

# Proizvodnja hladno prešanog bademovog ulja i stabilizacija s antioksidansima

---

**Pek, Valentina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:803368>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-24**

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**

Valentina Pek

**PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG BADEMOVOG ULJA I  
STABILIZACIJA S ANTIOKSIDANSIMA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2023.

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

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

**Proizvodnja hladno prešanog ulja kajsije i stabilizacija s antioksidansima**

*Valentina Pek, 0113142096*

**Sažetak:**

U ovom radu se ispitivao utjecaj procesnih parametara prešanja (pužna preša) jezgre badema na iskorištenje ulja. Promatralo se kako procesni parametri poput temperature glave preše, veličine otvora glave preše, frekvencija elektromotora utječu na iskorištenje i kvalitetu proizvedenog hladno prešanog bademovog ulja. Utvrđeno je da promjena pojedinih parametara ima utjecaj na proizvodnju hladno prešanog bademovog ulja. Standardnim metodama određeni su osnovni parametri kvalitete ulja. Također je ispitan utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost proizvedenog bademovog ulja. Testom ubrzane oksidacije (Oven test) ispitivana je efikasnost stabilizacije bademovog ulja s dodanim antioksidansima. Između ostalog, postupkom ekstrakcije biljnih tvari pripremljeni su ekstrakti (tinkture) i macerati (bademovo ulje s različitim biljkama). Rezultati istraživanja su pokazali da korištenje niže frekvencija elektromotora, niže temperature glave preše i manji promjer nastavka za izlazak pogače rezultira većom količinom proizvedenog bademovog ulja. Od ispitivanih prirodnih antioksidanasa ekstrakt ružmarina najbolje štiti bademovo ulje od oksidacijskog kvarenja.

**Ključne riječi:** pužna preša, bademovo ulje, Schaal Oven test, antioksidansi

**Rad sadrži:** 51 stranica  
22 slike  
9 tablica  
0 priloga  
39 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

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

**Datum obrane:** 28. rujna 2023.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

**Scientific area:** Biotechnical sciences  
**Scientific field:** Food technology  
**Course title:** Food engineering  
**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI. held on September 23, 2022.  
**Mentor:** Tihomir Moslavac, PhD, full prof.  
**Technical assistance:** Daniela Paulik, technical associate

### PRODUCTION OF COLD PRESSED APRICOT OIL AND ITS STABILIZATION WITH ANTIOXIDANTS

Valentina Pek, 0113142096

#### Summary:

This study investigated the impact of pressing process parameters (screw press) on the yield of almond kernel oil. It examined how process parameters such as the temperature of the press head, the size of the press head openings, and the frequency of the electric motor affected the yield and quality of the produced cold-pressed almond oil. It was determined that changes in certain parameters had an influence on the production of cold-pressed almond oil. Basic oil quality parameters were determined using standard methods. Additionally, the study examined the influence of adding natural antioxidants on the oxidative stability of the produced almond oil. The efficiency of stabilizing almond oil with added antioxidants was tested using an accelerated oxidation test (Oven test). Furthermore, plant material extraction was carried out to prepare extracts (tinctures) and macerates (almond oil with various plants). The research results demonstrated that using lower electric motor frequencies, lower press head temperatures, and a smaller cake outlet diameter resulted in a higher production quantity of almond oil. Among the tested natural antioxidants, rosemary extract provided the best protection against oxidative deterioration of almond oil.

**Key words:** screw press, almond oil, Schaal Oven test, antioxidants

**Thesis contains:** 51 pages  
22 figures  
9 tables  
0 supplements  
39 references

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

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

**Defense date:** September 28, 2023

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

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu i tehničarki Danieli Paulik čija su stručnost, podrška, angažiranost i izdvojeno vrijeme bili neizmjerljivo važni za uspješnu izradu ovog diplomskog rada.*

*Također, želim se zahvaliti svojoj obitelji, partneru i prijateljima koji su mi pružili neprocjenjivu podršku i motivaciju tijekom cijelog studiranja. Hvala vam što ste uvijek bili uz mene.*

## SADRŽAJ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. UVOD</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....                                   | <b>3</b>  |
| <b>2.1. Biljna ulja</b> .....                                   | <b>4</b>  |
| 2.1.1. Sastav ulja i masti .....                                | 4         |
| 2.1.2. Ulje badema .....  | 8         |
| <b>2.2. Priprema uljarica za skladištenje</b> .....             | <b>9</b>  |
| <b>2.3. Proizvodnja hladno prešanog ulja</b> .....              | <b>11</b> |
| 2.3.1. Čišćenje sjemenki .....                                  | 11        |
| 2.3.2. Prešanje .....   | 11        |
| 2.3.3. Bistrenje sirovog ulja .....                             | 13        |
| <b>2.4. Vrste kvarenja biljnih ulja</b> .....                   | <b>13</b> |
| 2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi .....                   | 13        |
| 2.4.2. Kemijski procesi .....                                   | 15        |
| <b>2.5. Stabilizacija biljnih ulja</b> .....                    | <b>17</b> |
| 2.5.1. Antioksidansi .....                                      | 18        |
| <b>2.6. Metode određivanja stupnja oksidacije ulja</b> .....    | <b>20</b> |
| 2.6.1. Senzorske metode.....                                    | 21        |
| 2.6.2. Kemijske metode.....                                     | 21        |
| 2.6.3. Fizikalne metode .....                                   | 23        |
| <b>2.7. Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja</b> .....    | <b>23</b> |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....                             | <b>25</b> |
| <b>3.1. Zadatak</b> .....                                       | <b>26</b> |
| <b>3.2. Materijali i metode</b> .....                           | <b>26</b> |
| 3.2.1. Materijali.....  | 26        |
| 3.2.2. Metode rada .....  | 27        |
| 3.2.2.1. Prešanje na kontinuiranoj pužnoj preši .....           | 27        |
| 3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete sirovine i ulja ..... | 31        |
| 3.2.2.3. Test stabilizacije ulja - Oven test .....              | 36        |
| <b>4. REZULTATI</b> .....                                       | <b>37</b> |
| <b>5. RASPRAVA</b> .....  | <b>41</b> |
| <b>6. ZAKLJUČCI</b> .....                                       | <b>45</b> |
| <b>7. LITERATURA</b> .....                                      | <b>48</b> |

## POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

**NMK** – nezasićene masne kiseline

**ZMK** – zasićene masne kiseline

**MK** – masne kiseline

**SMK** – slobodne masne kiseline

**ROO•** - slobodni radikal peroksida

**R•** - slobodni radikal masne kiseline

**A•** - slobodni radikal antioksidansa

**Pbr** – peroksidni broj

**OV** – oksidacijska vrijednost

**KOH** – kalijev hidroksid

**NaOH** – natrijev hidroksid

**KI** – kalijev jodid

**HPU** – hladno prešano ulje

## **1. UVOD**



Ovisno o tehnološkom procesu koji se koristi, biljna ulja se mogu klasificirati u određene kategorije:

- hladno prešana ulja,
- rafinirana ulja i
- djevičanska ulja (NN 11/2019).

Ovaj rad bavio se proizvodnjom hladno prešanog ulja iz jezgre koštice badema i praćenjem njegove oksidacijske stabilnosti dodatkom antioksidanasa. Iako je badem uvršten među orašasto voće, on je koštunica iz porodice ruža. Njegov plod sadržava: bjelančevine, kvalitetno ulje, ugljikohidrate, mineralne i aromatske tvari te je bogat vitaminima A, B1, B2, B6, i vitaminom E.

Također, bademovo ulje u sebi sadrži i dvije vrste esencijalnih masnih kiselina omega – 3 i omega – 6. Obiluje fitotvarima koje služe kako bi pružile snažnu zaštitu od bolesti srca te kao odlična prevencija za zaštitu od srčanog udara. Sva navedena svojstva te udio folne kiseline razlog su preporuke njegove konzumacije tijekom trudnoće.

U radu su korištena dva različita postupka ekstrakcije biljnih tvari u tekućine: tinkture i macerate. Tinkture su pripravljene na način da su biljke bile natopljene u etanol, a macerati u ulje.

Korištena je standardna metoda, ekstrakcije ulja po Soxhletu za određivanje udjela ulja u jezgri badema. Korišteni reagensi su eter i petroleter.

Uz određivanje udjela ulja u jezgri badema i pogačama, kao drugi dio zadatka određivana je i kakvoća jezgre badema i to određujući udio vode u jezgri i pogačama (nusprodukt prešanja). Također potrebno je bilo određivanje netopljivih nečistoća, SMK te peroksidnog broja koji se ubrajaju u standardne metode pomoću kojih se određuju osnovni parametri kvalitete hladno prešanog bademovog ulja.

Oksidacijska stabilnost hladno prešanog bademovog ulja s dodatkom antioksidanasa je praćena pomoću Oven testa te određivanjem peroksidnog broja tijekom 4 dana testa.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. Biljna ulja

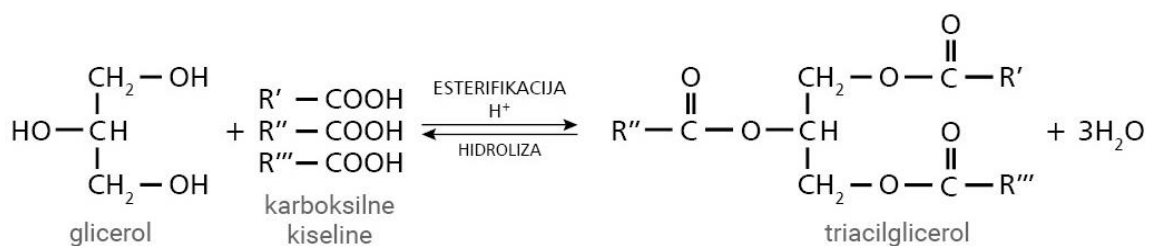
Ulja se, po svojoj građi, najvećim postotkom sastoje od triglicerida (triacilglicerola) MK. Uz to, ulja sadrže i fosfolipide, slobodne masne kiseline, monogliceride, digliceride i voskove. Ulja koja nose naziv jestiva ulja dobivena su od plodova biljaka uljarica ili njihovih sjemenki. Pod pojmom ulja podrazumijevamo tekući oblik triacilglicerola na temperaturi od 25 °C dok se pod pojmom masti misli na čvrste ili polučvrste oblike triacilglicerola pri sobnoj temperaturi (Swern, 1972). Sva biljna ulja, izuzev palminog ulja i ulja kikirikija, sadrže veći udio NMK (Čorbo, 2008). Za proizvodnju biljnih jestivih ulja/masti koristimo uljarice u kojima plodovi sadržavaju veću količinu ulja i to koristeći se osnovnim postupcima: prešanje – mehanička ekstrakcija te ekstrakcija ulja s određenim otapalima. Prilikom rada s određenim sirovinama koje zahtijevaju posebnu obradu koriste se i druge metode (Rac, 1964).

### 2.1.1. Sastav ulja i masti

Prethodno spomenuti trigliceridi, ulja i masti, spojevi su koji se nazivaju lipidi. Karakterizira ih nemogućnost topljenja u vodi, ali i mogućnost otapanja u organskim otapalima (eter, kloroform, heksan) (Sikorski, 2003). Prema svom sastavu, lipidi mogu biti podijeljeni na ulja, masti i voskove – složene lipide te fosfolipide, glikolipide, aminolipide, sulfolipide – jednostavne lipide. Uz to, poznajemo i derivate lipida – MK, masne alkohole, aldehide, ketone, ugljikovodike, vitamini A, D, E, K (liposolubilni vitamini) i dr. (Deuel, 1951).

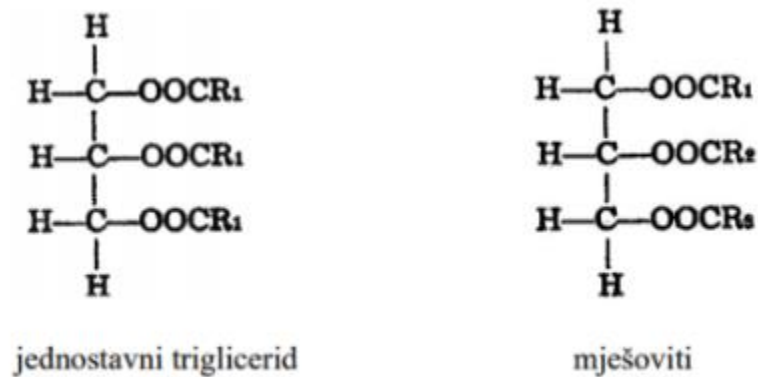
#### Triacilgliceroli

Esteri trihidroksilnog alkohola glicerola i monokarboksilnih kiselina nazivaju se trigliceridi ili triacilgliceroli. Sastoje se od tri molekule istih ili različitih monokarboksilnih MK vezanih za tri hidroksilne skupine glicerola (Jašić, 2009). **Slika 1** prikazuje reakciju kojom se dobivaju tri molekule vode i jedna molekula triacilglicerola naziva se esterifikacija (Moslavac, 2015).



**Slika 1** Reakcija nastajanja triacilglicerola (web 1)

U ovisnosti o tome koja će se masna kiselina vezati na glicerol nastaju i različiti trigliceridi prikazani na **Slici 2** (Moslavac, 2015). Ukoliko dođe do povezivanja tri identične MK nastaju jednostavni trigliceridi. Mješoviti trigliceridi nastaju kao posljedica povezivanja tri različite masne kiseline na molekulu glicerola (Čorbo, 2008).



**Slika 2** Vrste triglicerida (jednostavni i mješoviti triglicerid) (web2)

Samo 1-3 % sadržaja biljnih ulja čine monoacil i diacilgliceroli. Njihova emulgirajuća svojstva razlog su tome što ih kao emulgatore koristimo u prehrambenoj industriji ( Moslavac, 2015). Hoće li molekula glicerola imati 1 ili 2 slobodne skupine ovisi o tome koliko se masnih kiselina vezalo na nju. Postotak navedenih spojeva uvelike ovisi o količini hidrolitičnih reakcija koje se odvijaju, jer je poznato da hidrolizom triacilglicerola nastaju monoacil- i diacilgliceroli (Tokić, 2019).

### Masne kiseline

Svakoj masnoj kiselini možemo odrediti stupanj zasićenosti, prema tome one mogu biti:

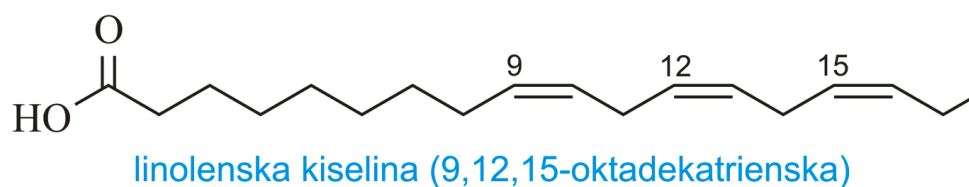
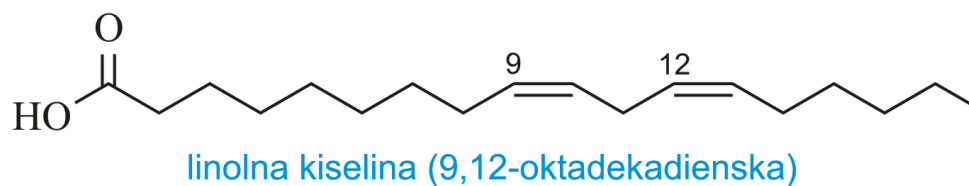
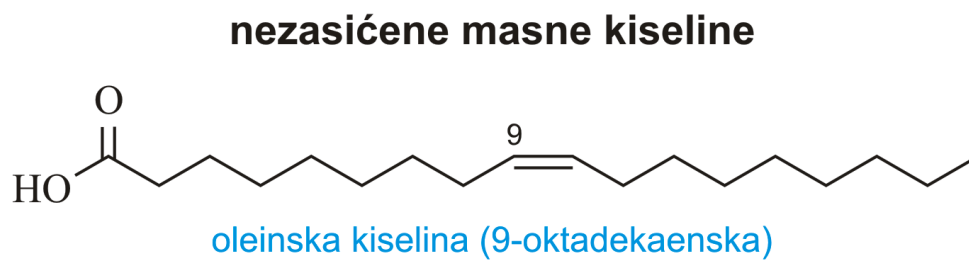
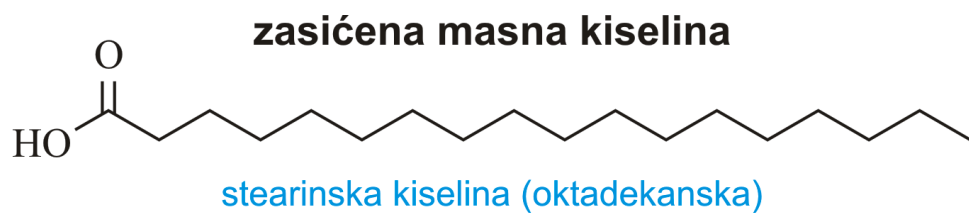
- zasićene masne kiseline,
- nezasićene MK – mononezasićene, polinezasićene (Swern, 1972).

MK su reaktivni dio triglicerida zbog njihovog značajnog utjecaja na fizikalna i kemijska svojstva (Swern, 1972). Prirodna ulja sadrže nerazgranate lančane ugljikovodike s parnim brojem C atoma i jednom COOH (karboksilnom skupinom), koja se sastoji od OH (hidroksilne) i C=O (karbonilne) skupine (Vrdoljak, 2019).

S obzirom na navedeno, jasno je za zaključiti da se MK međusobno razlikuju prema broju i stupnju nezasićenosti ugljikovog atoma u molekuli te prema položaju dvostrukih veza.

Prema broju ugljikovih atoma u lancu ugljikovodika MK možemo podijeliti na:

- MK do 8 ugljikovih atoma – MK kratkog lanca,
- MK od 8 – 12 ugljikovih atoma – MK srednjeg lanca,
- MK od 12+ ugljikovih atoma – MK dugačkog lanca (Swern, 1972).



**Slika 3** Građa masnih kiselina (web 3)

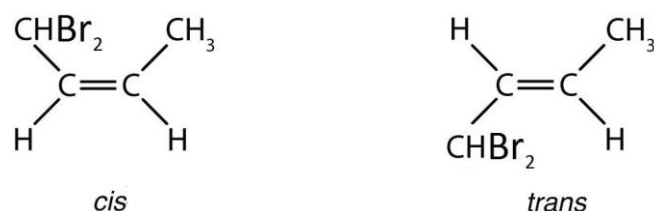
### Nezasićene masne kiseline (NMK)

**Slika 3** prikazuje važnije NMK. Linolna i linolenska masna kiselina su od velikog značaja. One, s obzirom da pripadaju polinezasićenim MK, lakše podliježu oksidacijskom kvarenju u usporedbi s uljima čiji sastav većinom čine mononezasićene masne kiseline (poput oleinske). Sadržaj od nekoliko dvostrukih veza čini ih nemogućim za sintezu u ljudskom organizmu. One se nazivaju esencijalnim masnim kiselinama upravo zbog te činjenice (Odak, 2013). Spomenute dvostruke veze glavne su odgovorne za snižavanje tališta NMK. Trigliceridi čija se molekula sastoji od zasićenih masnih kiselina zadržavaju tekuće agregacijsko stanje na 25 °C, dok se nezasićene masne kiseline pojavljuju u cis i trans konfiguracijama. Koja će se konfiguracija pojaviti ovisi o položaju atoma vodika vezanog na istoj ili suprotnoj strani u dvostrukoj vezi što je vidljivo na **Slici 4**. Prirodne NMK su u cis konfiguraciji, a tijekom hidrogenacije, procesiranja i zagrijavanja biljnih ulja nastaje trans geometrijska konfiguracija (O' Brien, 2004).

### Zasićene masne kiseline (ZMK)

Onaj ugljikovodični lanac u masnim kiselinama u kojemu dvostruke veze ne postoje govori o tome kako je masna kiselina zasićena. U tom slučaju sve su veze jednostruke jer su svi C atomi unutar tog lanca zasićeni H atomima (vodikovim) (Swern, 1972). Takve kiseline slabo su reaktivne. U uljima koje podrazumijevamo pod prirodnima najčešće se pojavljuju MK od 4-22 ugljikova atoma. One MK koje imaju 24 i 26 ugljikovih atoma su u obliku voskova, pa samim time, MK koje imaju veći broj C atoma imaju i veću konzistenciju (Hoffmann, 1989).

Točke vrelišta i tališta rastu proporcionalno povećanjem dužine lanca ugljikovodika, dok se gustoća i topljivost masti smanjuje.



**Slika 4** Cis i trans NMK

### 2.1.2. Ulje badema

S obzirom na njegova učinkovita svojstva, bademovo ulje je višestruko korisno i može se primijeniti u različitim industrijama. Osim što se koristi u prehrambenoj industriji, bademovo ulje je vrlo popularno u području njege kože i kose. Sadrži vitamine A, B1, B2 i B6 te vitamin E, kao i mnoge biljne bjelančevine koje su dobre za kožu i kosu. Svojstvo lakog upijanja u kožu te ne ostavljanje masnih tragova čini ga jednim od najdjelotvornijih ulja kada je riječ o regeneraciji kože. Osim toga, sadrži omega – 3 i omega – 6 masne kiseline, gdje prevladava oleinska masna kiselina.

Proces dobivanja ulja badema mehanička je ekstrakcija iz jezgre suhih koštica badema. Boja mu je svijetložuta, a miris i okus su svojstveni samom plodu badema. Osim navedenih benefita prilikom korištenja, važno je za napomenuti kako se ono koristi i u svrhu poboljšavanja intelektualne sposobnosti, ubrzavanja čišćenja jetre te jačanja imunološkog sustava (Web 4, Web 5).

**Tablica 1** Odnos broja grupe i sadržaja ulja (Domokos, 1997)

| Broj grupe | Sadržaj ulja |
|------------|--------------|
| I          | 30 %         |
| II         | 30-40 %      |
| III        | 40-50 %      |
| IV         | 50-60 %      |
| V          | >60 %        |

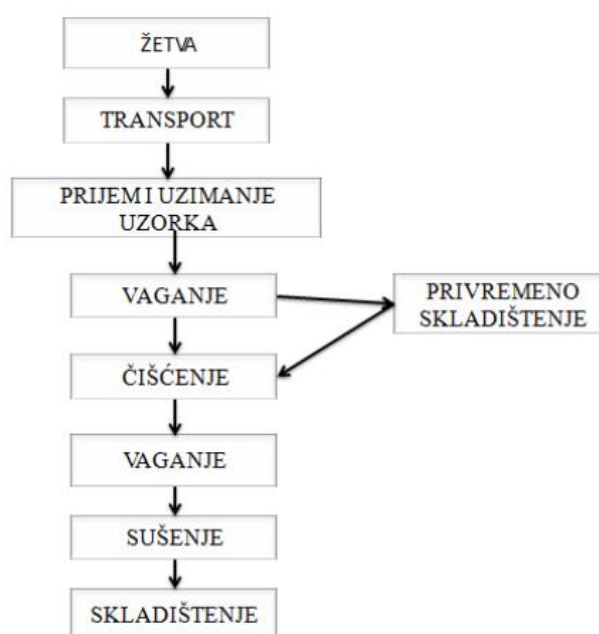
**Tablica 2** Kemijske karakteristike bademovog ulja

| Pokazatelj                            | (Karleskind, 1996) |
|---------------------------------------|--------------------|
| Viskozitet (cP); 20 °C                | 66 – 76            |
| Indeks refrakcije (n <sub>20D</sub> ) | 1,471 – 1,472      |
| Rel. zaprem. masa (20 % vode 20 °C)   | 0,911 – 0,917      |
| Jodni broj (g/100g)                   | 92 – 106           |
| Saponifikacijski br. (mg KOH/g)       | 189 – 196          |
| Točka očvršćivanja (°C)               | -10 – -20          |

## 2.2. Priprema uljarica za skladištenje

Svaku sirovinu potrebno je na pravilan način skladištiti kako bi se sačuvali svi sastojci u zrnu u njihovom prirodnom obliku. Tako se osigurava dostupnost sirovine tijekom cijele godine ne gubeći svoja nutritivna svojstva (Dimić, 2005). Pravilna priprema uključuje žetvu koja je pravilno izvršena te sakupljanje plodova u određeno vrijeme, ali i temeljito čišćenje i učinkovito sušenje sirovine. Cijela priprema sirovine za skladištenje je prikazana na shemi **Slika 5**

5



**Slika 5** Blok shema pripreme uljarica za skladištenja (Moslavac, 2015)

### Žetva uljarica

Kao i tijekom svake žetve, postoji mogućnost za određene gubitke. Oni će ovisiti o održavanju žetvenih strojeva, samoj vrsti uljarice, ali i o pravilnom izboru vremena žetve. Njih možemo minimizirati izvršavajući žetvu i poštujući prethodno navedena pravila. Samim time, proces oksidacijskog kvarenja znatno se ubrzava ukoliko je sjeme prezrelo jer ono sadrži veći udio SMK. Kvaliteta sirovine će ovisiti o tri perioda žetve: period prije žetve, period tijekom žetve te period završetka žetve (Dimić, 2005).



### **Čišćenje sirovine i uklanjanje nečistoća**

Bez obzira na način žetve, udio nečistoća prisutan je kod svih uljarica. Nečistoće su strane primjese koje mogu biti prisutne u većoj ili manjoj količini. Sadržaj nečistoća može biti smanjen odabirom ručnog umjesto strojnog branja, jer ono rezultira manjim udjelom stranih primjesa.

Strane primjese odvajamo tehnološkim operacijama odvajanja krutih čestica od sjemena i to prosijavanjem i rešetanjem, provjetravanjem, sortiranjem, pranjem, četkanjem i flotacijom. Takve operacija obavljaju se na posebnim uređajima (Čorbo, 2008).

### **Sušenje uljarica**

Sušenje je veoma bitan tehnološki postupak jer se osušena sirovina može čuvati dulji vremenski period. Time se ograničavaju štetne posljedice na samu kvalitetu ulja unutar uljarice. Ograničavanjem takvih posljedica dobiva se efikasnija prerada i veća količina proizvedenog ulja.

Uljarice sušimo kako bismo postigli niže udjele vlage u sjemenkama, a isto tako i da bi se spriječila biološka i enzimska aktivnost unutar samog zrna. Ukoliko je udio vlage visok to će rezultirati rastom mikroorganizama i povećanjem kiselosti ulja, što će uvelike imati utjecaj na kvalitetu ulja.

Voda u plodovima može biti prisutna u četiri oblika: slobodna voda, kapilarno vezana voda, nabubreni koloidi i kristalna voda (Čorbo, 2008). Sjeme krupnog zrna može imati do 10 % vlage, a sjeme sitnog zrna do 6 % vlage. Sušare u uljarskoj industriji mogu se podijeliti na: protočne sušare (za bilo koji tip sjemenki, princip sušenja zasniva se na kondukciji i konvekciji), sušare s rotirajućim valjkom (sušenje konvekcijom), koritaste sušare (sušenje kondukcijom) te vakuum sušare (sušenje kondukcijom) (Moslavac, 2015).

### **Skladištenje**

Za kontrolu respiracije zrna, ali i samozapaljenja zrna potrebno je pratiti parametre temperature i vlage. Potrebno je poštivati standarde za dopuštenu količinu vlage u zraku kako bi se spriječila mogućnost samozapaljenja sirovine (Rac, 1964; Dimić, 2005).

Sirovine je moguće skladištiti u podnim skladištima i/ili silosima, a razlikuju se po tome od kojih su materijala izgrađeni.

Prilikom skladištenja važno je obratiti pozornost na duljinu skladištenja – privremeno ili trajno. Podna skladišta su ona u kojima se sve vrste sirovina skladište u rasipanom stanju ili u vrećama, a silosi su ona skladišta koja sadrže veći broj ćelija te su opremljeni uređajima za transport sirovine. Stalna skladišta su sigurniji način za skladištenje sirovine zbog manje izloženosti sjemena oksidacijskim promjenama, ali i štetočinama. Za zaključiti je da ukoliko se sirovinu nepravilno skladišti kvaliteta ulja opada.

### 2.3. Proizvodnja hladno prešanog ulja

Hladno prešano ulje proizvedeno je iz nekoliko faza. One uključuju ljuštenje, čišćenje, mljevenje i prešanje. Njegovo dobivanje je posebno jer se koriste samo mehanički procesi, poput prešanja, bez upotrebe topline, a temperatura sirovog ulja ne smije preći 50 °C na izlazu iz postupka. Kako bi se povećala kvaliteta, sirovo je ulje moguće dodatno poboljšati postupcima centrifugiranja, filtriranja, dekantiranja ili pranja vodom (NN 11/2019). Hladno prešanje omogućuje da se bolje očuva boja, isto kao i okus te miris ulja.

Iako je HPU učinkovitije kada je riječ o senzorskim svojstvima, događa se da veća količina ulja zaostane u pogači. Možemo zaključiti da zbog toga HPU imaju znatno manji prinos (Prce, 2014).

#### 2.3.1. Čišćenje sjemenki

Kod čišćenja sirovine koje će biti podvrgnute procesu prešanja nije dopušten sadržaj bilo kakvih stranih primjesa (Dimić, 2005). Udio nečistoća značajno će smanjiti sadržaj proizvedenog ulja.

Nečistoće koje zaostanu u pogači odgovorne su za smanjivanje vrijednosti nusproizvoda koji se dobiva postupkom hladnog prešanja uljarice jer primaju vlagu. Čišćenjem osiguravamo da se uklone sve organske i anorganske nečistoće kako se ne bi narušila kvaliteta dobivenog ulja.

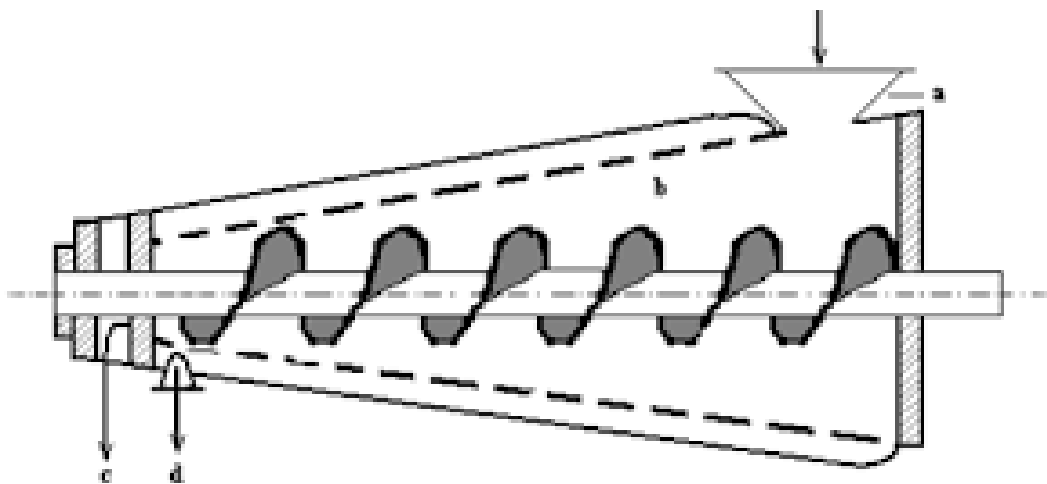
#### 2.3.2. Prešanje

Primjenom visokih tlakova omogućava se izdvajanje ulja iz uljarica, a takav tehnološki proces nazivamo prešanje. On se može provoditi na hidrauličnim prešama ili na kontinuiranim pužnim prešama. Korištenje određene preše ovisi o sirovini s kojom rukujemo te o kategoriji ulja kojeg imamo namjeru proizvesti.

Koja će preša biti odabrana za korištenje će ovisiti o kategoriji jestivog ulja koje se želi proizvesti, pa samim time i o izboru sirovine. Prije samog procesa potrebno je podesiti parametre na preši (temperatura grijača, veličina otvora, frekvencija elektromotora). Prilagođavanje parametara radimo sa ciljem dobivanja više kvalitete ulja te sa što višim udjelom iskorištenja sirovine (Dimić, 2005). Osnovni motivi prešanja su da ulje koje se proizvede ima i dalje karakteristični okus i miris za sirovinu od koje je ulje proizvedeno (Čorbo, 2008).

### Pužna preša

Na **Slici 6** prikazana je shema pužne preše. Njenu konstrukciju čini puž s čvrstim košem konusnog oblika, uređaja koji regulira debljinu pogače koja se dobije, zupčanog prijenosnika, kućišta preše te uređaja za doziranje sirovine. Prema načinu na koji rade, razlikujemo šaržne preše (diskontinuirane) i kontinuirane preše. Razlika među njima leži u njihovom kapacitetu proizvodnje ulja. Šaržne preše se koriste kod manjih kapaciteta proizvodnje, a kontinuirane kada je veći kapacitet proizvodnje ulja. Princip rada je takav da konusni oblik koša dovodi do toga da puž tiska volumen materijala iz šireg u užu prostor što onda uzrokuje cijeđenje sirovog ulja uslijed porasta tlaka.



**Slika 6** Shema pužne preše

### **2.3.3. Bistrenje sirovog ulja**

Primjenom pužne preše proizvedeno sirovo ulje ima manji ili veći udio netopljivih nečistoća (krute čestice iz sirovine), koje dovede do zamućenja sirovog ulja. Te nečistoće je potrebno ukloniti što se u industriji jestivih ulja provodi postupcima sedimentacije (taloženje), filtracijom ili centrifugiranjem (centrifugalni separator) tako pročišćeno ulje naziva se hladno prešano ulje i predstavlja finalni proizvod koji se skladišti u inox spremnike ili u staklene obojene boce.

### **2.4. Vrste kvarenja biljnih ulja**

Kvarenje ulja uzrokovano je enzimskim, kemijskim i mikrobiološkim procesima. Takvi procesi utjecat će na trajnost i kvalitetu ulja. Kvarenje biljnog ulja ovisi o mnogo čimbenika, no najvažniji je udio NMK te, kako je već spomenuto, načinu prerade i skladištenju sirovine.

Kvarenja ulja mogu biti uzrokovana enzimskom i mikrobiološkom razgradnjom (hidrolitička razgradnja,  $\beta$ -ketooksidacija) ili kemijskom razgradnjom (autooksidacija, termooksidacija i reverzija), što rezultira stvaranjem razgradivih spojeva, poput isparljivih karbonilnih skupina i niže molekularnih masnih kiselina, koje ulju daju izrazito neugodan miris i okus. Stoga, radi sprječavanja kvarenja ulja, nužno je provoditi mjere kontrole kroz sve faze proizvodnje, počevši od žetve ili berbe sirovina pa sve do skladištenja gotovog proizvoda (Oštrić, Matijašević i Turkulov, 1980).

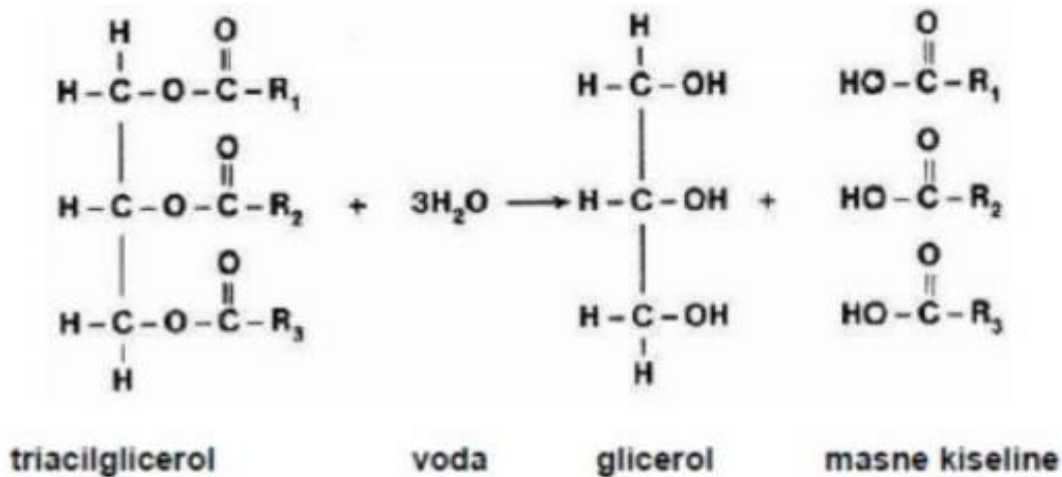
#### **2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi**

Svaka sirovina u sebi ima određeni udio stranih primjesa koje utječu na kvalitetu ulja, a one nastaju kao posljedica enzimskog i mikrobiološkog kvarenja. Regulacija kvarenja uključuje praćenje temperature, pH vrijednosti i aktivnosti enzima. Kako mikrobiološki, tako i enzimski procesi podijeljeni su na procese hidrolitičke razgradnje i  $\beta$  – ketooksidaciju (Čorbo, 2008).

#### **Hidrolitička razgradnja**

Reakcija hidrolize triacilglicerola uz djelovanje lipolitičkih enzima naziva se hidrolitička razgradnja. Ona se odvija pri povišenoj temperaturi te uz prisustvo vode, a uzrokuju ju enzimi lipaze.

Tijekom reakcije dolazi do cijepanje esterske veze između MK i glicerola unutar molekule triacilglicerola čime nastaju SMK. Ezimi lipaze zaslužni su za hidroliziranje esterskih veza u triacilglicerolima što za posljedicu ima oslobađanje SMK i glicerola. Takvim djelovanjem lipaza dolazi do nastanka monoglicerida i diglicerida, kao što je to prikazano na **Slici 7** (Drljepan, 2014). Udio SMK odredit će stupanj hidrolitičke razgradnje biljnog ulja.



**Slika 7** Reakcija hidrolitičke razgradnje triacilglicerola (Drljepan, 2014)

U skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), najviša dopuštena količina slobodnih masnih kiselina u jestivim biljnim uljima, kao što je i ulje u ovom radu koje je hladno prešano, iznosi 2 %.

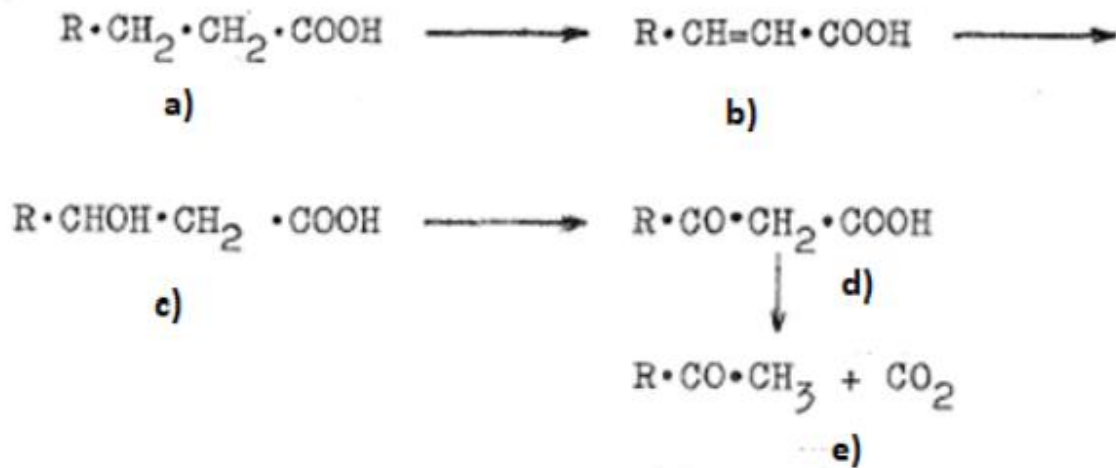
Za usporavanje ili zaustavljanje procesa hidrolitičke razgradnje, potrebno je inaktivirati lipolitičke enzime. Ovo se može postići zagrijavanjem na temperaturu iznad 80 °C ili hlađenjem na temperaturu ispod 20 °C.

### **β-ketooksidacija**

Plijesni (*Aspergillus*, *Penicillium*) te bakterije (*Bacillus mesentericus*, *Bacillus subtilis*) zaslužne su za mikrobiološki proces kvarenja ulja - β-ketooksidacija.

Navedene plijesni i bakterije djeluju na ZMK i time uzrokuju kvarenje popraćeno mirisom užglosti. U ovakvom kvarenju nastaju primarni produktati β – keto kiseline i metil ketoni kao metaboliti sekundarnih produkata. Navedena reakcija može se vidjeti na **Slici 8** (Moslavac, 2015). Iz prikazanog vidljiv je rezultat uz prisutnost kisika iz zraka.

Da bismo spriječili  $\beta$ -ketoosidaciju, moguće je primijeniti različite metode, kao što su pasterizacija, snižavanje pH-vrijednosti ispod 5, dodavanje aditiva, konzervansa ili sterilizacija.



**Slika 8** Prikazuje kvarenje ulja prouzrokovano  $\beta$ -ketoosidacijom: ( (a) ZMK, b)  $\beta$ -NMK, c)  $\beta$ -hidroksi MK, d)  $\beta$ -keto kiselina, e) metil keton) ) (Moslavac, 2015)

### 2.4.2. Kemijski procesi

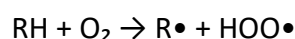
Pod pojmom kemijski procesi smatramo one procese koji obuhvaćaju autooksidaciju, termooksidacijske promjene te reverziju biljnih ulja.

#### Autooksidacija

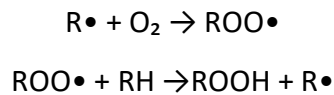
Djelovanjem kisika na dvostruke veze u nezasićenom lancu MK nastaju radikali koji su slobodni te se tako događa proces autooksidacije. Radikali će nastati cijepanjem kovalentne veze (homolitičko cijepanje), prilikom čega će svaki elektron pripasti jednom atomu. Kao i do sada, brzina ovog procesa ovisiti će o vrsti i kvaliteti ulja, ali i načinu skladištenja te udjelu stranih primjesa.

Autooksidacija ima 3 faze odvijanja:

- 1. Inicijacija:** uključuje nastanak slobodnih radikala MK ( $\text{R}\cdot$ ) vezanjem  $\text{O}_2$  iz zraka na dvostruke veze NMK (RH). Odsustvo ili niske koncentracije hidroperoksida uzrokovati će da se ova faza odvija sporo.

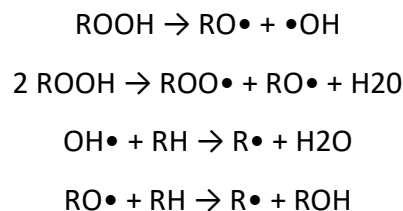


- 2. Propagacija:** vezanje  $O_2$  na radikale u MK koji su slobodni ( $R\bullet$ ). Prilikom procesa propagacije nastaju slobodni radikali peroksida ( $ROO\bullet$ ), te oni zatim preuzimaju vodik iz druge MK (RH). Ovu fazu karakterizira to što u njoj nastaje dodatni slobodni radikal ( $R\bullet$ ) i hiperoksid ( $ROOH$ ).

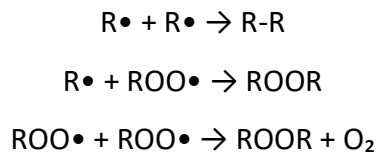


Hidroperoksidi su katalizatori u autooksidacijskim reakcijama. Razgrađuju se na slobodne radikale djelovanjem visoke temperature ( $RO\bullet$ ,  $ROO\bullet$ ).

Razgradnja hidroperoksida:



- 3. Terminacija:** prilikom međusobnog povezivanja slobodnih radikala stvaraju se inaktivne i stabilne polimerne molekule.



Ova faza ujedno predstavlja kraj samog procesa autooksidacije. Reakcijom radikala koji su slobodni nastaju ranije spomenuti polimeri (R-R, ROOR) kojima nisu svojstvena svojstva radikala te tu dolazi do završetka autooksidacije (Koprivnjak, 2006). Nju mogu poboljšati i ubrzati prooksidansi: svjetlo, ioni metala te povišene temperature, a usporiti dodavanje antioksidansa koji će na sebe vezati slobodne radikale (Shahidi, 1997; Moslavac, 2015).

### Termooksidacijske promjene

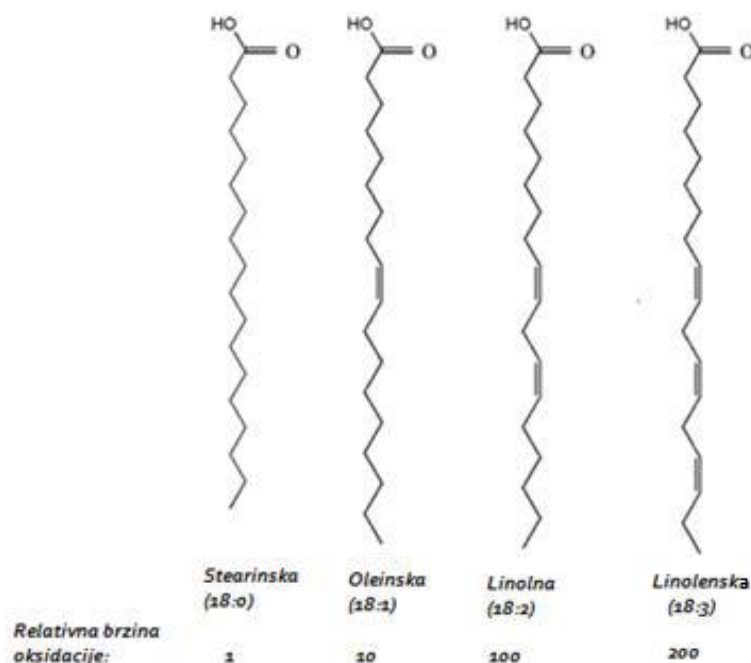
Kada su temperature više od  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (prženje hrane) moguća je pojava termooksidacijskih promjena uz prisustvo kako zraka tako i vodene pare. MK koje sadrže više dvostrukih veza biti će sklonije termooksidacijskim promjenama. Imajući to na umu, poželjno je ne konzumirati ulja takvih karakteristika kod primjene višestrukog prženja hrane. Preporučena je primjena biljnih i animalnih masti jer tamo prevladavaju zasićene MK.

Termooksidacijske promjene za posljedicu imaju stvaranje nepoželjnih produkata koji smanjuju kvalitetu ulja – cikličke MK, hidroperoksidi i dr., ali i kancerogene spojeve. Uvid u promjene ovakvog tipa te nusprodukte možemo saznati tako što ćemo odrediti jodni broj, novonastale spojeve i polimere ili odrediti indeks refrakcije i viskozitet ulja (Krzalko, 2016; Prce, 2014; Galović, 2018).

Sprječavanje ili usporavanje termooksidacijskih promjena moguće je uz korištenje aditiva. Najčešće se koriste silikoni iako je njihova primjena još uvijek upitna (Oštrić, Matijašević i Turkulov, 1980).

### 2.5. Stabilizacija biljnih ulja

O tome kolika će biti oksidacijska stabilnost biljnog ulja ponajviše ovisi o vrsti ulja, to jest o samom sastavu MK. Razlog tomu je što su MK koje su polinezasićene mnogo reaktivnije u odnosu na one koje su mononezasićene i zasićene MK te je proces njihove oksidacije puno brži. Oksidacijska nestabilnost biti će proporcionalna stupnju NMK (više NMK – veća nestabilnost). Brzina kojom će se odvijati oksidacija ovih ulja proporcionalna je dvostrukim vezama unutar NMK. **Slika 9** (Kodali, 2002) daje usporedbu relativnih brzina oksidacija najzastupljenijih MK u biljnim uljima. Stabilnost i produljenje kvalitete može se poboljšati dodatkom sinergista i/ili antioksidansa.



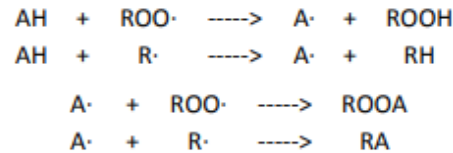
**Slika 9** Relativne brzine oksidacije – usporedba najzastupljenijih MK (Kodali, 2002)



### 2.5.1. Antioksidansi

Antioksidansi na sebe vežu slobodne radikale te tako odgađaju, sprječavaju ili usporavaju autooksidacijske promjene. Njih smatramo reducirajućim tvarima. Povećanjem njihove koncentracije uzajamno se povećava i oksidacijska stabilnost ulja. Neki antioksidansi u većoj koncentraciji pokazuju djelovanje koje je upravo suprotno te se samim time proces oksidacijskog kvarenja odvija brže.

Postoje razlike između primarnih i sekundarnih antioksidanasa: primarni antioksidansi za ulogu imaju da vežu visokoreaktivne lipidne radikale. Takvim procesom nastaju spojevi koji će biti termodinamički stabilniji. Sam proces sastoji se od toga što oni doniraju vodikov atom tom slobodnom radikalu ili zajedno s njim idu u reakciju. Time se stvara produkt koji će biti inaktivan te se on kao takav neće moći uključiti u proces oksidacije. Na taj način nastaju spojevi koji su termodinamički stabilniji. U tom procesu oni doniraju vodikov atom slobodnom radikalu ili mogu reagirati zajedno sa slobodnim radikalima. Kao rezultat stvoren je inaktivan produkt dobre stabilnosti koji nema mogućnosti uključivanja u oksidacijski proces. **Slika 10** prikaz je mehanizma djelovanja primarnih antioksidansa i sekundarnih antioksidansa.



**Slika 10** Mehanizam djelovanja primarnih i sekundarnih antioksidanasa

Antioksidansi koji se smiju koristiti u ljudskoj prehrani trebaju zadovoljiti sljedeće uvjete:

- dobra topljivost u uljima i mastima,
- male koncentracije trebaju biti dovoljne za postizanje željenog djelovanja,
- cjenovna prihvatljivost,
- nakon termičke obrade ili skladištenja ne smije doći do promjene boje, mirisa ili okusa sirovine,
- laka identifikacija unutar proizvoda.

### **Sintetski antioksidansi**

Pod sintetske antioksidanse uglavnom ubrajamo fenolne spojeve (Volmut, 2010), a njihovo dobivanje je kemijskim putem te se oni ne nalaze prirodno u hrani. Upravo zbog toga, ubrajamo ih među skupinu aditiva te je nužno njihovo kontroliranje prilikom dodavanja u hranu. Od sintetskih antioksidansa vrjedniji su prirodni jer su učinkovitiji i sigurniji (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001). Sintetski fenolni antioksidansi su kemikalije koje se koriste za sprečavanje oksidacije (propadanja) masti i ulja kako bi se produžio njihov rok trajanja. Oni mogu biti modificirani dodavanjem alkilnih (ugljkovih i vodikovih) skupina na njihovu strukturu. Takva promjena u strukturi ih čini učinkovitijima u sprječavanju oksidacije. S mogućnosti takve prilagodbe povećava se i sposobnost rada s mastima i uljima, čime se povećava njihova učinkovitost kao antioksidansa u tim materijalima. Oni s kojima se najčešće susrećemo su:

- butilhidroksianisol - BHA,
- butilhidroksitoluen - BHT,
- TBHQ - tercijarni butilhidrokinon,
- dodecil galat - DG,
- butil galat - BG,
- oktil galat - OG,
- propil galat - PG.

Moguće ih je dodati u ulja i u masti, uglavnom u količinama od 0,01 do 0,02 % (Čorbo, 2008), poštujući (NN 81/2008) – Pravilnik o prehrambenim aditivima. S obzirom da su dobiveni kemijskim putem dostupniji su i jeftiniji, ali i manje učinkoviti od prirodnih antioksidansa.

### **Prirodni antioksidansi**

Pigmenti, vitamini A i C, tokoferoli, minerali (Se, Zn) te neke AK ubrajaju se pod prirodne antioksidanse. Uz njih poznajemo još i biljne ekstrakte koji su bogati udjelom polifenolnih spojeva - ekstrakte zelenog čaja, kadulje i ružmarina. Neki od njih u ulje dospijevanju iz samog ploda uljarice, dok se ostali mogu naknadno nadodati.

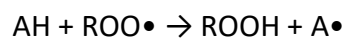
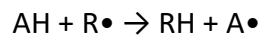
Prirodni antioksidansi svoj naziv nose jer se prirodno nalaze u hrani, ali i drugim prirodnim izvorima, a koji imaju sposobnost zaštititi stanicu od oksidacijskog stresa. Prirodni antioksidansi doprinose neutralizaciji slobodnih radikala i doprinose očuvanju zdravlja.

## Tokoferoli

Tokoferoli prirodni su antioksidansi koji su najkorišteniji kada je riječ o stabilizaciji biljnih ulja. Možemo ih pronaći u gotovo svim uljima i mastima prirodnog podrijetla, no češće u onima koji su biljnog (Gunstone, 2004). Tokoferoli su neosapunjivi sastojci. Njih možemo pronaći u udjelima 0,03-0,1 % (Shahidi, 2005). Kao najkorisniji antioksidansi pokazali su se  $\gamma$ -tokoferol i  $\delta$ -tokoferol. Zanimljivo je za spomenuti kako se  $\alpha$ -tokoferol još naziva i vitaminom E upravo zbog svog izvrsnog vitaminskog djelovanja. On štiti NMK od procesa oksidacije sprječavajući stvaranje slobodnih radikala.

### Mehanizam djelovanja antioksidansa

Primarni antioksidansi su radikal-akceptor. Antioksidansi (AH) imaju sposobnost usporavanja lančane reakcije autooksidacije. U ovisnosti o njihovom kemijskom sastavu jedan od načina za takvu reakciju je donacija vodikovog (H) atoma radikalima koji je slobodan u MK ili radikalima peroksida ( $\text{ROO}\cdot$ ), a time se postiže njihovo inaktiviranje.



Poznato je kako antioksidansi moraju moći lako otpustiti atom vodika (Krzalko, 2016).

Drugi način kojim je moguće usporiti lančanu reakciju autooksidacije uključuje reakciju radikala antioksidansa koji je slobodan ( $\text{A}\cdot$ ) sa slobodnim radikalima MK ( $\text{R}\cdot$ ) ili peroksida ( $\text{ROO}\cdot$ ) (Moslavac, 2015).



## 2.6. Metode određivanja stupnja oksidacije ulja

Metode koje se koriste za određivanje stupnja oksidacijskih promjena biljnih ulja mogu se podijeliti na: organoleptičke, kemijske i fizikalne metode.

Neke pojedine metode mogu pokazati cjelokupni uvid u sliku oksidacijske stabilnosti ulja, no potrebno ih je zajedno analizirati jer ovako pojedinačni rezultati mogu dati netočnu sliku o tome kakvo je stvarno stanje oksidacije.

Oksidacijskim krvarenjem dolazi do negativnih promjena kemijskog sastavlja biljnog ulja čime se gube nutritivne vrijednosti. Ono predstavlja najveći problem prilikom određivanja kvalitete ulja. Uvid o oksidacijskoj stabilnosti moguće je dobiti tijekom analize prisutnosti nusprodukata. Nužno je izvršiti pregled oksidacijskih nusprodukata kako bi se spriječio gubitak nutritivne vrijednosti. Tek po završetku potrebnih analiza imamo mogućnost utvrditi kakva je kvaliteta i upotrebljivost dobivenog ulja.

### 2.6.1. Senzorske metode

Ovakve metode smatramo subjektivnim metodama. One su dugotrajne i nedovoljne reproducibilnosti, ali imaju veoma važnu ulogu prilikom određivanja kvalitete ulja i masti. Užegli miris ulja uzrokovan je sekundarnim oksidacijskim produktima – u najvećoj mjeri aldehidima i ketonima. Za takve metode kažemo da su subjektivne jer se temelje na subjektivnom dojmu osobe koja provodi analizu.

Korištenje plinske kromatografije moguća je zamjena za korištenje senzorskih metoda (Dundović, 2020; Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). U industrijama ulja i masti, uobičajen je postupak ispitivanja kvalitete ulja navedenim metodama, ali uz dodatno korištenje fizikalnih i kemijskih metoda (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

### 2.6.2. Kemijske metode

Kemijskim metodama moguće je odrediti primarne i sekundarne produkte oksidacije ulja te hidroperokside. Metode preko kojih se može odrediti stupanj promjena oksidacije su zapravo one metode u kojima se određuju primarni oksidacijski produkti, te one pomoću kojih se mogu odrediti sekundarni oksidacijski produkti (oni nastaju razgrađivanjem hidroperoksida) (Matijašević i Turkulov, 1980).

#### Peroksidni broj (Pbr)

Ova metoda služi nam kako bi smo odredili primarne produkte oksidacije ulja. Za određivanje broja peroksida uglavnom se koristi Lea i Wheeler metoda. To su jodometrijske metode koje se temelje na određivanju količine joda.

Određivanjem peroksidnog broja dobivamo uvid u to koliko je nastalo primarnih oksidacijskih produkata izraženih u mmol O<sub>2</sub>/kg. Kada određujemo peroksidni broj potrebno je ponoviti uzorkovanje u što manjem vremenskom razmaku zbog njegove velike promjenjivosti (Gunstone, 2004).

Peroksidni broj također možemo doznati i preko kolorimetrijskih metoda i to tako da se kontrolira intenzitet razvijene boje tijekom oksidacije feri soli u fero soli. Pravilnik (NN 11/19) o jestivim uljima i masti odredio je graničnu vrijednost Pbr za HPU i djevičanska ulja na maksimalno 7 mmol O<sub>2</sub>/kg (NN 11/19; Dimić, 2005; Lukac 2018).

Kod rafiniranih jestivih ulja dozvoljeno je da je Pbr do 5 mmol O<sub>2</sub>/kg. Peroksidni broj u rafiniranim uljima iza završetka procesa dezodorizacije nužno treba iznositi oko 0 mmol O<sub>2</sub>/kg. To utječe da se ulje može duže čuvati, odnosno skladištiti (Gunstone, 2004).

### **Anisidinski broj (Abr)**

Abr služi kako bi se prikazao udio sekundarnih produkata oksidacije ulja. Pomoću njega moguće je odrediti sekundarne produkte oksidacije. Sekundarni oksidacijski produkti najčešće su neisparljivi karbonilni spojevi. Vrijednost anisidinskog broja za kvalitetna ulja iznosi i više od 10 (Čorbo, 2008; Rade i sur., 2001). Poznata je korelacija između Abr-a i održivosti ulja, pa je za zaključiti da porastom Abr-a dolazi do slabije održivosti ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

### **Totox broj (OV – oksidacijska vrijednost)**

OV lako dobijemo iz peroksidnog broja (Pbr) i anisidinskog broja (Abr), a on govori o tome koliko se primarnih i sekundarnih oksidacijskih produkata nalazi u ulju (Čorbo, 2008; Galović, 2018);

$$OV = 2Pbr + Abr$$

gdje je:

- Pbr – Peroksidni broj,
- Abr – Anisidinski broj.

### **2.6.3. Fizikalne metode**

Razne su fizikalne metode kojima se možemo poslužiti prilikom određivanja oksidacijske stabilnosti. Neke od njih uključuju:

- Polarografija i kulometrija – metode za određivanje hidroperoksida,
- Kolonska kromatografija – metoda pomoću koje je moguće odrediti polarne i polimerne spojeve,
- IR spektrofotometar i metode index refrakcije kako bi smo lakše odredili oksidacijske produkte,
- UV – spektrofotometar kojim se utvrđuje prisutnost konjugiranih diena, triena,
- HPLC – određivanje malonaldehida kao i sekundarnih produkata,
- Fluorescencija – za određivanje karbonilnih spojeva.

### **2.7. Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja**

Oksidacijska stabilnost vrijeme je prilikom kojeg je moguće sačuvati ulje, a sve kako ne bi došlo do autooksidacije. Odnosno, to je vrijeme tijekom kojega mjerimo koliko je vremena potrebno da uzorak ulja dođe na određenu vrijednost nekog Pbr-a (Oštrić – Matijašević i Turkolov 1980). Analitičke metode kojima se utvrđuje održivosti ulja temelje se na tome što se oksidacija namjerno izaziva. Oksidaciju možemo ubrzati primjenjivanjem više temperature i izlaganjem na zraku, no unatoč tome, koliko će brzo doći do oksidacije ovisi o nezasićenosti, prisutnosti AH i prooksidansa te uvjetima u kojima su skladišteni.

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

Prilikom korištenja Swift testa uzorci masti/ulja se griju u Swift aparatu na temperaturu 98 °C. U točno određenim vremenskim intervalima potrebno je uzeti uzorke masti i odrediti peroksidni broj (Rade i sur., 2001). Slično kao i prilikom rada Oven testa – određujemo vrijednost Pbr-a u istim vremenskim intervalima.

Ukoliko ulje koje smo podvrgnuli analizi nakon osam sati provođenja testa ima vrijednost peroksidnog broja manju od 5 mmol O<sub>2</sub>/kg, možemo zaključiti da se radi o ulju biljnog podrijetla dobre kvalitete i iznimne održivosti (Rade i sur., 2001).

### **Test održivosti na 98 °C**

Ukoliko nemamo pristup originalnoj Swift aparaturi moguće je koristiti i metodu kontroliranja održivosti ulja na temperaturi od 98 °C u sušioniku. Uočena je poveznica koju su pokazali rezultati koji su dobiveni na ovaj način, rezultati AOM testa, Oven testa, ali i održivosti ulja pri sobnoj temperaturi (Čorbo, 2008; Galović, 2018).

1 sat testa održivosti odgovarati će 10 - 15 dana skladištenja pri sobnoj temperaturi.

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

Oven test je jedan od najstarijih i najlakših načina ispitivanja kojim se služimo kada želimo ispitati održivost biljnih ulja. Temelj rada ovog ispitivanja jest grijanje uzoraka ulja u sušioniku pri stalnoj temperaturi od 60 °C ili 63 °C. Svakih 24 sata potrebno je promatrati uzorak jer je moguće da se uoče senzorske promjene. Također je bitno odrediti Pbr kako bi imali uvid u oksidacijsko stanje ulja. Samo jedan dan provođenja ovog testa jednak je održivosti ulja pri 25 °C tijekom 1-2 tjedna (Dimić i Turkulov, 2000).

### **Rancimat test**

Rancimat test služi za provedbu takozvane ubrzane oksidacije ulja pri uvjetima koji su točno definirani. Tijekom rancimat testa koristi se Rancimat uređaj koji ima sposobnost indirektno odrediti oksidacijsku stabilnost. Radi na temperaturama od 100 °C, 110 °C i 120 °C uz dodatak zraka, time se omogućava ubrzavanje oksidacijskog kvarenja ulja. Iako su neke metode temeljene na tome da prate promjenu peroksidnog broja, Rancimat test temeljen je na promatranju udjela hlapljivih niskomolekularnih spojeva u ulju. Detektirane su mravlja, octena i propionska kiselina koje ujedno nazivamo niskomolekularnim kiselinama (Čorbo, 2008; Krzalko, 2016). Ukoliko dođemo do zaključka da je vrijeme indukcije duljeg trajanja, možemo utvrditi da ulje pokazuje znatno bolju oksidacijsku stabilnost. Dakle, IP (h) će predstavljati mogućnost otpora ulja biljnog podrijetla prema oksidacijskom kvarenju (Laubli i Bruttal, 1986).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**



#### 3.1. Zadatak

Zadatak ovoga rada je bio:

- Proizvodnja hladno prešanog bademovog ulja,
- Odrediti utjecaj temperature ča glave preše, frekvencije elektromotora i nastavka za izlaz pogače na iskorištenje hladno prešanog bademovog ulja,
- Određivanje udjela ulja i vlage u sirovini i pogači,
- Određivanje parametara kvalitete hladno prešanog ulja,
- Priprema ekstrakata i macerata iz različitih biljaka,
- Određivanje oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja s dodatkom antioksidanasa.

#### 3.2. Materijali i metode

##### 3.2.1. Materijali

Hladno prešano ulje na kojem je provedeno ispitivanje dobiveno je prešanjem iz jezgre koštica badema. Sirovina koja je korištena u radu je kupljena (firma Marjan Voće). **Slika 11** prikazuje jezgru bademovih koštica prije početka samog postupka hladnog prešanja. Jezgra koštice badema korištene u proizvodnji hladno prešanog ulja u ovom radu imala je udio ulja 29,1 %.



**Slika 11** Vaganje jezgre badema

### 3.2.2. Metode rada

#### 3.2.2.1. Prešanje na kontinuiranoj pužnoj preši

Očišćene jezgre koštica badema prešane su laboratorijskom pužnom prešom na kojoj su podešavani procesni parametri. Sirovo ulje badema, kao i pogače (nusproizvod prešanja) dobiveni su procesom proizvodnje hladno prešanog ulja korištenjem kontinuirane laboratorijske pužne preše tip SPU 20, snage elektromotora 1,5 kW **Slika 12**.



**Slika 12** Laboratorijska pužna preša (proizvodnja sirovog ulja i pogače)

Promjena procesnih parametara prilikom prešanja jezgre badema dovela je do toga da svako novo prešanje za posljedicu ima različitu količinu dobivenog ulja, ali i debljinu i masu pogače **Slika 13**. Procesni parametri koji su mijenjani tijekom prešanja su: veličina nastavka za izlaz pogače (N), frekvencija elektromotora (F) koja regulira brzinu rotacije pužnice i temperatura glave preše. S obzirom na korištene parametre za dobivanje sirovog ulja i hladno prešanog bademovog ulja (HPU) dobivene su pogače različitih promjera, mase te različitog udjela zaostalog ulja i vode u njima. Sirovo ulje koje je proizvedeno prešanjem skladišteno je u mračnoj prostoriji narednih sedam dana.

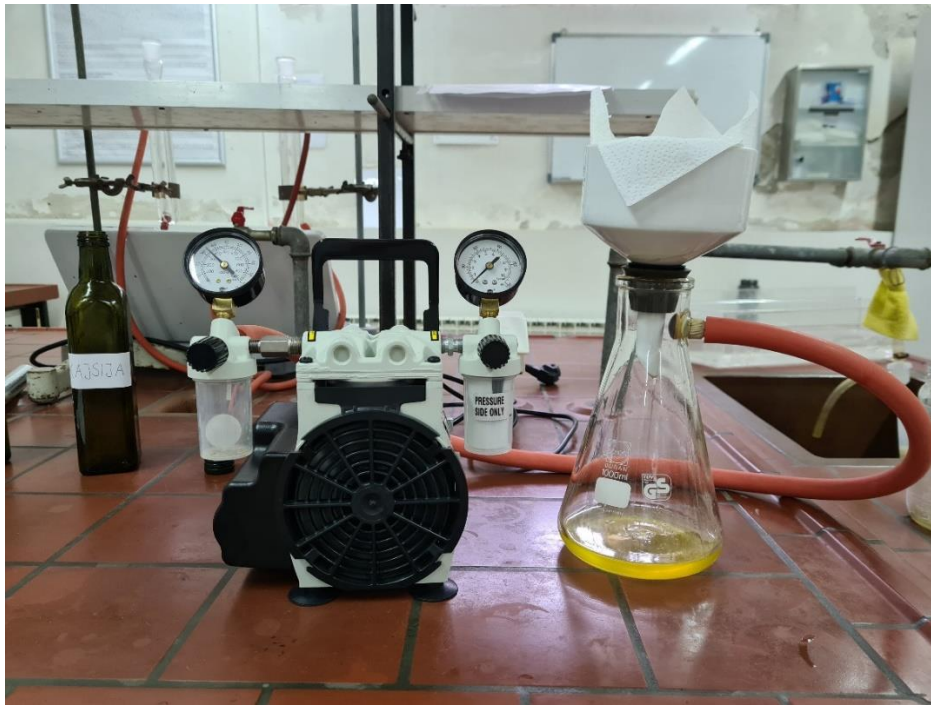


**Slika 13** Dobiveno sirovo ulje i tri pogače različite debljine zbog različitih nastavaka za izlaz pogače

Tijekom tog vremena došlo je do izdvajanja (sedimentacije) krutih čestica taloga na dnu posude. Nakon toga vakuum filtracijom postignuto je uklanjanje sitnijih netopljivih nečistoća. **Slika 14** prikazuje izdvajanje netopljivih krutih čestica iz proizvedenog sirovog bademovog ulja postupkom sedimentacije ili prirodnim taloženjem.



**Slika 14** Izdvajanje taloga iz sirovog ulja sedimentacijom



**Slika 15** Vakuum filtracija sirovog ulja nakon sedimentacije

**Slika 15** Prikazuje vakuum filtriranje sirovog bademovog ulja kako bi se uklonile sitne krute čestice nečistoće i proizvelo finalno hladno prešano ulje.

#### **Priprema bilja**

Početak ovog rada prethodila je priprema biljaka: lavande, ružmarina (sitnog i krupnog), gorušice i kadulje **Slika 16**. To je bilje kasnije u radu poslužilo za pripremu macerata i tinktura koji su dva različita postupka ekstrakcije aktivnih biljnih tvari u tekućine. Biljke su pripremljene na način da su očišćene od primjesa, usitnjene te ostavljene na suhom mjestu.



**Slika 16** Priprema biljaka

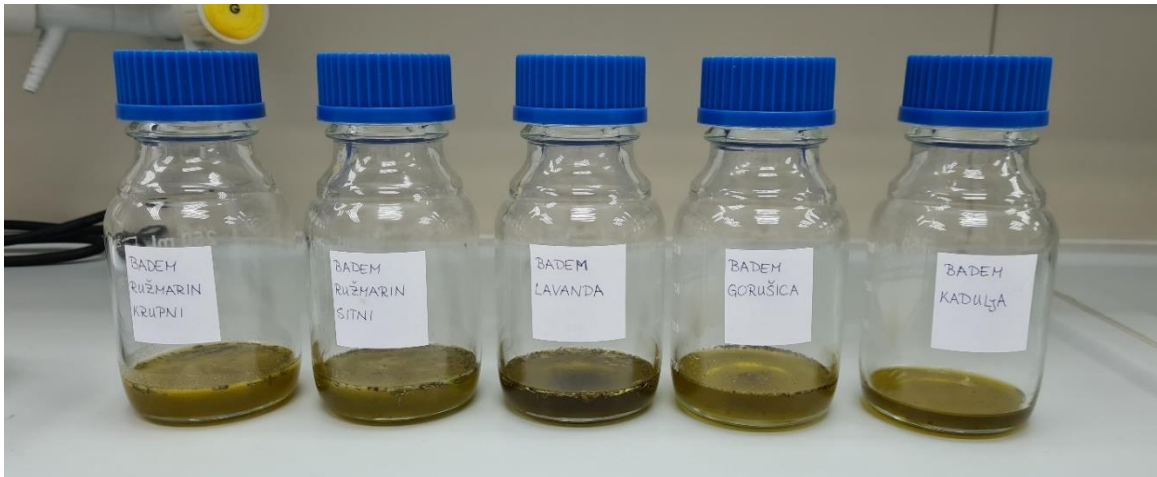
#### Priprema ekstrakata iz tinktura i priprema macerata

U ovom radu korištena su dva različita postupka ekstrakcije aktivnih biljnih tvari u tekućine kod dobivanja tinkture i macerata. Tinkture su pripremljene na način da je 20 g bilja natopljeno u 100 mL etanola (65 %) i držano u tamnom prostoru 3 dana. Tinkture su obično brže djelujući i snažniji ekstrakti zbog upotrebe alkohola kao otapala, koji može bolje izvući određene bioaktivne tvari iz biljke. Nakon dobivanja tinkture primjenom uređaja rotavapora, isparavanjem je uklonjen etanol i dobiven je ekstrakt koji predstavlja prirodni antioksidans za stabilizaciju biljnih ulja. U laboratoriju pripremljeni ekstrakti (gorušica, kadulja, lavanda iz tinkture) korišteni su u pojedinačnom udjelu 0,2 % kao prirodni antioksidansi. U istraživanju su korišteni i prirodni antioksidansi ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) i ekstrakt zelenog čaja u udjelu 0,2 %, a nabavljeni su iz firme Naturex, Francuska **Slika 17**.

Macerat su pripremljeni na način da je 20 g pojedine biljke natopljeno u 100 mL proizvedenog hladno prešanog bademovog ulja. Macerati su obično blaži i manje koncentrirani od tinktura, samim time sporije se pripremaju jer se biljni materijal natapa tijekom duljeg vremenskog razdoblja. U laboratoriju su pripremljeni macerati: ružmarin sitni, ružmarin krupni, lavanda, kadulja, gorušica. Nakon što su pojedine biljke natopljene u bademovom ulju, uzorci su skladištili u tamnom prostoru tijekom 10 dana radi provedbe ekstrakcije pri sobnoj temperaturi. Nakon 10 dana uzorci su centrifugirani, nakon toga profiltrirani te su im odvojene tekuće faze. Rezultat toga bio je čisti macerat sa što manje zaostalih nečistoća **Slika 18**.



**Slika 17** Priprema macerata i tinktura



Slika 18 Pripremljeni macerati

### 3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete sirovine i ulja

#### Određivanje udjela ulja u jezgri badema i pogači

Koristili smo standardnu metodu ekstrakcije po Soxhletu kako bi odredili udio ulja u jezgri badema i zaostali udio ulja u pogači (nusproizvod prešanja). Za provedbu ekstrakcije po Soxhletu koristile su se tikvice, hladilo i ekstraktor koji su prikazani na **Slici 19**. Postupak izgleda tako da se najprije izvaže i osuši tikvica na koju se stavlja ekstraktor sa tuljkom u kojega smo prethodno stavili uzorak, doda se otapalo i stavi u hladilo. Nadalje se odvija kontinuirana ekstrakcija do iscrpljenja pripremljene uljarice. Nakon završetka ekstrakcije ulja slijedilo je predestiliranje otapala u istoj aparaturi, a ulje koje je zaostalo u tikvici se vagalo i sušilo.



Slika 19 Ekstrakcija ulja po Soxhlet-u

#### Određivanje udjela vlage u ulju i pogači

Vrlo bitan pokazatelj kvalitete jestivih ulja (rafiniranih, hladno prešanih, djevičanskih) kao i sirovih ulja je količina vlage (vode) i količina isparljivih (hlapljivih) tvari. Prisustvo vlage u sirovim uljima podrazumijevamo kao 'nečistoću' te je potrebno odrediti njezinu količinu u ulju zbog ekonomičnosti i kvalitete ulja. Vлага u ulju je nepoželjna jer može dovesti do hidrolitičkih promjena, ali i porasta kiselosti ulja. Dakle, ukoliko se poveća udio slobodnih masnih kiselina time se može znatno narušiti kvaliteta ulja. Ujedno, povećana količina vlage može prouzrokovati zamućivanje ulja što će za posljedicu imati narušavanje estetske vrijednosti ulja. Isparavanje vode i hlapljivih tvari iz ulja koristimo kao temeljnu metodu prilikom određivanja vlage i tvari koje lako ispare. Takve metode bitno je raditi pri uvjetima koji su unaprijed određeni te u njima dolazi do masenog gubitka pri zagrijavanju na  $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Usitnjeni uzorak pogače stavlja se u sušionik na  $103\text{ }^{\circ}\text{C}$  s podignutim poklopcem. Nakon sušenja (trajanje 2h) posudice je potrebno zatvoriti poklopcem i hladiti do sobne temperature koristeći eksikator. Nakon hlađenja potrebno je ponoviti vaganje te opet sušiti u trajanju od jednog sata i to s podignutim poklopcem.

Postupak je potrebno ponavljati do neke stalne mase, a gubitak mase uzorka izražava se u postocima i to prema sljedećoj formuli:

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

Gdje je:

$m_0$  – masa prazne posude (g),

$m_1$  i  $m_2$  – masa posude s uzorkom, prije i nakon sušenja (g).



**Slika 20** Određivanje vlage i netopljivih nečistoća u ulju

#### Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće (NN) u ulju prilikom analiziranja uzorka predstavljaju uglavnom mineralne tvari ili organske sastojke koje smatramo mehaničkim nečistoćama. Osim njih, u uljima se nalaze i ugljikohidrati, ali i tvari s dušikom, smole, oksidirane MK, laktoni MK, hidroksi MK i njihovi gliceridi. Za takve spojeve opće je poznato da se ne otapaju u organskim otapalima za razliku od triglicerida. Udio NN uglavnom je zabilježen u vrijednostima nižim od 0,05 % u uljima za koje smatramo da su uredne kvalitete (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19.).

Ispitivani uzorak, dakle, potrebno je tretirati pogodnim otapalom (organskim) namijenjenim za lipide. Otopina koja je dobivena se zatim kroz stakleni lijevak filtrira, a on ima sinterirano dno iz kojega se istim otapalom ispire talog. Naposljetku, netopljivi zaostali talog na filteru potrebno je sušiti do stalne mase i izvršiti vaganje.

Stakleni lijevak koji ima sinterirano dno za filtriranje mora se sušiti u sušioniku na temperaturi od 103 °C tijekom vremenskog perioda od trideset minuta. Zatim taj isti uzorak hladimo u eksikatoru te ga ponovno važno. U Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL dodajemo 20 g uzorka sirovog bademovog ulja te 100 mL otapala (petrol-eter). Tikvicu je zatim potrebno začepiti i dobro promućkati. Sadržaj ostavljamo da stoji pri 20 °C u trajanju do 30 minuta. Pomoću već prikazane aparature za vakuum filtraciju filtriramo sadržaj iz tikvice uz ponavljanje postupka ispiranja koristeći manju količinu otapala. Filter-lijevak potrebno je ostaviti na zraku kako bi došlo do hlapljenja otapala, te ga zatim ponovno stavljamo u sušionik pri 103 °C (1h). Slijedi hlađenje u eksikatoru, a zatim vaganje te ponovno dosušivanje u trajanju od 30 minuta što je prikazano na **Slici 20**.

Postupak je potrebno ponavljati do konstante mase, a izračun vršimo prema ovoj formuli:

$$\% \text{ netopivih nečistoća} = m_2 - m_1 / m_0 \times 100$$

Gdje je:

$m_0$  – masa uzorka u gramima,

$m_1$  – masa filter-lijevka nakon sušenja izražena u gramima,

$m_2$  – masa osušenog filter-lijevka izražena u gramima.



#### Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Osim MK vezanih u triacilglicerole, masti i ulja uvijek imaju i određeni udio SMK. Udio SMK ovisiti će o sirovini koja je upotrijebljena, ali i o načinu na koji su dobivene te skladišnim uvjetima. One se mogu izraziti kao kiselinski broj, kiselinski stupanj ili % SMK izraženo kao oleinska kiselina.

U Erlenmeyerovu tikvicu odvaži se 5g ulja. Preljeva se s 50 mL smjese etera i etanola te promućka. Potrebno je dodati nekoliko kapljica indikatora te filtrirati s 0,1 M otopinom NaOH dok se ne uoči promjena boje. Ukoliko se prilikom titriranja dođe do zamućivanja tekućine potrebno je dodati još 5-10 mL smjese etera i etanola i mućkati dok tekućina ne dobije bistrinu. Bitno je da prilikom titriranja 0,1 M vodenom otopinom NaOH volumen etanola u smjesi s eterom bude 1/5 veća od volumena koji je kod 0,1 M otopine NaOH zbog izbjegavanja hidrolize sapuna koji se stvara. Izračun je moguće odrediti preko sljedeće formule:

$$KS = b \times 100 / a \times 100 = 10 \times b / a$$

Gdje je:

- a – naša masa uzorka,
- b – mL 0,1 M natrijevog hidroksida.

$$\% \text{ SMK} = 10 \times b / a \times 0,282$$

Ovaj postupak je rađen u dvije paralele. Za prvu paralelu odvažano je 5,01 g ulja te titrirano s NaOH do pojave bistre tekućine. Utrošak NaOH bio je 0,35 mL - samim time, % oleinske kiseline bio je 0,20 %.

Za sljedeću paralelu odvažano je 4,99g ulja, no pojava bistre tekućine uslijedila je nakon utroška 0,35 mL NaOH. Postotak oleinske kiseline ostao je nepromijenjen.

#### Određivanje peroksidnog broja po Wheeleru

Peroksidni je broj (Pbr) bitan pokazatelj užglosti ulja. Skladištenjem ulja na kojeg su prethodno utjecali prooksidansi može doći do nastajanja peroksida jer se kisik veže na dvostruke veze NMK. Takvi peroksidi nastaju u indukcijskom periodu, a tada se još ne mogu primijetiti organoleptičke promjene. Oni se razgrađuju tek u daljnjoj fazi kvarenja kada nastaju

oksi- i ketomasne kiseline, te naravno, aldehidi za koje smo zaključili da su nosioci neugodnih mirisa koji ukazuju na užglost masti i ulja.

Metoda određivanja Pbr temelji se na mogućnosti peroksida da oslobode jod iz otopine kalij jodida. Jod se zatim određuje titracijom s otopinom Na-tiosulfata. Peroksidni broj se određuje u mL 0,002 M otopine natrijevog tiosulfata koji je potreban za reduciranje one količine joda koju oslobodi 1g masti/ulja iz kalij jodida (KI). Uzorak ulja zatim otapamo u otopini ledene octene kiseline i kloroforma, te dodajemo otopinu kalijevog jodida (KI). Jod koji se oslobodio iz otopine KI određuje se titracijom otopinom natrijevog tiosulfata koristeći škrob kao indikator.

Dobiveni rezultat izražen je kao broj mmol O<sub>2</sub> koji je aktivan te koji je nastao od peroksida koji su bili prisutni u jednom kilogramu ulja (mmol O<sub>2</sub>/kg).

Peroksidni broj se može izračunavati prema sljedećoj formuli:

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

Gdje je:

- V<sub>1</sub> – volumen u mL otopine natrijeva tiosulfata – uzorak ulja,
- V<sub>2</sub> – volumen u mL otopine natrijeva tiosulfata – slijepa proba,
- m – masa uzorka u gramima.

Određivanje Pbr rađeno je u dvije paralele **Slika 21**. Postupak je izgledao tako da je odvagano 1g ulja, dodano 20 mL destilirane vode te 0,2 mL KI (kalijevog jodida), dok je škrob poslužio kao indikator. 0,01 M otopinom Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrirana je otopina do promjene boje.



**Slika 21** Određivanje peroksidnog broja u ulju (po Wheeleru)

### 3.2.2.3. Test stabilizacije ulja - Oven test

Oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog bademovog ulja u ovome radu određena je primjenom Oven testa (Schaal oven test), odnosno izazivanjem ubrzane oksidacije ulja u sušioniku. Uzorci ulja s antioksidansima (AH) pripremljeni su procesom zagrijavanja u vremenu od 30 minuta i to na konstantnoj temp. 70 °C. Uzorak je bilo potrebno miješati kako bi se homogenizirao i otopio antioksidans u ulju. Nakon trideset minuta uzorci su premješteni u sušionik gdje su im se nakon 24 sata određivale vrijednosti Pbr, ali i njihove senzorske promjene. Određivanje peroksidnog broja u ovom istraživanju provedeno je u dvije paralele na sveukupno 11 uzoraka **Slika 22**. Uzorci su promatrani tijekom 4 dana provedbe testa te su praćene promjene vrijednosti Pbr što je prikazano u **Tablici 7**.



**Slika 22** Oksidacijska stabilnost – određivanje peroksidnog broja u ulju

#### DPPH metoda

DPPH metoda je kolorimetrijska metoda koja se upotrebljava za procjenu antioksidativne aktivnosti, tj. sposobnosti hvatanja slobodnih radikala. DPPH, punog naziva 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil, je molekula stabilnog slobodnog radikala, a otopina je tamno ljubičaste boje. Prilikom miješanja otopine DPPH radikala s nekim uzorkom koji sadrži tvari koje mogu donirati svoj atom vodika DPPH radikal, ljubičasto obojenje prelazi u svjetlo ljubičasto, odnosno žuto obojenje ovisno o količini antioksidanasa u dodanom uzorku.

## **4. REZULTATI**

Prešanje jezgre badema provedeno je s 0,5 kg po uzorku. Tijekom prešanja korištena je pužnica s dubinom navoja 5 mm. Jezgra badema ima udio ulja 48,96 % i udio vode 4,37 %.

**Tablica 3** Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače na iskorištenje hladno prešanog bademovog ulja

| Parametri prešanja  | Ulje                      |                         |                           | Pogača          |                        |                        | Stupanj djelovanja preše (%) |
|---|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
|   | Volumen sirovog ulja (mL) | Temp. sirovog ulja (°C) | Konačni volumen ulja (mL) | Masa pogače (g) | Udio ulja u pogači (%) | Udio vode u pogači (%) |                              |
| <b>N = 11 mm</b><br>T = 90 °C<br>F = 30 Hz<br>t = 15,19 min | 265                       | 37                      | 190                       | 212,94          | 9,61                   | 8,04                   | 79,60                        |
| <b>N = 9 mm</b><br>T = 90 °C<br>F = 30 Hz<br>t = 15,07 min  | 270                       | 43                      | 215                       | 236,61          | 7,18                   | 7,77                   | 87,72                        |
| <b>N = 7 mm</b><br>T = 90 °C<br>F = 30 Hz<br>t = 14,21 min  | 305                       | 44                      | 245                       | 240,98          | 6,94                   | 7,72                   | 88,95                        |

N – nastavak za izlaz pogače (mm); F – frekvencija elektromotora (Hz); T – temp. glave preše (°C); t – vrijeme prešanja (min)

**Tablica 4** Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje hladnog prešanog bademovog ulja

| Parametri prešanja   | Ulje                      |                         |                           | Pogača          |                        |                        | Stupanj djelovanja preše (%) |
|--|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
|  | Volumen sirovog ulja (mL) | Temp. sirovog ulja (°C) | Konačni volumen ulja (mL) | Masa pogače (g) | Udio ulja u pogači (%) | Udio vode u pogači (%) |                              |
| N = 7 mm<br>T = 90 °C<br><b>F = 30 Hz</b><br>t = 14,21 min | 305                       | 44                      | 245                       | 240,98          | 6,94                   | 7,72                   | 88,95                        |
| N = 7 mm<br>T = 90 °C<br><b>F = 40 Hz</b><br>t = 11,30 min | 290                       | 48                      | 225                       | 238,34          | 7,63                   | 7,69                   | 87,10                        |

**Tablica 5** Utjecaj temperature glave preše na iskorištenje hladnog prešanog bademovog ulja

| Parametri prešanja  | Ulje                      |                         |                           | Pogača          |                        |                        | Stupanj djelovanja preše (%) |
|---|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
|   | Volumen sirovog ulja (mL) | Temp. sirovog ulja (°C) | Konačni volumen ulja (mL) | Masa pogače (g) | Udio ulja u pogači (%) | Udio vode u pogači (%) |                              |
| N = 7 mm<br><b>T = 90 °C</b><br>F = 30 Hz<br>t = 14,21 min  | 305                       | 44                      | 245                       | 240,98          | 6,94                   | 7,72                   | 88,95                        |
| N = 7 mm<br><b>T = 110 °C</b><br>F = 30 Hz<br>t = 15,17 min | 290                       | 49                      | 235                       | 243,07          | 6,34                   | 7,16                   | 88,89                        |

**Tablica 6** Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog bademovog ulja

| Parametri kvalitete                             | Hladno prešano bademovo ulje | Pravilnik (NN 11/19) |
|---|------------------------------|----------------------|
| Peroksidni broj (Pbr) / mmol O <sub>2</sub> /kg | 1,01                         | max. 7               |
| Slobodne masne kiseline (SMK) / %               | 0,20                         | max. 2               |
| Vlaga / %                                       | 0,093                        | max. 0,4             |
| Netopljive nečistoće / %                        | 0,13                         | max. 0,05            |

**Tablica 7** Rezultati ispitivanja dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog bademovog ulja provedbom Oven testa pri 63 °C

| UZORCI                                | Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg) |        |        |        |        |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                       | 0. dan                        | 1. dan | 2. dan | 3. dan | 4. dan |
| Bademovo ulje (kontrolni uzorak)      | 1,01                          | 2,82   | 3,92   | 5,97   | 8,42   |
| Ekstrakt ružmarina 0,2 % (OxyLess CS) |                               | 1,74   | 1,74   | 1,99   | 2,16   |
| Ekstrakt zelenog čaja 0,2 %           |                               | 1,94   | 2,48   | 2,00   | 2,45   |
| Ekstrakt gorušice 0,2 %               |                               | 2,91   | 3,76   | 5,94   | 6,97   |
| Ekstrakt kadulje 0,2 %                |                               | 1,99   | 2,99   | 4,88   | 6,62   |
| Ekstrakt lavande 0,2 %                |                               | 2,94   | 4,70   | 5,45   | 7,39   |

**Tablica 8** Rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti macerata raznih biljaka u hladno prešanom bademovom ulju provedbom Oven testa pri 63 °C

| UZORCI                           | Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg) |        |        |        |        |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                  | 0. dan                        | 1. dan | 2. dan | 3. dan | 4. dan |
| Bademovo ulje (kontrolni uzorak) | 1,01                          | 2,82   | 3,92   | 5,97   | 8,42   |
| Macerat -ružmarin sitni          |                               | 2,19   | 2,38   | 2,22   | 2,96   |
| Macerat -ružmarin krupni         |                               | 1,94   | 2,25   | 2,50   | 2,74   |
| Macerat -lavanda                 |                               | 5,32   | 8,21   | 9,41   | 12,32  |
| Macerat -kadulja                 |                               | 1,73   | 1,95   | 2,24   | 3,73   |
| Macerat -gorušica                |                               | 4,43   | 5,69   | 6,41   | 6,87   |

**Tablica 9** Antioksidacijska aktivnost ekstrakata sitnog ružmarina, krupnog ružmarina i gorušice dobivena DPPH analizom

|                  | % inhibicije DPPH |                 |          |
|------------------|-------------------|-----------------|----------|
|                  | Sitni ružmarin    | Krupni ružmarin | Gorušica |
| <b>100 µg/mL</b> | 17,63738          | 13,12932        | 11,64857 |
| <b>150 µg/mL</b> | 20,33564          | 14,34682        | 13,06351 |
| <b>200 µg/mL</b> | 22,67193          | 16,12372        | 13,49128 |
| <b>250 µg/mL</b> | 35,30767          | 20,66469        | 13,82034 |

## **5. RASPRAVA**



Prešanje jezgre badema provedeno je s 0,5 kg po uzorku, a tijekom prešanja korištena je pužnica s dubinom navoja 5 mm. Analitički je utvrđeno da jezgra badema ima udio ulja 48,96% i udio vode 4,37 %.

**Tablica 3** prikazuje rezultate koji su zabilježeni prilikom promjene veličine nastavka za izlaz pogače, odnosno kako promjena veličine nastavka utječe na iskorištenje hladno prešanog bademovog ulja. Kod ovih pokusa temperatura glave preše (T) je prilikom prešanja bila 90 °C, a frekvencija elektromotora F = 30 Hz, dok je parametar veličina nastavka za izlaz pogače bio promjenjiv. Prilikom korištenja nastavka za izlaz pogače N = 11 mm dobiveno je 265 mL sirovog ulja temperature 37 °C. Nakon taloženja (sedimentacije) 7 dana i vakuum filtracije volumen hladno prešanog bademovog ulja iznosio je 190 mL. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 9,61 %, a stupanj djelovanja preše 79,60 %. Smanjenjem nastavka za izlaz pogače N = 9 mm dobivena je veća količina sirovog ulja, odnosno 270 mL te viša temperatura ulja 43 °C. Konačni volumen ulja nakon taloženja i vakuum filtracije iznosio je 215 mL. Zaostalog ulja u pogači bilo je manje, odnosno 7,77 %. Samim time, stupanj djelovanja preše je bio veći i iznosio 87,72 %. Prilikom korištenja nastavka za izlaz pogače najmanjeg promjera N = 7 mm dobiven je najveći volumen sirovog ulja 305 mL te njegova najviša temperatura 44 °C. Nakon taloženja i vakuum filtracije volumen hladno prešanog ulja bio je 245 mL. Zaostalog ulja u pogači je bilo najmanje 6,94 %, te je u tom slučaju stupanj djelovanja preše bio veći nego kod primjene većih nastavaka, iznosio je 88,95 %. Iz navedenih podataka jasno je vidljivo da će manji nastavak za izlaz pogače dati veći volumen i temperaturu sirovog ulja, ali samim time i iskorištenje će biti veće. Moslavac i sur. (2017.) istraživali su utjecaj procesnih parametara prešanja koštice buče i utvrdili da ispitivani parametri značajno utječu na količinu proizvedenog sirovog i hladno prešanog ulja.

**Tablica 4** prikazuje rezultate koji su zabilježeni prilikom ispitivanja promjene frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje hladno prešanog bademovog ulja. Nastavak za izlazak pogače bio je nepromjenjiva vrijednost i iznosio je 7 mm, kao i temperatura glave preše 90 °C. Promjenjivi parametar tijekom prešanja bila je frekvencija elektromotora (F) koja je utjecala na vrijeme trajanja prešanja. Prilikom primjene F = 30 Hz dobiveno je 305 mL sirovog ulja temperature 44 °C, a masa pogače iznosila je 240,98 g. Kod primjene F = 40 Hz je dobiveno manje sirovog ulja (290 mL) temperature 48 °C, a masa pogače je iznosila 238,34 g.

Udio zaostalog ulja u pogači bio je veći kod  $F = 40$  Hz i iznosio je 7,63 %. Iz navedenih rezultata istraživanja je vidljiv utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje bademovog ulja. Primjenom veće  $F = 40$  Hz je ostvarena veća brzina pužnice što dovodi do manjeg vremena prešanja, proizvodnje manje količine sirovog ulja i finalnog hladno prešanog ulja. Također, iz rezultata je uočljivo kako je stupanj djelovanja preše bio veći kod primjene manje frekvencije elektromotora. Samim time, prešanje je bilo dulje, odnosno trajalo je 14,21 min.

**Tablica 5** prikazuje rezultate ispitivanja utjecaja temperature glave preše ( $T$ ) na iskorištenje hladno prešanog bademovog ulja. U ovom ispitivanju procesnih parametara nastavak za izlazak pogače je bio nepromjenjiva vrijednost i iznosio je 7 mm, kao i frekvencija elektromotora 30 Hz. Dakle, promjenjivi parametar je bila temperatura glave preše koja je utjecala i na vrijeme prešanja. Prilikom primjene  $T = 90$  °C je dobiveno 305 mL sirovog ulja temperature 44 °C te 245 mL finalnog ulja, gdje je masa pogače iznosila 240,98 g. Kod primjene  $T = 110$  °C je dobiveno manje sirovog ulja 290 mL, temperature 49 °C te manje finalnog ulja 235 mL, a masa pogače je iznosila 243,07 g. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da temperatura glave preše utječe na iskorištenje bademovog ulja. Porastom temperature na 110 °C je proizvedena manja količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja. Zaključno, prilikom primjene manje temperature glave preše od 90 °C je ostvaren veći stupanj djelovanja preše te iznosi 88,95 %, no u ovom slučaju vrijeme prešanja je kraće i iznosi 14,21 min, za razliku od prešanja pri većoj temperaturi glave preše od 110 °C, gdje je stupanj djelovanja preše manji te je iznosio 88,89 %, a vrijeme prešanja traje nešto duže 15,17 min.

Kao osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog bademovog ulja promatrali smo peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage i netopljive nečistoće, a rezultati su prikazani u **Tablici 6**. Osim netopljivih nečistoća svi su ispitivani parametri u prihvatljivim granicama prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Za netopljive nečistoće dobili smo vrijednost 0,13 %, a max. dopuštena vrijednost prema Pravilniku je 0,05 % što pokazuje malo odstupanje. Stoga je potrebno malo produžiti sedimentaciju (taloženje) proizvedenog sirovog ulja.

**Tablica 7** prikazuje rezultate ispitivanja dodataka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog bademovog ulja provedenom Oven testom pri 63 °C. Provedbom ovog testa ubrzane oksidacije ulja vidljivo je da kontrolni uzorak (čisto hladno prešano bademovo ulje) nakon 4 dana testa ima vrijednost peroksidnog broja (Pbr) 8,42 mmol O<sub>2</sub>/kg. Dodatkom prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) udjela 0,2 %, nakon testa Pbr ima najnižu vrijednost 2,16 mmol O<sub>2</sub>/kg, što ukazuje da on ima najbolju efikasnost zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na druge ispitivane antioksidanse. Ekstrakt zelenog čaja također efikasno štiti bademovo ulje od oksidacijskog kvarenja, Pbr je 2,45 mmol O<sub>2</sub>/kg nakon testa. Podjednaka zaštita ulja ostvarena je dodatkom ekstrakta gorušice i ekstrakta kadulje, a primjenom ekstrakta lavande bademovo ulje je neznatno zaštićeno od oksidacije, jer je nakon testa Pbr malo niži (7,39 mmol O<sub>2</sub>/kg) u odnosu na kontrolno ulje. Moslavac i sur.(2018.) istraživali su utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na stabilizaciju ekstra djevičanskog maslinovog ulja sorte Oblica i utvrdili da ekstrakt ružmarina značajno stabilizira ulje.

**Tablica 8** prikazuje rezultate ispitivanja oksidacijske stabilnosti macerata raznih biljaka u hladno prešanom bademovom ulju provedenom Oven testom pri 63 °C. Prilikom izvođenja testa najbolju oksidacijsku stabilnost pokazao je macerat ružmarin krupni, Pbr nakon testa je 2,74 mmol O<sub>2</sub>/kg i macerat ružmarin sitni (Pbr 2,96 mmol O<sub>2</sub>/kg). Macerat kadulje pokazuje bolju održivost u odnosu na macerat gorušice. Ispitivani macerat lavande nakon testa ima visok Pbr (12,32 mmol O<sub>2</sub>/kg), što ukazuje na to da lavanda nije stabilizirala bademovo ulje.

**Tablica 9** prikazuje antioksidacijsku aktivnost u laboratoriju proizvedenih ekstrakata sitnog ružmarina, krupnog ružmarina i gorušice dobivenu DPPH analizom. Prema rezultatima u tablici uočava se porast antioksidacijske aktivnosti s porastom koncentracije ekstrakata ružmarina i gorušice. Kod sitnog ružmarina se najviše uočava porast antioksidacijske aktivnosti povećavanjem koncentracije ekstrakta, dok je kod gorušice taj porast gotovo i neprimjetan. Od ispitivanih uzoraka, najbolji se pokazuje sitni ružmarin s koncentracijom 250 µg/mL pri čemu je postotak inhibicije 35,31 %. Prema tome, ekstrakt sitnog ružmarina sadrži najveći udio antioksidanasa, odnosno tvari koje mogu stabilizirati slobodni radikal.

## **6. ZAKLJUČCI**

Ispitivanjem utjecaja procesnih parametara prešanja jezgre badema na iskorištenje ulja, utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost proizvedenog hladno prešanog bademovog ulja te održivost macerata s bademovim uljem mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Ispitivani procesni parametri prešanja jezgre badema (temperatura glave preše, frekvencija elektromotora, nastavak za izlaz pogače) imaju utjecaj na količinu proizvedenog hladno prešanog ulja.
2. Prešanjem jezgre badema kod nastavka za izlaz pogače manjeg promjera (7 mm) ostvarena je veća proizvodnja sirovog i hladno prešanog ulja uz veći stupanj djelovanja preše i manji udio zaostalog ulja u pogači u odnosu na nastavke promjera 9 mm i 11 mm.
3. Tijekom prešanja badema kod temperature glave preše 90 °C dobiveno je veće iskorištenje ulja nego kod temperature 110 °C.
4. Primjenom manje frekvencije elektromotora (brzine pužnice) od 30 Hz proizvedeno je više sirovog ulja i hladno prešanog bademovog ulja uz manji zaostatak ulja u pogači, u odnosu na primjenu frekvencije od 40 Hz
5. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog bademovog ulja su u skladu s Pravilnikom, osim malo povećanog udjela netopljivih nečistoća te je potrebno produžiti vrijeme taloženja sirovog ulja.
6. Testom ubrzane oksidacije (Oven test) bademovog ulja utvrđeno je da ono ima dobru stabilnost tj. otpornost prema oksidacijskom kvarenju.
7. Korištenjem prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) dodatno je znatno povećana stabilnost bademovog ulja kao i dodatkom ekstrakta zelenog čaja.
8. Ekstrakt gorušice i ekstrakt kadulje podjednako efikasno stabiliziraju bademovo ulje. Ekstrakt lavande neznatno štiti bademovo ulje od oksidacijskog kvarenja.
9. Izradom biljnih macerata s hladno prešanim bademovim uljem najbolja stabilizacija postignuta je kod primjene ružmarina (sitni i krupni).
10. Macerat lavande nakon testa ima visok Pbr, što ukazuje na to da lavanda nije stabilizirala bademovo ulje.

11. Kod sitnog ružmarina se najviše uočava porast antioksidacijske aktivnosti povećavanjem koncentracije ekstrakta, dok je kod gorušice taj porast gotovo i neprimjetan.

## **7. LITERATURA**

- Čorbo S: Tehnologija ulja i masti. Univerzitetski udžbenik. Sarajevo, 2008.
- Deuel HJ: The Lipids. Interscience publishers, New York, str. 10, 1951.
- 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.
- Domokos J, Kiss B: A mandula (*Amygdalus communis* L.), Olaj, Szappan, Kozmetika, 1997.
- Drljepan A: Postupci prerade maslina u ulje. Završni rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2014.
- Dundović S: Utjecaj dodatka antioksidansa na održivost ulja noćurka. Diplomski rad. Prehrambeno - tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2020.
- Galović M: Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja biljke *Camelina sativa*. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.
- Gunstone FD: The Chemistry of Oils and Fats. Blackwell Publishing, UK, str. 55, 2004.
- Hoffmann G: The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products. Academic Press, London, 1989.
- Jašić M: Kemija hrane – Lipidi. Tehnološki fakultet, Tuzla, 2009.
- Karleskind A: Oils and fats Manual, Volumen 1. Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.
- Kodali DR: High Performance Ester Lubricants from Natural Oils, Industrial Lubrication and Tribology. Vol. 54, No. 4, 165 – 170, 2002.
- Koprivnjak O: Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola. Sveučilišna knjižnica Rijeka, 2006.
- Krzalko S: Utjecaj parametara prešanja i skladištenja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.). Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2016.
- 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, 1986.
- Lukac M: Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja gorušice. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.
- Ministarstvo MZSS: Pravilnik o prehrambenim aditivima. Narodne novine 81/08, 2008.
- Moslavac T, Jokić S, Jurić T., Krajina H., Konjarević A, Muhamedbegović B, Šubarić D: Utjecaj prešanja koštice buče i dodatka antioksidanasa na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja. Glasnik zaštite bilja, 40:86-97, 2017



Moslavac T, Jokić S, Šubarić D, Jozinović A, Aladić K, Longin L: Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidansa na održivost ekstra djevičanskog maslinovog ulja sorte Oblica. Glasnik zaštite bilja, 41:96-103, 2018

Moslavac T: Tehnologija ulja i masti, nastavni materijali. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2015.

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.

Prce N: Utjecaj prešanja i prirodnih antioksidanasa na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost Camelina sativa ulja. Diplomski rad. Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru, Mostar, 2014.

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.

Shahidi F, Zhong Y: Antioksidants: Regulatory status. Bailey's Industrial Oil and Fats Products. Newfoundland, Canada, str. 152, 2005.

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 components. 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.

Volmut K: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom propil galata i ekstrakta ružmarina. Specijalistički rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2010.

Vrdoljak M: Utjecaj kondicioniranja, ljuske suncokreta i antioksidanasa na proizvodnju i oksidacijsku stabilnost ulja kikirikija. Diplomski rad. Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.

Web 1 <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ceb5d918-7309-4a30-8981-924ff978c0c0/kemija-8/m04/j04/index.html> [20. rujan 2022]

Web 2 <https://core.ac.uk/download/pdf/197894124.pdf> [20. rujan 2022]

Web 3 <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=masna+kiselina> 29. [25. rujan 2022]

Web 4, Web 5: <https://www.plantagea.hr/aromaterapija/kemizam-masnih-kiselina/> [25. rujan 2022]

Yanishlieve NV, Marionova EM: Stabilization od edible oils with nature antiooxidanrs.  
Yanishlieva NV, Marinaova EM: Stabilization of edible oils with nature antioxidants. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 103, 2001.