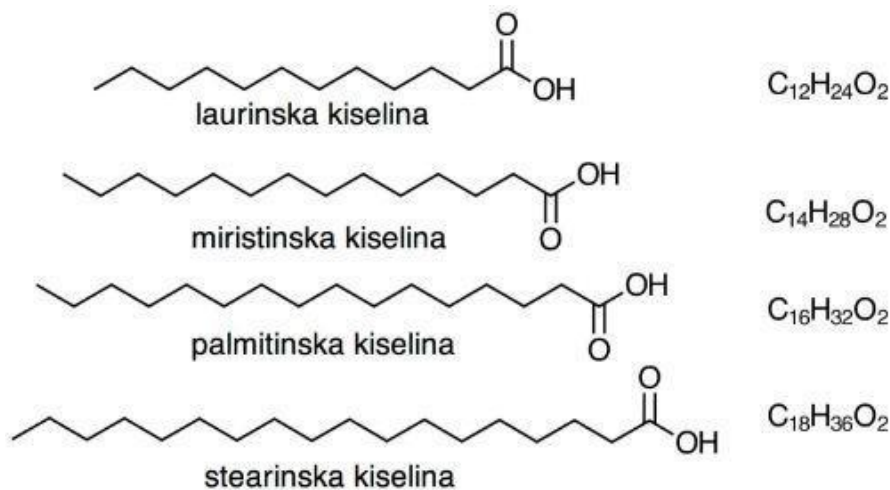
Obzirom na stupanj zasićenosti masne kiseline dijele se na:

- zasićene masne kiseline,
- nezasićene masne kiseline (mononezasićene, polinezasićene).

Zasićene masne kiseline

Zasićene masne kiseline su masne kiseline čiji ugljikovodični lanac ne sadrži dvostruke veze. Sve veze koje izgrađuju ove masne kiseline su jednostruke zato što su svi ugljikovi atomi unutar lanca zasićeni s atomima vodika (Swern, 1972). Zasićene masne kiseline koje se pojavljuju u prirodnim uljima obično sadrže od 12 do 22 atoma ugljika (Drevon; Rustan, 2005). Masne kiseline s većim brojem atoma ugljika unutar lanca imaju veću konzistenciju, sličnu voskovima.

Povećanjem duljine ugljikovodičnog lanca rastu vrelište i točka topljenja, dok se vrijednost gustoće i topljivosti masti u vodi smanjuje (Hoffmann, 1989). Neke od zasićenih masnih kiselina prikazane su na **Slici 4** (Web 1)

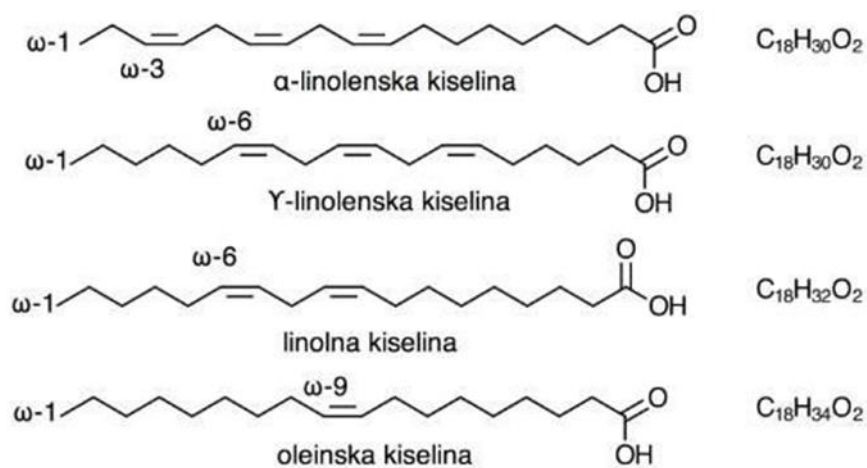


Slika 4 Zasićene masne kiseline (Web 1)

Nezasićene masne kiseline

To su masne kiseline koje u molekuli imaju jednu ili više dvostrukih veza. Biljna ulja najčešće sadrže masne kiseline s 18 C atoma s jednom, dvije ili tri dvostruke veze. Obzirom na broj dvostrukih veza nezasićene masne kiseline se dijele na mononezasićene (jedna dvostruka veza) i polinezasićene (više dvostrukih veza). Vrlo su reaktivne te lako oksidiraju pod utjecajem kisika i zraka. Dvostruke veze odgovorne su za sniženje tališta nezasićenih masnih kiselina, čime se triacilglicerolii ovih masnih kiselina pri 25 °C pojavljuju u obliku tekućine (Rac, 1964). Ulja s većim udjelom polinezasićenih masnih kiselina (linolna i linolenska) podložnija su oksidacijskom kvarenju u odnosu na ulja u čijem sastavu prevladavaju mononezasićene masne kiseline (npr. oleinska). **Slika 5** (Web 2) prikazuje neke najvažnije nezasićene masne kiseline, pri čemu su linolna i linolenska masna kiselina od izrazitog značaja. Ljudski organizam ih nije sposoban samostalno sintetizirati te se zbog toga nazivaju esencijalnim masnim kiselinama (Odak, 2013). Nezasićene masne kiseline mogu se pojaviti u cis i trans obliku.

Cis oblik znači da su dva atoma vodika (H) na istoj strani dvostruke veze dok su kod trans oblika na suprotnim stranama dvostruke veze **Slika 6** (Web 3). Trans oblici nastaju isključivo tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije biljnih ulja (O' Brien, 2004).



Slika 5 Nezasićene masne kiseline (Web 2)

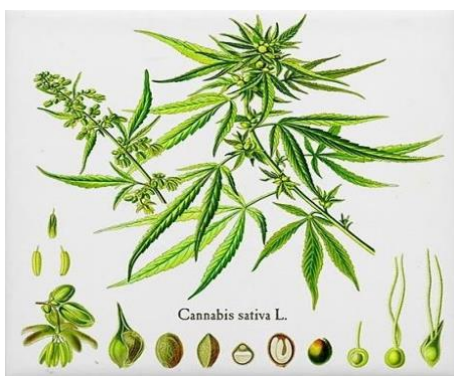


Slika 6 Izomeri masnih kiselina (a) cis izomer, b) trans izomer (Web 3)

2.1.1. Ulje konoplje

Konoplja je jednogodišnja zeljasta biljka porijeklom iz središnje Azije, gdje se prvenstveno uzgajala za dobivanje vlakana i za medicinske svrhe (Unicomb, 2017). Pripada rodu *Cannabis* koji uključuje dvije vrste, običnu (industrijsku) konoplju (*Cannabis sativa* L.), prikazanu na **Slici 7**, i konoplju za proizvodnju hašiša (*Cannabis Indica* L.), pri čemu se obična konoplja dijeli na europsku te istočno-azijsku. Optimalna temperatura za intenzivan vegetativni rast iznosi oko 20 °C, a može izdržati niske temperature do -4 °C (Web 4).

Ovisno o namjeni, razlikuju se psihoaktivne odnosno medicinske konoplje sa sadržajem THC-a većim od 0,2 % u biljci i industrijske (korisne) odnosno ukrasne konoplje, kod kojih je sadržaj THC-a ispod 0,2 %. Konoplja na otvorenim površinama, ovisno o podvrsti, može narasti od 50 cm pa do 8 m. U Europi može narasti najviše do oko 4 m, no realnom visinom biljke može se smatrati biljka od 2 m. Tvari koje imaju halucinogena svojstva biljka izlučuje u "dlačicama" koje se u većim nakupinama pojavljuju na svim dijelovima cvjetova ženskih biljki. Sve poznate oblike konoplje oprasuje vjetar. Sjeme konoplje koristi se već najmanje 2000 godina kao hrana te sjemenke sadrže svih 11 esencijalnih aminokiselina.



Slika 7 Uzgoj konoplje



Slika 8 Konopljino ulje

Najznačajniji postupci za proizvodnju ulja su fizikalni (prešanje) i kemijski (ekstrakcija organskim otapalima), a koji postupak će se koristiti ovisi o udjelu ulja u sirovini i vrsti proizvoda koji želimo proizvesti. Sjeme konoplje sadrži 25-35 % ulja te je ekonomski najpovoljniji način proizvodnje metodom prešanja na pužnim prešama čime je moguće izdvojiti 60-80 % ulja iz sjemena (**Slika 8**).

Tablica 1 Prosječni kemijski sastav sjemenke konoplje (Callaway, 2010)

	CIJELA SJEMENKA	OLJUŠTENA SJEMENKA	POGAČA
Ulje (%)	35	44	11
Bjelančevine (%)	25	33	34
Ugljikohidrati (%)	28	12	43
Vlaga (%)	6	5	5
Pepeo (%)	5	6	7
Energija (kJ/100g)	2200	2093	1700
Ukupna prehrambena vlakna (%)	28	7	43
Probavljiva vlakna (%)	6	6	16
Neprobavljiva vlakna (%)	22	1	27

Ulje konoplje je izuzetno bogato nezasićenim masnim kiselinama te ih sadrži skoro 90 %. Gama-linolenska kiselina ugodno djeluje na neurodermitis i reumatoidni artritis dok je alfa-linolenska kiselina dobra kod liječenja kardiovaskularnih bolesti. Nezasićene masne kiseline iz ovog ulja pomažu očuvati dobro zdravlje srca i krvnih žila, te pomažu za dobro pamćenje. Ulje konoplje bogato je antioksidansima i mnogim za zdravlje značajnim mineralima (kalcij, magnezij, sumpor, kalij, fosfor, željezo i cink). Konoplja sadrži proteine i esencijalne aminokiseline (što je čini idealnom namirnicom za vegetarijance, vegane i sportaše). Sjemenka konoplje sadrži i do 25 % proteina u svom sastavu, zbog čega se smatra izuzetno hranjivom sirovinom.

2.1.2. Suncokretovo ulje

Suncokret potječe iz Amerike (Meksiko, Peru). Najprije je uzgajan kao ukrasna biljka, a sjeme je korišteno za prehranu ptica dok su ljudi jeli jezgru iz sjemena. Najveći proizvođači suncokreta su Rusija, Ukrajina, Argentina, SAD, Kina, Indija, Francuska i Španjolska. Oplemenjivanje suncokreta se vrši stalno, a glavni ciljevi oplemenjivanja su povećanje prinosa sjemena i ulja i povećanje kvalitete ulja, a to se postiže izmjenom sastava masnih kiselina i promjenom odnosa pojedinih izomernih oblika tokoferola u ulju. 1840. godine je prvi puta dobiveno ulje iz suncokreta. Sjeme sadrži oko 50 % ulja, 20 % bjelančevina i ugljikohidrata. Od suncokretovog ulja proizvode se margarin, majoneza, stearin (služi u proizvodnji svijeća, plastike, sapuna, kozmetike i za omekšivanje gume), farmaceutski proizvodi, boje, lakovi i dr. Glave suncokreta imaju puno hranjivih tvari, pa se mogu koristiti za prehranu domaćih životinja. Može se uzgajati kao uljani ili proteinski te kao glavni i naknadni usjev. (Web 5)



Slika 9 Polje suncokreta

Najpovoljnija temperatura za rast i razvoj, posebno u periodu intenzivnog porasta, cvatnje, oplodnje i nalijevanja sjemena, kreće se između 20 - 25 °C. Temperature niže od 15 °C i više od 25 °C smanjuju sintezu ulja u sjemenu. Biljke mogu izdržati do -6 °C. Suncokret stvara veliku vegetativnu masu, stoga treba puno vode. Za uspješan rast i razvoj potrebno mu je puno svjetla koje se može osigurati pravilnim sklopom i rasporedom biljaka. Jednu sjemenku suncokreta čini 38 – 45 % ulja, a to ovisi o vrsti suncokreta. Po sastavu masnih kiselina suncokretovo ulje je pri samom vrhu ljestvice visoko vrijednih biljnih ulja.

Kako bi se odredile fizikalne karakteristike suncokretovog ulja koriste se fizikalne i kemijske metode pomoću kojih se određuju njihov sastav i osobine te se vrši identifikacija.

Fizikalne karakteristike suncokretovog ulja (Čorbo, 2008) su:

- volumna masa,
- toplinska svojstva,
- specifična masa,
- relativna gustoća,
- gustoća,
- dilatacija,
- viskoznost,
- topljivost,
- površinska napetost.

Kemijske karakteristike suncokretovog ulja (Čorbo, 2008) su:

- saponifikacijski broj,
- jodni broj,
- Reichart-Meissl-ov i Polenske-ov broj,
- negliceridni sastojci.

Sirovina za proizvodnju ulja nakon pripreme i čišćenja ide na daljnju preradu prateći

sljedeće faze:

1. Ljuštenje,
2. Mljevenje i
3. Kondicioniranje

Tablica 2 Osnovni kemijski sastav sjemena suncokreta

KOMPONENTA	SJEME	JEZGRA	LJUSKA
Sadržaj ulja (%)	40-60	50-70	2,5-4,5
Sadržaj proteina (N x 6.25) (%)	13,5-25,5	20-35	4,5-6,0
Sirova celuloza (%)	38-55	3-5	50-60

Zahvaljujući intenzivnom radu na selekciji, kod uljanog suncokreta postoje 2 tipa:

- **linolni tip** - u sastavu ulja dominira linolna kiselina sa udjelom od oko 55-75 %
- **oleinski tip** (visokooleinski i srednjeoleinski) - dominira oleinska kiselina (80-90 %, 55-65 %)

Ulje suncokreta je vrlo cjenjeno zbog svojih ugodnih senzorskih svojstava i visoke biološke vrijednosti, koja je uvjetovana sastavom masnih kiselina i odgovarajućim sadržajem vitamina E. Od svih jestivih ulja suncokretovo ulje je najbogatije vitaminom E – najznačajnijim prirodnim biološkim antioksidansom. Odnos esencijalne linolne kiseline i α -tokoferola kod ovog ulja u potpunosti odgovara zahtjevima suvremene prehrane.

2.2. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Masnoće imaju ograničeno vrijeme trajanja nakon kojeg podliježu nepoželjnim promjenama neovisno o tome jesu li sastavni dio neke sirovine ili prehrambenog proizvoda. Kada će doći do kvarenja ovisi o vrsti sirovine, kemijskom sastavu, uvjetima prerade, te skladištenju. Rezultat je u konačnici isti bez obzira na vrstu kvarenja iz razloga što dolazi do promjena organoleptičkih svojstava i promjena nutritivne vrijednosti ili gubitka esencijalnih masnih kiselina, provitamina, vitamina i dr. čiji produkti razgradnje (ketoni) uzrokuju neugodan miris i okus ulja (Čorbo, 2008).

Postoje dvije grupe kvarenja biljnih ulja:

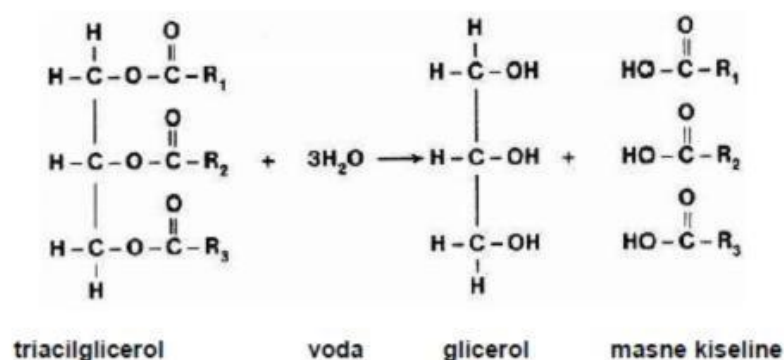
1. Enzimsko i mikrobiološko kvarenje (hidrolitička razgradnja, β -ketoosidacija),
2. Kemijski procesi kvarenja (autooksidacija, termooksidacija i reverzija).

Unatoč negativnim posljedicama na zdravstveno stanje, ulja koja su promijenila svojstva ne koriste se u prehrani, ali se zato upotrebljavaju u tehničke svrhe. Kvarenje masti predstavlja vrlo značajno područje lipida, koje se i danas proučava.

2.2.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

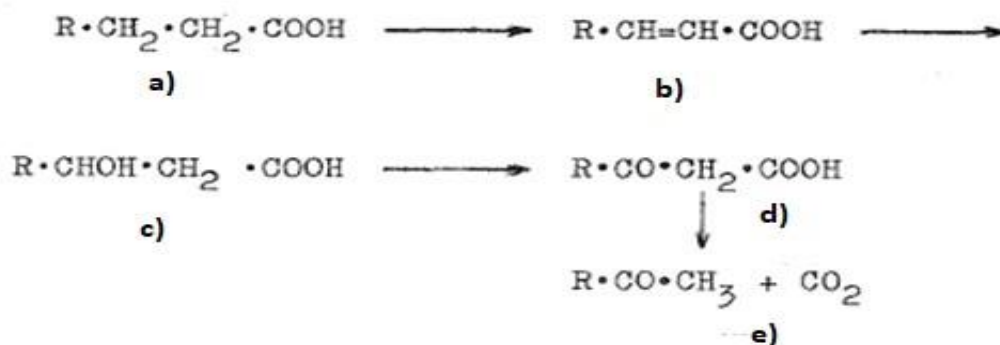
Ova vrsta kvarenja ulja javlja se kod sirovine skladištene u nepovoljnim uvjetima. **Hidrolitička razgradnja** uzrokuje hidrolizu esterske veze triacilglicerola uz oslobađanje 1-3 molekule masnih kiselina i glicerola, što posljedično dovodi do povećanog udjela slobodnih masnih kiselina (SMK). Proces koji uzrokuju enzimi značajno se razlikuju od procesa do kojih dolazi djelovanjem mikroorganizama. Prvi su karakteristični za ulja i masti u samoj sirovini dok se drugi odnose na ulja, masti, te proizvode koji ih sadrže u većem udjelu.

Udio SMK koji je dozvoljen u jestivim rafiniranim uljima iznosi do 0,3 % izražen kao postotak (%) oleinske kiseline, a u hladno prešanim i djevičanskim uljima je do 2 %.



Slika 10 Hidrolitička razgradnja triacilglicerola

β -ketoosidacija je proces u kojem mikroorganizmi u prisustvu zraka napadaju zasićene masne kiseline (metilensku grupu u β -položaju nastaju β -keto kiseline i metil keton). Uzročnici reakcije su bakterije roda *Bacillus* i gljivice roda *Aspergillus* i *Penicillium*. Metil ketoni su neugodnog mirisa i okusa te narušavaju organoleptička svojstva ulja.



Slika 11 Kvarenje ulja β -ketoosidacijom

a) zasićena masna kiselina, b) β -nezasićena masna kiselina, c) β -hidroksi masna kiselina, d) β -keto kiselina, e) metil keton (Moslavac, 2015)

2.2.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja masti i ulja su;

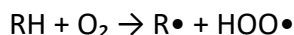
1. Autooksidacija,
2. Termooksidacijske promjene i
3. Reverzija.

Autooksidacija

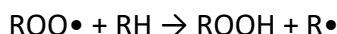
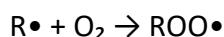
Autooksidacija je vrsta kvarenja biljnih ulja koja nastaje vezanjem kisika na nezasićene masne kiseline. Autooksidacija može biti brža ili sporija što ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju (prooksidansi) ili usporavaju (antioksidansi) oksidaciju. Proces autooksidacije se ne može zaustaviti, ali se može ubrzati ili usporiti. Autooksidacija je lančana reakcija koja se odvija u tri faze (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Rade i sur., 2001).

Autooksidacija se odvija u tri faze:

1. Inicijacija. Dolazi do stvaranja slobodnih radikala masnih kiselina ($R\bullet$) vezanjem kisika iz zraka na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina (RH). Ova faza se odvija sporo zbog odsustva ili niske koncentracije hidroperoksida.

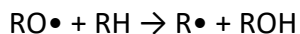
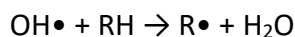


2. Propagacija. Vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina ($R\bullet$) nastaju slobodni radikali peroksida ($ROO\bullet$) koji oduzimaju vodik drugoj masnoj kiselini (RH). Na ovaj način nastaje hidroperoksid ($ROOH$) i još jedan slobodni radikal ($R\bullet$):

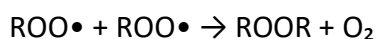
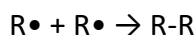


Hidroperoksidi se smatraju katalizatorima reakcije autooksidacije. Djelovanjem povišene temperature lako se razgrađuju na slobodne radikale ($RO\bullet$, $ROO\bullet$) i razgradne oksidacijske produkte (ketoni, aldehidi i dr.) odgovorne za užegli miris ulja.

Razgradnja hidroperoksida:



3. Terminacija. Međusobnim povezivanjem slobodnih radikala dolazi do stvaranja inaktivnih i stabilnih polimernih molekula:



Terminacija predstavlja kraj procesa autooksidacije ulja. Reakcije autooksidacije pospješuje prisutnost prooksidansa: svjetla, iona metala (Cu, Mn, Ni) i povišene temperature, a usporava ju dodatak antioksidanasa koji na sebe vežu slobodne radikale. Dodatno usporavanje oksidacijskih reakcija moguće je postići čuvanjem biljnih ulja u tamnim bocama i prostorijama bez dnevnog svjetla (Shahidi, 1997; Galović, 2018; Moslavac, 2015; Čorbo, 2008).

Sekundarni produkti autooksidacije ulju daju neugodan, užegnut miris i okus, a nastaju razgradnjom hidroperoksida (primarni produkti autooksidacije).

RH-masne kiseline

R*, RO*- slobodni radikali

ROO*- radikal peroksida

ROOH - hidroperoksid

HOO*- radikal vodikovog peroksida

R-R, ROOR - polimeri

Termooksidacijske promjene

Osim oksidacije, pri zagrijavanju masti i ulja na više temperature iznad 150 °C, u prisustvu zraka, dolazi i do termooksidacijskih promjena. Stupanj termooksidacijskih promjena ovisi i o vrsti masti/ulja, temperaturi i dužini zagrijavanja. Nakon određenog vremena, kada su ulja izložena višim temperaturama, u njima će se uz produkte oksidacije naći i produkti termooksidacije (cikličke masne kiseline, dimeri i polimeri triacilglicerola, oksipolimeri i dr.). Više produkata termooksidacije nastaje ukoliko je stupanj nezasićenosti veći, pa tako kod ulja s većim sadržajem linolne kiseline (preko 50 %) stvaranje novih spojeva nastupa vrlo brzo te već nakon 10 – 20 sati zagrijavanja pri 170 – 180 °C ova ulja više nisu upotrebljiva. Paralelna istraživanja termooksidacijskih promjena nekoliko vrsta ulja prilikom prženja krumpira, pokazala su da je suncokretovo ulje najosjetljivije, jer sadrži čak 60 – 75 % linolne kiseline. Kako bi stupanj termooksidacijskih promjena ostao što niži, za prženje je preporučljivo radije koristiti masti, biljnog ili animalnog porijekla ili pak ulja koja imaju niži sadržaj linolne kiseline

(npr. ulje kikirikija). Produkti termooksidacije izrazito su nepogodni za ljudski organizam pa je tijekom prženja vrlo važno pratiti stupanj ovih promjena i na vrijeme ulje, odnosno mast zamijeniti novom, svježom, jer tijekom prženja namirnice apsorbiraju 25 do 40 % masnoće. Osim promjene sastava ulja, termooksidacija uzrokuje i vizualne promjene, poput promjene boje i porasta viskoziteta. U nekim su zemljama dozvoljeni aditivi, koji mogu znatno usporiti termooksidacijske promjene, a najviše se u tu svrhu primjenjuju silikoni (polidimetilsilkosan) u koncentraciji 2 ppm. Upotreba aditiva još je uvijek predmet brojnih rasprava, zbog mogućih negativnih posljedica po ljudsko zdravlje.

Reverzija

Reverzija je kvarenje ulja karakteristično za određene vrste ulja (sojino i repičino). Tijekom kraćeg vremena čuvanja javlja se neugodan okus i miris na sirovinu, travu i ribu koji posebno postaju izraženi tijekom zagrijavanja ulja. Da bi se usporila reverzija primjenjuje se djelomična hidrogenacija ulja kako bi se uklonila linolenska kiselina ili se dodaju aditivi koji povećavaju održivost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Svjetlost značajno smanjuje održivost ulja, odnosno ubrzava pojavu reverzije pa se preporučuje pakiranje u ambalažu koja ima mogućnost zaštite od utjecaja svjetla. Primjena fluorescentnog testa pokazala je da je ulje soje već nakon 20 sati imalo naglašenu reverziju, dok su kod ulja suncokreta i kukuruznih klica organoleptičke promjene nastupile nakon 120 sati čuvanja (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980).

2.3. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Jedna od najvažnijih značajki kvalitete ulja je sastav masnih kiselina koje su u njima sadržane te je upravo iz tog razloga važno spriječiti, odnosno odgoditi negativne promjene koje dovode do njihove degradacije, smanjenja kvalitete i nutritivne vrijednosti ulja.

Za stabilizaciju masti i ulja koriste se antioksidansi koji mogu biti prirodni ili sintetski spojevi te sinergisti, kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje ali produljuju djelovanje antioksidansa 1 do 3 puta.

2.3.1. Antioksidansi

Antioksidansi se koriste za stabilizaciju jestivih ulja i masti. Dodani u malim koncentracijama, u manjoj ili većoj mjeri usporavaju proces autooksidacije. Danas je poznat veći broj prirodnih i sintetskih antioksidanasa koji se koriste kao inhibitori oksidacije. Svaka zemlja prema svojim zakonskim propisima određuje koji antioksidansi i u kojim količinama su dozvoljeni kao aditivi za jestiva ulja i masti (Čorbo, 2008). Najbolja antioksidacijska svojstva imaju polifenolni spojevi, vitamini, karotenoidi i lecitin. Osim vezanja slobodnih radikala mogu reagirati s metalnim ionima te kisikom u svrhu zaštite ulja od nepoželjnih promjena. Koliko je neki antioksidans aktivan moguće je pratiti kvantitativnim određivanjem autooksidacijskih produkata (Shahidi, 1992). Dodatkom odgovarajućih količina, antioksidansi mogu usporiti oksidacijske promjene za 3 do 6 puta (Yanishlieva i Marinova, 2001).

Antioksidacijsko djelovanje nekog antioksidansa može se izraziti pomoću stabilizacijskog (zaštitnog) faktora (PF), koji pokazuje koliko se puta povećava održivost nekog ulja dodatkom antioksidansa.

$$\text{Zaštitni faktor (PF)} = \text{IP}_x / \text{IP}_k$$

IP_x – induksijski period uzorka ulja sa dodatkom antioksidansa (h),

IP_k – induksijski period uzorka ulja bez dodanog antioksidansa (h).

Vrijeme indukcije je broj sati potreban da ulje dostigne peroksidni broj 5 mmol O₂/kg. Povećanjem koncentracije antioksidansa povećava se i oksidacijska stabilnost ulja, no neki antioksidansi u većoj koncentraciji djeluju suprotno te ubrzavaju oksidacijsko kvarenje ulja (Bandoniene i sur., 2000).

Mehanizam djelovanja

Radikal-akceptori ili „hvatači“ radikala su primarni antioksidansi. Oni hvataju alkil radikale (R•) u fazi inicijacije (indukcije), a u fazi propagacije peroksi radikale (ROO•). Čine to tako što imaju dostupan vodikov atom koji doniraju radikalima (kao u fenolima i aminima) ili reakcijom zajedno sa radikalima (npr. visoko nezasićeni spojevi poput karotena). Finalni produkti su dovoljno

stabilni i ne uključuju se u proces oksidacije. Indukcijski period je vrijeme u kojem se stvaraju slobodni radikali, a antioksidansi djeluju.



Produkti koji se prvi formiraju iz antioksidanasa i dalje imaju antioksidacijsku aktivnost stoga neki antioksidansi mogu spriječiti dva ili više niza propagacije (Gunstone, 2004). Primarni antioksidansi mogu biti fenoli, hidrokvinoni, galati, BHA (butil hidroksianisol), BHT (butil hidroksitoluen), flavonoidi, tokoferoli, askorbati, ekstrakti biljaka i začina, antioksidansi nastali procesiranjem (Eskin i Przybylski, 2001). Sekundarni antioksidansi uklanjaju metalne ione koji u procesu autooksidacije potpomažu fazu inicijacije. U njih ubrajamo etilendiamin tetraoctena kiselina (EDTA), limunska kiselina, fosforna kiselina i određene aminokiseline. Koriste se sa primarnim antioksidansima (Gunstone, 2004).

Vrste antioksidanasa

Antioksidansi mogu biti:

- prirodni i
- sintetski.

U prirodne antioksidanse ubrajaju se amino kiseline i dipeptidi, hidrolizati proteina, proteini topljivi u vodi, anorganske soli, fosfolipidi, tokoferoli i njihovi derivati, karatenoidi i askorbinska kiselina. Najznačajniji su tokoferoli. Poznato je osam tokoferola, a najvažniji su:

α -tokoferol, β -tokoferol, γ -tokoferol i δ -tokoferol. Međusobno se razlikuju po svom biološkom i antioksidacijskom djelovanju. Zbog svog najboljeg vitaminskog djelovanja α -tokoferol je dobio naziv vitamin E. Štiti nezasićene masne kiseline u organizmu od procesa oksidacije sprječavanjem nastajanja slobodnih radikala. Antioksidacijsko djelovanje najviše pokazuju, γ -tokoferol i δ -tokoferol.

Sintetski antioksidansi spadaju u skupinu prehrambenih aditiva. Dobivaju se kemijskim putem stoga nisu prirodni sastojci hrane. U Hrvatskoj je upotreba aditiva, antioksidanasa regulirana Pravilnikom o prehrani aditivima NN 81/2008 (MZSS, 2008). Sintetski antioksidansi koji se primjenjuju za stabilizaciju sirovih i rafiniranih biljnih ulja u proizvodnji i preradi su

butilhidroksianisol (BHA – E320), butilhidroksitoluen (BHT), grupa alkil estera galne kiseline (propil galat - PG, butol galat - BG oktil galat – OG, dodecil galat), tercijarni butilhidrokinon (TBHQ).

2.3.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodavanjem uz antioksidanse produžuju njihovo djelovanje čak do 3 puta. Količina sinergista koja se dodaje regulirana je zakonskim propisima. Uz antioksidanse dodaju se od 0,005 do 0,02 %, najčešće po završetku procesa dezodorizacije ulja (Čorbo, 2008). Sinergisti koji se najviše koriste u kombinaciji sa antioksidansima su organske kiseline (limunska, askorbinska, vinska i octena) i lecitin. Unutar masti i ulja vežu i inaktiviraju ione metala, čime sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje te radikalima antioksidansa doniraju vodik (H) čime regeneriraju molekule antioksidansa. Svaki antioksidans ima svoj sinergist koji mu pospješuje djelovanje, a koji sinergist je najprikladniji za pojedini antioksidans moguće je utvrditi raznim ispitivanjima (Čorbo, 2008).

Sinergisti se još nazivaju i sekundarni antioksidansi zato što ne prevode izravno slobodne radikale u stabilne molekule.

2.4. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

Postoji nekoliko metoda koje se koriste za određivanje stupnja oksidacije biljnih ulja i masti. Ni jedna metoda za praćenje oksidacijskih promjena ne obuhvaća sve produkte razgradnje stoga se primjenjuje više metoda s ciljem boljeg uvida u stupanj oksidacije. Najčešće se primjenjuju sljedeće metode (Dimić, 2005):

Senzorske metode

Senzorske metode temelje se na određivanju organoleptičkih svojstava ulja (mirisa, okusa i boje). Rezultati senzorske metode često nisu pouzdani jer se temelje na subjektivnim dojmovima ispitivača. Užegli miris uzrokuju sekundarni oksidacijski produkti, posebice aldehidi i ketoni. Metoda plinske kromatografije koja je preciznija i objektivnija može se koristiti kao

zamjena za senzorske metode ocjenjivanja te je pomoću nje moguće zamijeniti senzorske metode (Dundović, 2020; Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Kemijske metode

Ove metode vidljive su u **Tablici 3**.

Tablica 3 Kemijske metode za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja (Dimić i Turkulov, 2000)

Kemijska metoda	Ispitivani parametar
Peroksidni broj (Pbr)	Peroksidi
TBK test (broj)	Malonaldehid
Karbonilni broj	Svi spojevi sa karbonilnom grupom
Anisidinski broj (Abr)	Nehlapljivi karbonilni spojevi
Kreis test	Epoksaldehidi i acetali
Oksidacijska vrijednost (OV) ili totox broj	$OV=2Pbr + Abr$, ukupni sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije

Peroksidni broj (Pbr)

Jedna od najstarijih i najčešće primjenjenih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije ulja i masti jest određivanje peroksidnog broja. Za određivanje se najviše koriste jodometrijske metode. Izražava se u vrijednostima milimolovima aktivnog kisika po kilogramu masti ($\text{mmol O}_2/\text{kg}$) (Dimić, 2005).

Anisidinski broj (Abr)

Pomoću anisidinskog broja određuje se količina sekundarnih produkata oksidacije (karbonilnih spojeva), a temelji se na reakciji viših nezasićenih aldehida s p-ansidinom u kiselom mediju. Određivanjem Abr broja dobiva se uvid u kvalitetu i stabilnost jestivih ulja.

Totox broj (Oksidacijska vrijednost, OV)

Totox broj ukazuje u kojoj količini su u ulju prisutni primarni i sekundarni oksidacijski produkti. Oksidacijska vrijednost (OV) se izračunava iz vrijednosti peroksidnog i anisidinskog broja prema izrazu: $OV=2Pbr+Abr$.

Fizikalne metode

Neke od fizikalnih metoda koje se koriste za određivanje stupnja oksidacije ulja su:

- Metode polarografije i kulometrije korištene za određivanje hidroperoksida
- Kromatografija u koloni (određivanje polarnih i polimernih spojeva) i plinska kromatografija (određivanje isparivih komponenti),
- IR spektrofotometar i metode index refrakcije za određivanje produkata oksidacije,
- UV- spektrofotometar koji utvrđuje prisutnost konjugiranih diena i triena,
- HPLC za određivanje malonaldehida i sekundarnih produkata,
- Fluorescencija kojom se određuju karbonilni spojevi i dr. (Dimić i Turkulov, 2000).

2.5. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA

Održivost ulja predstavlja vrijeme za koje se ulje može sačuvati od autooksidacije. Kako bi se unaprijed odredilo vrijeme tijekom kojeg se proizvodi mogu sačuvati bez da im se promijeni kvaliteta jako je važno poznavanje održivosti. Metode koje se primjenjuju za utvrđivanje održivosti temelje se na ubrzanoj oksidaciji ulja pod utjecajem jednog ili više čimbenika koji ubrzavaju proces (Dimić, 2005; Oštrić-Matijašević i Turkulov,1980). Primjenom visoke temperature i namjernom izlaganju zraka može se postići ubrzana oksidacija. Stupanj nezasićenosti, prisutnost antioksidanasa, prooksidanasa te uvjeti skladištenja ulja određuju koliko brzo će doći do autooksidacijskih promjena unutar biljnog ulja.

Metode koje se najčešće koriste za određivanje održivosti ulja prikazane su u **Tablici 4** (Dimić i Turkulov, 2000; Polvillo,2004; Čorbo, 2008).

Tablica 4 Analitičke metode za utvrđivanje održivosti masti i ulja (Dimić i Turkulov, 2000)

Analitička metoda	Ispitivani parametar
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava
AOM test (engl. Active Oxygen Method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Niže masne kiseline, provodljivost
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske promjene

2.5.1. Schaal Oven test

Schaal oven test je jedna od najstarijih i najjednostavnijih metoda za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja. Uzorci ulja drže se u sušioniku ili termostatu na 60 °C ili 63 °C te se prati porast peroksidnog broja (Pbr) kao i senzorske promjene ulja nastale oksidacijom. Rezultati ovog testa moguće je izraziti kao:

- vrijeme (dani) tijekom kojeg Pbr doseže određenu vrijednost,
- dani tijekom kojeg nastupi užeglost ulja,
- vrijednost Pbr nakon određenog vremena provedbe testa (Čorbo, 2008).

2.5.2. Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method)

Kod ove metode uzorak ulja zagrijava se u Swift uređaju na temperaturi od 98 °C pri konstantnom propuhivanju zraka. Kao i kod Oven testa određuje se vrijednost Pbr u jednakim vremenskim intervalima. Ulja dobre održivosti nakon 8 sati ove metode moraju imati peroksidni broj manji od 5 mmol O₂/kg (Rade i sur., 2001).

2.5.3. Rancimat test

Rancimat test se provodi u Rancimat uređaju pri povišenim temperaturama od 100 °C, 110 °C i 120 °C uz uvođenje zraka kako bi se ubrzale reakcije oksidacije. Kod ovog testa za razliku od prethodnih mjeri se indukcijski period (IP) u satima na osnovi izdvojenih niže molekularnih hlapljivih kiselina u ulju koje nastaju kao produkti oksidacije. One mijenjaju elektrovodljivost deioniziranoj vodi u koju se unose. Niskomolekularne kiseline koje se detektiraju su mravlja, octena, propionska, maslačna kiselina i dr. (Čorbo, 2008).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak rada bio je ispitati utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost mješavine konopljinog i visokooleinskog suncokretovog ulja. Oksidacijska stabilnost mješavine ulja odredila se primjenom Schaal Oven testa ubrzane oksidacije pri 63 °C. Uzorci su postavljeni u sušionik gdje su im svakih 24h određivani parametri oksidacijskog kvarenja kroz 4 dana. Prije samog ispitivanja oksidacijske stabilnosti ulja, primjenom standardnih metoda određeni su pojedini parametri kvalitete: slobodne masne kiseline (SMK) i peroksidni broj (Pbr) ulja koji su osnovni pokazatelji kvalitete ulja.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Hladno prešano ulje konoplje

Sjemenke konoplje (*Cannabis sativa*) sadrže 80 % esencijalnih masnih kiselina što je više od bilo koje druge biljke. Konopljino ulje je jestivo ulje koje u svom sastavu ima gama linolensku i stearedonsku kiselinu koje igraju veliku ulogu u našem metabolizmu pod utjecajem stresa. Ulje konoplje ima zelenu boju različitih intenziteta i ugodan okus po orašastim plodovima. Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti koristio se uzorak dobiven iz tvrtke BB Oil.



Slika 12 Ambalaža ulja konoplje

Hladno prešano suncokretovo ulje (visokooleinsko)

Ulje suncokreta vrlo je cijenjeno zbog ugodnih senzornih svojstava i visoke biološke vrijednosti, koja je produkt sastava masnih kiselina i odgovarajućeg sadržaja vitamina E. Od

svih jestivih ulja upravo je suncokretovo ulje najbogatije vitaminom E. Ulje je svijetlo žute boje, neutralnog okusa. Uzorak suncokretovog ulja također je dobiven iz tvrtke BB Oil.



Slika 13 Ambalaža suncokretovog ulja

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti koristio se i uzorak mješavine konopljinog i suncokretovog ulja u omjeru 40:60, mase 50 g.

Antioksidansi (AO)

U ovom istraživanju korišteni su sljedeći antioksidansi:

- ekstrakt zelenog čaja 0,2 %,
- ekstrakt kadulje 0,2 %,
- ekstrakt tropa jabuke (24h, 65% EtOH) 0,2 %,
- ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) 0,2 %.

Ekstrakt zelenog čaja proizveden je maceracijom usitnjenih biljnih listića. Maceracija se provodila u etanolu na tamnom mjestu pri sobnoj temperaturi u trajanju od 24h. Zeleni čaj dobiven je iz listića biljke *Camellia sinensis L.*, trpkog je mirisa i sadrži kofein, katehin i epigalokatehin, a u ovom istraživanju korišten je u udjelu 0,2 %. Ekstrakt zelenog čaja proizvod je firme PODRAVKA d.d. u Hrvatskoj.

Ekstrakt kadulje dobiven je ekstrakcijom osušenih listova biljke kadulje (*Salvia officinalis L.*). Korišten je u koncentraciji od 0,2 % te ima intezivan miris. Proizvodi ga firma NATURETA u Hrvatskoj.

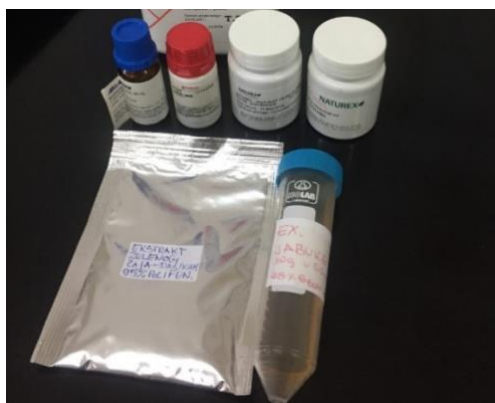
Ekstrakt tropa jabuke (65 % EtOH, 24h) dobiven je maceracijom tropa jabuke u tamnom prostoru pri 25 °C tijekom 24h. Način na koje je otapalo pripremljeno je sljedeći:

65 % EtOH: 182, 2 mL 99 % EtOH + 67, 82 mL H₂O

Ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) proizveden je u Francuskoj firmi NATUREX. Botaničko ime mu je *Rosmarinus oficinalis L.*, a dobiven je od listova ružmarina. Ekstrakt ružmarina je usitnjeni prah svijetle boje i topljiv je u ulju. Udio karnosolne kiseline je od 18 % do 22 %, zaštitini faktor (PF) veći je od 12 %, a suha tvar ekstrakta je od 92 % do 98 %. U ispitivanju održivosti ulja korišten je u koncentraciji 0,2 %, te uz sinergist limunsku kiselinu (0,01 %).

Sinergisti

Limunska kiselina je bijela kristalna tvar dobro topljiva u vodi, te je upotrijebljena kao sinergist (udjela 0,01 %) u kombinaciji s ekstraktom zelenog čaja i kombinaciji s ekstraktom ružmarina. Proizvođač T.T.T. d.o.o., Hrvatska.



Slika 14 Antioksidansi



Slika 15 Sinergist

Kofeinska kiselina prirodni antioksidans u praškastom obliku koji se nalazi u gotovo svim biljkama. U ispitivanju je upotrijebljena u udjelu 0,1 %.

Ružmarisnka kiselina je fenolni sekundarni metabolit poznat po brojnim zdravstvenim učincima. Dodana je u udjelu 0,1 %.

3.2.2. Metode rada

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Posljedica hidrolize triacilglicerola u prisustvu lipolitičkih enzima i vode je porast kiselosti jestivih biljnih ulja koja je izražena kao udio slobodnih masnih kiselina. SMK se izražava kao kiselinski broj, kiselinski stupanj ili kao postotak oleinske kiseline. U 5 g izvaganog uzorka ulja dodaje se smjesa etera i EtOH, nakon čega se tikvica promućka te se doda indikator fenolftalein. Sadržaj tikvice titrira se s 0,1M otopinom natrij-hidroksida (NaOH) do promjene boje. Udio SMK izražava se kao postotak oleinske kiseline prema formuli (1)

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = \frac{VxcxM}{10xm} \quad (1)$$

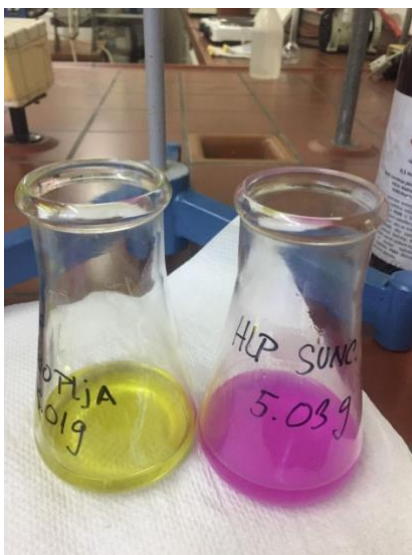
gdje je:

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

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

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

m – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 16 Određivanje slobodnih masnih kiselina

Peroksidni broj (Pbr)

Peroksidni broj je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Peroksidi predstavljaju primarne produkte oksidacije, odgovorne za daljnje lančane reakcije autooksidacije i stvaranje sekundarnih produkata koji uzrokuju užeglost ulja. Jodometrijskom metodom određuju se peroksidi u ulju oslobađanjem joda iz kalijevig jodida. Smjesa ledene octene kiseline i kloroforma dodaje se u tikvicu s 1 g odvagano uzorka te se nakon miješanja dodaje otopina kalij-jodida. Nakon toga slijedi mućkanje jednu minutu te razrjeđivanje prokuhanom i ohlađenjom, destiliranom vodom. Titracijom s 0,01 M otopinom natrijeva tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) određuje se količina oslobođenog joda uz indikator škrob. Rezultat se izražava kao mmol aktivnog O_2 nastalog iz peroksida prisutnih u kg ulja ($\text{mmol O}_2/\text{kg}$) prema formuli (2)

$$\text{Pbr} = \frac{(V_1 - V_0) \times 5}{m} \quad (\text{mmol O}_2/\text{kg}) \quad (2)$$

gdje je:

V_1 - volumen mL 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošen za uzorak ulja;

V_0 - volumen mL 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošen za slijepu probu;

m - masa uzorka (g).



Slika 17 Određivanje Pbr (promjena boje prilikom titracije)

Oven test

Oksidacijska stabilnost mješavine hladno prešanog konopljinog i suncokretovog ulja određena je Oven testom, izazivanjem ubrzane oksidacije ulja u sušioniku. Uzorci ulja s antioksidansima i synergistom zagrijavani su 30 minuta na konstantnoj temperaturu od 70 °C uz miješanje kako bi se uzorak homogenizirao. Nakon 30 minuta uzorci su prebačeni u sušionik te su im se svakih 24h pratile vrijednosti Pbr i senzorske promjene tijekom 4. dana testa.



Slika 18 Zagrijavanje i miješanje kod pripreme uzorka na 70 °C



Slika 19 Sušionik zagrijan na 63 °C



Slika 20 Pripremljeni uzorci postavljeni u sušioniku

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA PARAMETARA KVALITETE ULJA

U Tablicama 5, 6 i 7 vidljiva je usporedba parametara kvalitete uzoraka ulja s najvećim dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19)

Tablica 5 Hladno prešano ulje konoplje

Parametri kvalitete	Rezultati	Najveća dopuštena vrijednost prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima
Pbr (mmol O ₂ /kg)	3,00	7
SMK (% oleinske kiseline)	0,56	2

Pbr- peroksidni broj (mmol O₂/kg); SMK- slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline)

Tablica 6 Hladno prešano visokooleinsko suncokretovo ulje

Parametri kvalitete	Rezultati	Najveća dopuštena vrijednost prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima
Pbr (mmol O ₂ /kg)	2,03	7
SMK (% oleinske kiseline)	1,01	2

Pbr- peroksidni broj (mmol O₂/kg); SMK- slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline)

Tablica 7 Mješavina konopljinog i suncokretovog ulja (40:60)

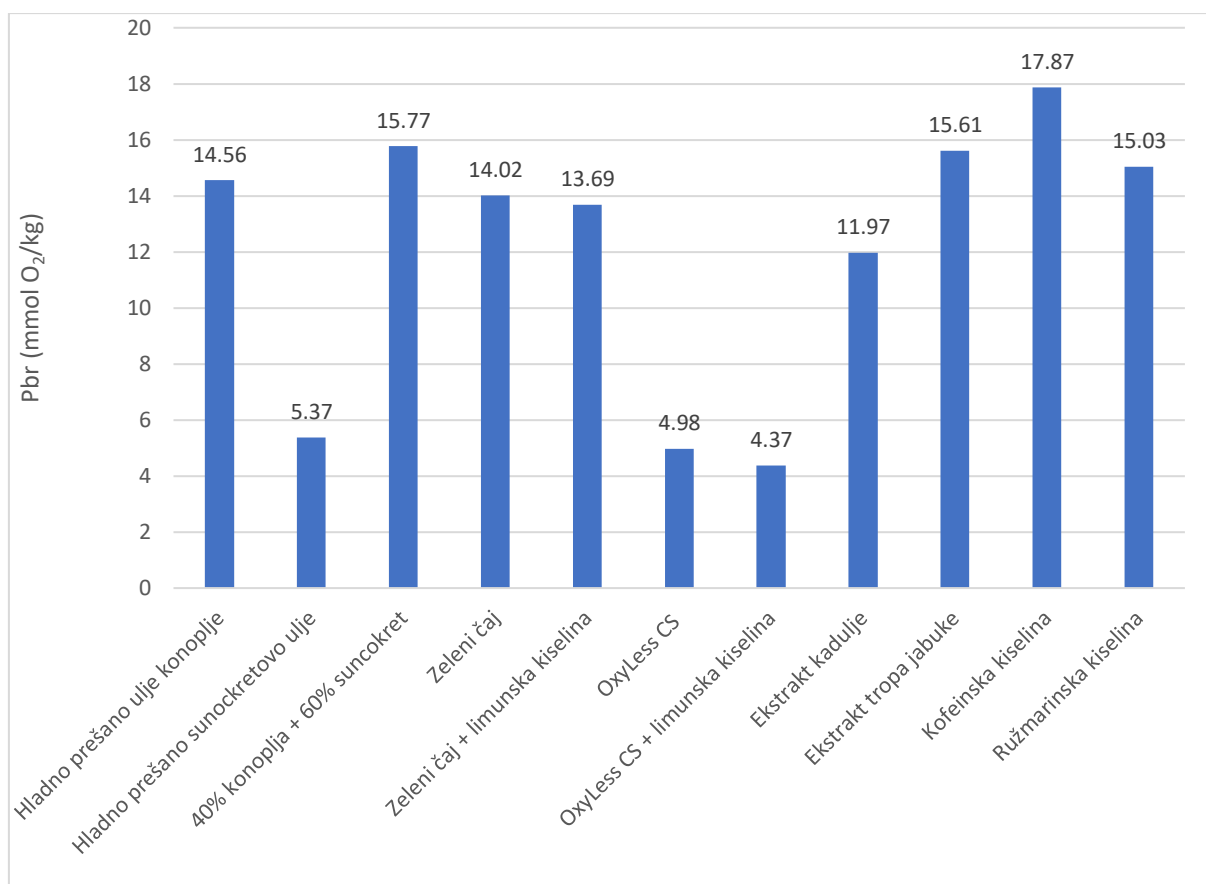
Parametri kvalitete	Rezultati	Najveća dopuštena vrijednost prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima
Pbr (mmol O ₂ /kg)	2,50	7
SMK (% oleinske kiseline)	0,90	2

Pbr- peroksidni broj (mmol O₂/kg); SMK- slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline)

4.2. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA DODATKA ANTIOKSIDANASA I SINERGISTA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST MJEŠAVINE HLADNO PREŠANOG ULJA KONOPLJE I SUNCOKRETA

Tablica 8 Utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa i sinergista na stabilnost mješavine hladno prešang konopljinog i visokooleinskog suncokretovog ulja (40:60)

UZORCI	Pbr (mmol O ₂ /kg)					
	Udio AO (%)	0. DAN	1. DAN	2. DAN	3. DAN	4. DAN
1. Hladno prešano ulje konoplje	-	3,00	5,03	6,98	9,69	14,56
2. Hladno prešano suncokretovo ulje	-	2,03	2,80	4,42	4,86	5,37
3. 40 % konopljino ulje + 60 % suncokretovo ulje	-	2,50	4,79	6,74	10,45	15,77
4. Ekstrakt zelenog čaja	0,2	2,50	5,53	9,05	11,96	14,02
5. Ekstrakt zelenog čaja + limunska kiselina	0,2 0,01	2,50	5,29	7,89	10,55	13,69
6. Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS)	0,2	2,50	1,89	2,86	3,96	4,98
7. OxyLess CS + limunska kiselina	0,2 0,01	2,50	2,01	3,34	4,04	4,37
8. Ekstrakt kadulje	0,2	2,50	4,89	7,28	9,53	11,97
9. Ekstrakt tropa jabuke	0,2	2,50	5,64	8,61	12,69	15,61
10. Kofeinska kiselina	0,1	2,50	5,51	8,51	12,82	17,87
11. Ružmarinska kiselina	0,1	2,50	4,59	7,59	11,17	15,03



Slika 21 Utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost mješavine hladno prešanog ulja konoplje i suncokreta nakon 4. dana provedbe Oven testa

5. RASPRAVA

Tablica 5 prikazuje rezultate ispitivanja osnovnih parametara kvalitete hladno prešanog ulja konoplje. Vrijednosti peroksidnog broja (3,00 mmol O₂/kg) i slobodnih masnih kiselina (0,56 % oleinske kiseline) ne prelaze maksimalno dopuštene vrijednosti Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) što ukazuje na dobru kvalitetu ovog ulja.

Tablica 6 prikazuje rezultate ispitivanja osnovnih parametara kvalitete hladno prešanog visokooleinskog suncokretovog ulja. Iz rezultata je vidljivo da je vrijednost peroksidnog broja ulja 2,03 mmol O₂/kg i SMK 1,01 % što znači da je ulje dobre kvalitete te je u skladu s vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19).

Tablica 7 prikazuje rezultate ispitivanja osnovnih parametara kvalitete mješavine konopljinog i suncokretovog ulja (40:60) (vrijednost peroksidnog broja i slobodnih masnih kiselina). Usporedno su prikazane maksimalne dopuštene vrijednosti navedenih parametara prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Dobivene vrijednosti ovih parametara za mješavinu ulja (Pbr – 2,50 mmol O₂/kg i SMK – 0,90 %) su u skladu s Pravilnikom.

Tablica 8 i Slika 21 prikazuju oksidacijsku stabilnost odnosno održivost mješavine hladno prešanog konopljinog i suncokretovog ulja sa i bez dodanih antioksidanasa i sinergista, koja je određena Schaal Oven testom na 63 °C, praćenjem peroksidnog broja (Pbr) kroz 4 dana. Polazna vrijednost peroksidnog broja za hladno prešano konopljino ulje iznosila je 3,00 mmol O₂/kg, za hladno prešano visokooleinsko suncokretovo ulje 2,03 mmol O₂/kg te za mješavinu konopljinog i suncokretovog ulja 2,50 mmol O₂/kg. U testu su sudjelovali sljedeći uzorci: uzorak hladno prešanog ulja konoplje bez dodanog antioksidansa, uzorak hladno prešanog visokooleinskog suncokretovog ulja bez dodanog antioksidansa, uzorak mješavine konopljinog i suncokretovog ulja (40:60) bez dodanog antioksidansa, uzorak mješavine ulja u koje je dodano 0,2 % ekstrakta zelenog čaja, uzorak mješavine ulja s 0,2 % ekstrakta ružmarina (OxyLess CS), mješavina ulja s 0,2 % ekstrakta kadulje, mješavina ulja s 0,2 % ekstrakta tropa jabuke (24 h, 65 % EtOH), uzorak mješavine ulja s 0,1 % kofeinske kiseline, uzorak mješavine ulja s 0,1 % ružmarinske kiseline te uzorci s dodatkom sinergista (limunska kiselina): uzorak s 0,2 % ekstrakta zelenog čaja + 0,01 % limunske kiseline te mješavina ulja s 0,2 % OxyLess CS i 0,01 % limunske kiseline.

Nakon zadnjeg dana provođenja testa (4. dan) uzorci hladno prešanog ulja konoplje, visokooleinskog suncokretovog ulja te mješavine konopljinog i suncokretovog ulja (kontrolni uzorak) bez dodanog antioksidansa i sinergista imali su vrijednost peroksidnog broja

14,56 mmol O₂/kg, 5,37 mmol O₂/kg i 15,77 mmol O₂/kg. Porast Pbr-a tijekom testa ukazuje da je došlo do oksidacijskog kvarenja ulja te je narušena njegova stabilnost. Nakon testa Pbr u uzorku hladno prešanog visokooleinskog suncokretovog ulja bez dodanog antioksidansa iznosila je 5,37 mmol O₂/kg što znači da je došlo do blagog oksidacijskog kvarenja ulja te je ulje dobre kvalitete. Razlog tome je visoki udio mononezasićene oleinske masne kiseline (80-90 %). Najbolje antioksidacijsko djelovanje nakon 4. dana provedbe Oven testa imali su uzorci mješavine ulja s ekstraktom ružmarina (OxyLess CS) te kombinacija ovog ekstrakta sa sinergistom limunske kiseline. Mješavina ulja s dodatkom ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) nakon četvrtog dana testa imao je vrijednost Pbr (4,98 mmol O₂/kg) dok je isti ekstrakt uz dodatak limunske kiseline kao sinergista imao malo nižu vrijednost peroksidnog broja (4,37 mmol O₂/kg). Vidljivo je da je dodani prirodni antioksidans ekstrakt ružmarina uvelike usporio oksidacijsko kvarenje mješavine ulja i time znatno produžio njegovu trajnost. Neučinkovito zaštitno djelovanje imao je uzorak mješavine ulja s dodatkom kofeinske kiseline, koji je nakon provedbe testa imao najvišu vrijednost peroksidnog broja (17,08 mmol O₂/kg) tj. veći Pbr u odnosu na kontrolni uzorak. Uzorak s dodatkom ekstrakta zelenog čaja te uzorak kombinacije zelenog čaja i sinergista limunske kiseline pokazuje da je došlo do porasta peroksidnog broja (14,02 mmol O₂/kg i 13,69 mmol O₂/kg). Dobivene vrijednosti pokazuju da je ekstrakt zelenog čaja neznatno djelovao kao antioksidans odnosno malo je usporio oksidacijsko kvarenje mješavine ulja u odnosu na kontrolni uzorak. Također, blago antioksidacijsko djelovanje imali su: uzorak s dodatkom ekstrakta tropa jabuke (EtOH 65 %) (Pbr 15,61 mmol O₂/kg) i uzorak s dodatkom ružmarinske kiseline (Pbr 15,03 mmol O₂/kg). Uzorak mješavine ulja s dodatkom ekstrakta kadulje (Pbr 11,97 mmol O₂/kg) čija je peroksidna vrijednost malo niža od prethodna dva ekstrakta. Dodatkom ekstrakta kadulje u mješavinu ulja postignuta je zadovoljavajuća zaštita prema oksidacijskom kvarenju, tj. efikasno se povećala stabilnost i održivost ulja. Vrijednost Pbr mješavine ulja nakon 4. dana testa iznosila je 11,97 mmol O₂/kg, dakle niža u odnosu na kontrolni uzorak.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju određivanja osnovnih parametara kvalitete te ispitivanja utjecaja dodatka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost mješavine hladno prešanog ulja konoplje i suncokreta (40 : 60) dobiveni su sljedeći zaključci:

1. Osnovni parametri kvalitete (Pbr i SMK) uzoraka ulja i mješavine ulja su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.
2. Mješavina konopljinog i suncokretovog ulja 40:60 (kontrolni uzorak) nakon 4. dana provedbe testa pokazuje određenu nestabilnost tj. manju otpornost prema oksidacijskom kvarenju.
3. Najveći peroksidni broj, a time i najnižu oksidacijsku stabilnost imao je uzorak mješavine hladno prešanog ulja konoplje i suncokreta s dodatkom kofeinske kiseline. To ukazuje na pojavu da kofeinska kiselina nije zaštitila mješavinu ulja od oksidacijskomg kvarenja.
4. Najbolje antioksidacijsko djelovanje pokazao je uzorak s dodatkom ekstrakta ružmarina (OxyLess CS) čija je vrijednost peroksidnog broja nakon četvrtog dana provedbe testa bila znatno niža u odnosu na primjenu drugih antioksidanasa.
5. Dodatak limunske kiseline kao sinergista poboljšao je antioksidacijsko djelovanje ekstrakta ružmarina (OxyLess CS) i povećao oksidacijsku stabilnost mješavine ulja.
6. Najnižu vrijednost peroksidnog broja imao je uzorak s dodatkom ekstrakta ružmarina (OxyLess CS) i sinergista limunske kiseline.
7. Dodatkom ekstrakta zelenog čaja u mješavinu ulja postignuta je mala zaštita od oksidacijskog kvarenja u odnosu na kontrolni uzorak (mješavina ulja).
8. Kombinacija sinergista limunske kiseline uz ekstrakt zelenog čaja dodatno je ostvarena zaštita mješavine ulja prema oksidacijskom kvarenju. To je vidljivo u smanjenju vrijednosti Pbr nakon provedbe testa.
9. Ekstrakt tropa jabuke je neznatno povećao stabilnost mješavine ulja. Pbr ulja nakon testa je bio malo niži od kontrolnog uzorka.

10. Također i dodatak ružmarinske kiseline pokazuje blagu stabilizaciju ispitivane mješavine ulja.
11. Dodatkom ekstrakta kadulje postignuta je zadovoljavajuća stabilizacija mješavine ulja, nakon 4. dana testa vrijednost Pbr ulja je smanjena u odnosu na kontrolni uzorak.
12. Uzorak mješavine ulja u kojem je bio dodan ekstrakt kadulje (0,2 %) osjetno je poprimio miris ovog prirodnog antioksidansa.
13. Boja uzoraka hladno prešanog konopljinog ulja bez dodatka antioksidansa postala je blago tamnija nakon 4. dana provedbe testa u odnosu na boju prvog dana ispitivanja.

7. LITERATURA

- Bandoniene D, Pukalskas A, Venskutonis P, PR and Gruzdiene: Preliminary screening of antioxidant stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80, 2000.
- Callaway JC: Hemp seed oil in a nutshell. *Inform, AOCS* 21:130-132, 2010.
- Čorbo S: Tehnologija ulja i masti. Univerzitetski udžbenik. Sarajevo, 2008.
- Dimić E, Radoičić J, Lazić V, Vukša V: Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – Problemi i perspektive. *Tematski zbornik, Novi Sad*, 2002.
- Dimić E, Turkulov J: Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Dimić E: Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultete, Novi Sad, 2005.
- Drevon C, Rustan A: *Fatty Acids: Structures and Properties*, University of Oslo, 2005.
- Dundović S: Utjecaj dodatka antioksidansa na održivost ulja noćurka. *Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek*, 2020.
- Eskin NAM, Przybylski R: Antioxidants and shelf life of foods. In Eskin NAM, Robinson DS.: *Food Shelf Life Stability*. CRS press, NY, Washington, 2001.
- Galović M: Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja biljke *Camelina sativa*. *Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek*, 2018.
- Gray JI: Measurement of Lipid Oxidation: A Review. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 1978.
- Gunstone FD: *The Chemistry of Oils and Fats*. Blackwell Publishing, UK, 2004
- Hoffmann G: *The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products*. Academic Press, London, 1989.
- Ljubisavljević M: *Prehrambeni proizvodi i pića. Privredni pregled, Beograd*, 1987.
- Mandić ML: *Znanost o prehrani. Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno - tehnološki fakultet Osijek*, 2003.
- Marccone M: *Analytical Techniques in Food Biochemistry. In Food Biochemistry and Food Processing*. Blackwell Publishing, USA, 2006.

- Mijić I: Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa L.*). Diplomski rad. Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2021.
- Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima. Narodne novine 11/19, 2019.
- Moslavac T: Tehnologija ulja i masti, nastavni materijali. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2015.
- MZSS, Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi : Pravilnik o preh.aditivima. Narodne novine 81/08, 2008.
- O’Brien RD: Fats and Oils: Formulating and Processing for Application, CRC Press, Washington, 2004.
- Odak I: Utjecaj antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2013.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti. Tehnološki fakultet. Novi Sad, 1980.
- Polvillo M, Marquez-Ruiz G, Dobarganes MC: Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long – term storage at room temperature, Journal of the American Oil Chemist Society 81, 2004.
- Rac M: Tehnologija biljnih ulja. Industrijska knjiga, Beograd, 1964.
- Rade D, Morkovčak Z, Štrucelj D: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida. Durieux, Zagreb, 2001.
- Rovellini, P., Cortesi, N., Fedeli, E.: Ossidazioni dei lipidi. Nota 1. Rivista Italiana delle Sostanze Grasse 74, 181-189, 1997.
- Scrimgeour C: Chemistry of Fatty Acids, Scottish Crop Research Institute. Dundee, Scotland, 2005.
- Shahidi F, Zhong Y: Antioksidants: Regulatory status. Bailey’s Industrial Oil and Fats Products. Newfoundland, Canada, str. 152, 2005.
- Shahidi F, Janitha PK, Wanasundara PD: Phenolic antioxidants, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 32:1, 67-103, 1992.
- Shahidi F: Natural antioxidants: an overview. In: Natural Antioxidants. Chemistry, Health Effects, and Applications. AOCS Press, Champaign, Illinois, str. 1-11, 1997.

- Sikorski ZE: Chemical and functional properties of food componensts. CRC Press, USA, 2003.
- Swern D: Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu. Znanje, Zagreb, 1972.
- Tokić M: Utjecaj antioksidansa i sinergista na održivost konopljinog ulja. Diplomski rad. Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2019.
- Unicomb A: Storage and Thermal Effects on the Oxidative Stability and Emulsion Characteristics of Hemp (*Cannabis sativa* L.) Oil-in-Water Emulsions. Doktorska disertacija. Dalhousie University Halifax, Nova Scotia, 2017.
- Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilization of edible oils with nature antioxidants. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 103, 2001
- Web 1, Web 2: <https://www.plantagea.hr/aromaterapija/kemizam-masnih-kiselina/> (13. lipnja 2022.)
- Web 3: <https://courses.lumenlearning.com/suny-mcc-organicchemistry/chapter/geometric-stereoisomers-cistrans/> (13. lipnja, 2022.)
- Web 4: Web 5: [www. agroklub.com](http://www.agroklub.com) (18. lipnja, 2022.)