Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog bučinog ulja

Škof, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:302626

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
OSIJEK

Barbara Škof

PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG BUČINOG ULJA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, prosinac 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ulja i masti
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada: Prihvaćena na 1. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 29. listopada 2014.
Mentor: Izv.prof.dr.sc. Tihomir Moslavac
Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG BUČINOG ULJA

Barbara Škof, 193-DI

Sažetak: Hladno prešana ulja su ulja koja se dobivaju hladnim prešanjem biljnih sjemenki sa pužnom prešom. U ovom radu istraživan je utjecaj procesnih parametara prešanja bučinih koštica na iskorištenje ulja. Također, ispitivan je dodatak prirodnih antioksidanasa ekstrakta ružmarina (Oxy'Less CS, Oxy'Less Clear, Stabil Enhance OSR), ekstrakta zelenog čaja, ekstrakta nara u udjelima od 0,1% i 0,2% na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog bučinog ulja. Oksidacijska stabilnost ulja, sa i bez dodanog antioksidansa, ispitivana je primjenom Schaal Oven testa. Rezultati testa prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja (mmol O_2/kg) nakon određenog vremena držanja uzorka pri temperaturi 63 °C, odnosno tijekom četiri dana trajanja testa. Rezultati istraživanja pokazuju da temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora utječu na iskorištenje hladno prešanog bučinog ulja. Veću antioksidacijsku aktivnost ima ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS u odnosu na ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt nara. Ispitivani prirodni antioksidansi dodani u udjelu 0,2% efikasnije štite ova ulja od oksidacije u odnosu na dodatak udjela 0,1%. Stabil Enhance OSR (0,1% i 0,2%) pruža bolju zaštitu od oksidacije nego Oxy´Less Clear (0,1% i 0,2%). Ekstrakt nara (0,1% i 0,2%) ne pokazuje zaštitu bučinog ulja od oksidacijskog kvarenja.

Ključne riječi: proizvodnja bučinog ulja, oksidacijska stabilnost, prirodni antioksidansi

Rad sadrži: 59 stranica
9 slika
9 tablica
0 priloga
28 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:
1. Izv.prof.dr.sc. Andrija Pozderović, predsjednik povjerenstva
2. Izv.prof.dr.sc. Tihomir Moslavac, član-mentor
3. Izv.prof.dr.sc. Vedran Slačanac, član
4. Izv.prof.dr.sc. Jurislav Babić, zamjena člana

Datum obrane: 19. prosinac 2014.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Sub department of Technology of Oils and Fats
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of Oils and Fats
Thesis subject: Approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session 1. held on October 29th 2014.
Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, associate prof.
Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG BUČINOG ULJA

Barbara Škof, 193-DI

Summary: Cold pressed oils refer to oils that are extracted by cold pressing plant seed with a screw press. This study researched the influence of process parameters pressing pumpkin seeds to yield oil. Also examined the effect of natural antioxidants rosemary extract (Oxy'Less CS, Oxy'Less Clear, Stabil Enhance OSR), green tea extract, pomegranate extract, in dosage of 0.1% and 0.2%, on the oxidative stability of cold-pressed pumpkin seed oil. The oxidative stability of oil, with and without added antioxidant, was evaluated using the Schaal Oven test conditions. The results are expressed as peroxide number value (mmol O_2/kg) after keeping the sample for a certain period of time at temperature of 63°C, that is, within four days of the duration of the test. The research results show that the temperature of heating head presses and frequency of electric motors also affect the yield of cold-pressed pumpkin seed oil. Higher antioxidant activity has rosemary extract Oxy'Less CS as compared to green tea extract and pomegranate extract. Tested natural antioxidants added in dosage of 0.2% protect these oils from oxidation more effectively than dosage of 0.1%. Stabil Enhance OSR (0.1% and 0.2%) provides better protection against oxidation than Oxy'Less Clear (0.1% and 0.2%). Pomegranate extract (0.1% and 0.2%) does not show protection pumpkin seed oil from oxidative deterioration.

Key words: production of pumpkin seed oil, oxidative stability, natural antioxidants
Thesis contains: 59 pages
9 figures
9 tables
0 supplements
28 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: December 19th 2014.

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

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

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

Hvala i mojoj obitelji, koja mi je omogućila školovanje i pružala podršku tijekom studija.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA 4

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine 4

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine 5

2.1.2.1. Senzorska kvaliteta sirovine 6

2.1.2.2. Zdravstveno-higijenska ispravnost sirovine 6

2.1.2.3. Tehnološka kvaliteta sirovine 7

2.1.3. Bučina koštica (golica) 8

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE 14

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA 20

2.3.1. Čišćenje sjemenki 22

2.3.2. Prešanje 22

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća 23

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNH ULJA 24

2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA 25

2.5.1. Kemijski procesi 25

2.5.2. Enzimski i mikrobiološki procesi 27

2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA 29

2.6.1. Antioksidansi 29

2.6.2. Sinergisti 33

2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA 34

2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA 36

2.8.1. Schaal Oven test 37

2.8.2. AOM test (Active Oxygen Method)/ Swift test 37

2.8.3. Rancimat test 37

3. EKSPERIMENTALNI DIO 38

3.1. ZADATAK 39

3.2. MATERIJALI I METODE 39

3.2.1. Materijali 39
3.2.2. Metode rada 41
3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u koštici i pogači 41
3.2.2.2. Izračunavanje stupnja djelovanja preše 42
3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja 42
3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom 45
4. REZULTATI 46
5. RASPRAVA 50
6. ZAKLJUČCI 54
7. LITERATURA 56

Popis oznaka, kratica i simbola

NMK – nezasićene masne kiseline

MK – masne kiseline

MO – mikroorganizmi

MB – mikrobiološki

SMK – slobodne masne kiseline

Cu – bakar

Fe – željezo

Ni – Nikal

UV – ultraljubičasto

AO – antioksidans

ROO• - slobodni radikal peroksida

R• - slobodni radikal masne kiseline

A• - slobodni radikal antioksidansa

BHA – butilhidroksianisol

BHT – butilhidroksitoluen

PG – propil galat

BG – butil galat

OG – oktil galat

DG – dodecil galat

TBHQ – tercijarni butilhidrokinon

Pbr – peroksidni broj

Tbr – tiobarbiturni broj

Abr – Ansidinski broj

OV – oksidacijska vrijednost

KOH – kalijev hidroksid

NaOH – natrijev hidroksid

KI – kalijev jodid

1. UVOD

Buča*, Curcubita pepo* L. je jednogodišnja biljka. Ona se uzgaja za različitu primjenu. Mesnati dio ploda se koristi u kulinarstvu za pripremu kolača, u proizvodnji voćnih sokova i drugih prehrambenih proizvoda ili kao stočna hrana. Koštica je namijenjena za grickanje i proizvodnju ulja. Ovisno o strukturi i udjelu celuloze u ljusci, postoje dvije vrste koštice: koštice sa ljuskom i koštice bez ljuske (**golica)**. Oba tipa koštice se koriste za proizvodnju ulja, ali je koštica golice pogodnija jer daje veći prinos ulja i pogaču bolje kvalitete. Bučino ulje naročito je bogato vitaminima A, E, C i K. Također sadrži vitamine B grupe, nezasićene masne kiseline, minerale (fosfor, kalcij, magnezij, kalij), lecitin, bjelančevine te elemente u tragovima (željezo, cink, mangan).

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

Zadatak rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja koštice golice na efikasnost proizvodnje hladno prešnog bučinog ulja. Prešanje se provodilo na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, prilikom čega su mijenjani nastavci koji reguliraju promjer izlaza pogače, temperature zagrijavanje glave preše i brzina pužnice. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje, koje je trajalo 3 tjedna, na tamnom mjestu, i vakuum filtracija sirovog ulja. Primjenom standardnih metoda, određeni su i parametri kvalitete proizvedenog bučinog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, netopljive nečistoće i udio vlage i hlapljivih tvari. Metodom po Soxhlet-u utvrđena je zaostala količina ulja u pogači i količina ulja u sirovini, kako bi se izračunala efikasnost prešanja.

Pored toga, zadatak rada bio je i ispitati utjecaj dodataka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja. Test kojim se to ispitalo je Oven test (test ubrzane oksidacije), u sušioniku Binder pri temperaturi 63 °C, tijekom četiri dana.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

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

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

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

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Proizvodnja hladno prešanih i nerafiniranih ulja zahtjeva stroge kriterije za kvalitetu polazne sirovine iz razloga što tijekom ove proizvodnje ne postoji faza koja bi omogućila uklanjanje nečistoća i nepoželjnih kontaminanata iz ulja (Dimić, 2005.).

Kvaliteta sirovine podrazumijeva: osiguravanje kvalitete tijekom proizvodnje same sirovine, očuvanje kvalitete prilikom skladištenja sve do prerade, očuvanje kvalitete sirovine kod pripreme za izdvajanje ulja, sprječavanje kontaminacije sirovine nepoželjnim ili toksičnim tvarima. Da bi ovi uvjeti bili ispunjeni tijekom cijelog ciklusa proizvodnje sirovine pa do završnog proizvoda, mora se voditi računa o:

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

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Prilikom prijema sirovine provodi se ispitivanje svake dopremljene količine kako bi se dobila potpuna slika o kvaliteti šarže i kako bi se vidjelo da li kvaliteta sirovine odgovara za proizvodnju hladno prešanih ulja. Isto tako, kontrola kvalitete sirovine provodi se kako bi se dokazalo da tehnološka kvaliteta sirovine odgovara uvjetima prešanja, te da bi se omogućilo stvaranje jednolične mase sirovine sastavljene od jedne ili više šarži iste ili slične kvalitete (Dimić, 2005.).

Pored osnovne sirovine za proizvodnju ulja smjesa mase sirovine sadrži različite primjese, mikroorganizme, žive insekte i dr. Takvi dodaci mogu izazvati kvarenje. Pored primjesa smjesa mase sadrži određenu količinu vlage i zraka koji utječu na biokemijske procese u sirovini. Zbog toga kontrola kvalitete sirovine obuhvaća:

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

2.1.2.1. Senzorska kvaliteta sirovine

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

Svaka vrsta, sorta ili hibrid sirovine ima karakterističnu boju, a svako odstupanje od karakteristične boje može biti indikator promjene kvalitete. Nekarakteristična boja može biti pokazatelj nedozrele sirovine, prisustva nečistoća ili pokazatelj neadekvatnog čuvanja sirovine prilikom kojeg je došlo do samozagrijavanja. Ako se ulje dobije iz takve sirovine imat će znatno tamniju boju i slabiju kvalitetu. Osim toga, promjenu boje mogu uzrokovati i mikroorganizmi razvijeni na samoj površini. Određivanje boje provodi se direktnim vizualnim promatranjem, kontrolom i na presjeku sirovine.

Miris je svojstven za svaku vrstu uljarice i teško ga je definirati. Određuje se tako da se sjeme trlja među dlanovima i potom miriši. Za dobru procjenu kvalitete uljarica važno je ustanoviti odakle potječe miris. Miris može nastati zbog razvoja mikroorganizama, prisustva primjesa ili zaraženosti sirovine štetočinama. Također, miris može potjecati i iz okoline tako što sirovina poprimi miris skladišta, aromatičnih primjesa, aromatičnih biljaka, vozila itd.

Okus uljarica može biti svojstven određenoj vrsti sirovine, ili je neutralan pa ga je teško okarakterizirati. Okusi koji nisu svojstveni najčešće su rezultat raznih kvarenja. Kvarenja mogu biti: oksidacijska, hidrolitička, enzimska, mikrobiološka, a njihov rezultat je razgradnja lipida, proteina, fosfatida i dr. komponenti. Okus se određuje žvakanjem očišćenih sjemenki (Dimić 2005.; Karlović i Andrić, 1996.).

2.1.2.2. Zdravstveno-higijenska ispravnost sirovine

Kod uzimanja uzoraka za utvrđivanje zdravstveno-higijenske ispravnosti uzorak može biti reprezentativan, ali to nije neophodno. Važno je da je svaki uzorak zdravstveno ispravan,

zbog toga su doneseni propisi za provjeru sadržaja patogenih mikroorganizama, pesticida, metala, otrovnih supstanci i dr. u sirovinama prehrambene industrije. Provjera zdravstveno-higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju ulja, provodi se prema odredbama važećeg Zakona (Karlović i Andrić, 1996.).

2.1.2.3. Tehnološka kvaliteta sirovine

Kako bi se utvrdila tehnološka kvaliteta sirovine za proizvodnju ulja potrebno je provesti kemijske analize. Osnovni pokazatelji kvalitete sirovine su sadržaj vlage, sadržaj ulja i sadržaj nečistoća, ali može se još utvrditi i sadržaj proteina, sadržaj celuloze i sadržaj ljuske.

Sadržaj vlage

Sadržaj vlage izražava se u postotcima, a predstavlja količinu slobodne i vezane vode u sjemenu. Osnovni pricip za pravilno skladištenje sirovine zahtjeva sniženje vode u sjemenu ispod kritične vlažnosti. Sadržaj vlage u sirovini koja je tek ubrana ovisi o stupnju zrelosti sirovine i o vremenskim uvjetima tijekom žetve. Vrijednost uljarice se smanjuje ukoliko je sadržaj vlage veći, ali je tada i manji udio suhe tvari. Visok sadržaj vlage izaziva ubrzano mikrobiološko kvarenje, ubrzane hidrolitičke procese (zbog čega se povećava kiselost ulja), pojavu neugodnog mirisa i okusa sirovine, pojačanu razgradnju organskih tvari i intenzivnih biokemijskih procesa (disanje sirovine što dovodi do samozagrijavanja mase). Što je veći sadržaj ulja u sirovini kritična vlažnost je manja (Veselinović i Turkulov, 1988.).

Sadržaj ulja

Jedan od najbitnijih pokazatelja kvalitete sirovine je sadržaj ulja na osnovi kojeg se izračunava materijalna i ekonomska bilanca prerade. Standardna referentna metoda se zasniva na ekstrakciji ulja organskim otapalom, nakon čega se provodi njegovo gravimetrijsko određivanje (ISO 659:2003.).

Sadržaj nečistoća

Nečistoće u sjemenju mogu biti strane i vlastite. Stranom nečistoćom smatraju se primjese koje ne potječu od same biljke, a one mogu biti anorganskog ili organskog porijekla. Anorgasnke nečistoće su zemlja, prašina, kamenčići, komadi metala, a organske su strano sjeme, dijelovi stranog bilja i slično (Rac, 1964).

Sadržaj ljuske

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

2.1.3. Bučina koštica (golica)

Uljana tikva, *Curcubita pepo* L. je oblik obične bundeve koja je uzgojena za košticu bogatu uljem. Domovinom bundeve smatra se Amerika, odakle je u Europu prenesena zahvaljujući Kolumbovim putovanjima. Na naša područja buča je došla iz Male Azije preko Grčke. Uljana bundeva je jednogodišnja biljka. Stabljika joj je rebrasta, bodljikava i često prilično dugačka, razgranata, puzava do dužine od čak 12 metara. Plod je različite veličine i oblika. Može biti loptast, izdužen, jajolik, duguljast ili plosnat, a površina je glatka ili naborana. Meso ploda je žute, narančaste do bijele boje. Koštica je bjelkasta ili žuta, dugačka 7-15 mm (Karlović i Andrić 1996.).



Slika 1 Bučina koštica (ekomreža/bučine koštice)

Plosnata koštica uljane bundeve je zaštićena ljuskom. Ovisno od strukture i udjela celuloze u ljusci, postoje dvije vrste koštice: sa ljuskom i bez ljuske (**golica)**. Kod koštice golice umjesto čvrste, bijele celulozne ljuske na jezgru prijanja tanka opna tamnozelene boje (**Slika1**). Oba tipa koštice koriste se u proizvodnji ulja, međutim, golica je pogodnija jer daje veći prinos i pogaču bolje kvalitete. Isto tako obje sorte imaju visok prinos svježeg ploda (50-55 t/ha) i suhog zrna (800-1000 kg/ha), a sadržaj ulja u jezgri se kreče od 45 do 49%. Buče su osjetljive na niske temperature i biljka strada već od slabog mraza. Za klijanje je potrebna temperatura tla od najmanje 14 °C, ali tada je klijanje vrlo sporo. Pri optimalnim temperaturama 22 – 24 °C buče niknu za 3 - 4 dana. Rast se zaustavlja pri 12 °C. U slučaju duljih ljetnih suša buče treba navodnjavati kišenjem ili kapanjem ako su uzgojene 'na foliji'. Buče vrlo dobro uspijevaju na humusnom, pješčano-ilovastom tlu, a ne uspijevaju na izrazito vlažnim tlima. Najpovoljnija reakcija tla je neutralna do malo bazična. Odlikuje se velikim zahtjevima u pogledu topline, vlage, svjetlosti i hranjivih tvari te joj za uzgoj najbolje odgovaraju ravničarski i topli krajevi i tla dobro gnojena stajnjakom. Najbolje uspijevaju na neutralnim (pH 6,5 do 7,5), bogatim i prozračnim tlima. Na težim tlima organska gnojidba može poboljšati prozračnost i propusnost tla za vodu. Razmnožava se sjemenom. Sjemenke

se mogu sijati u tresetne tablete (po jedna sjemenka u tabletu) u travnju, a zatim se presađuju u dobro pripremljene kućice sredinom svibnja – kada prođe opasnost od mrazeva. Kada se siju direktno na otvoreno (u svibnju na kontinentu, a u travnju u Primorju), tada se u kućicu stavljaju na dubinu od 3 do 5 cm 2 - 3 sjemenke, dobro zaliju i prekriju folijom ili staklom (lijehe). Kad sjeme nikne, tada se zaklon skloni i biljka se dalje normalno razvija. Na istu površinu buče ne smiju doći najmanje 4 godine, a pretkultura ne smije biti nijedna tikvenjača. Dobar susjed je kukuruz šećerac, zasađen na rubu gredice. Sjetvu je nužno obaviti između 20. travnja do 10. svibnja, kada nema opasnosti od kasnih proljetnih mrazeva, beru se kada dostignu oko 2/3 svoje veličine (Agroklub /sortna-lista/povrce/buca-157).

Upotreba bučine koštice

Bundeva ima raznoliku upotrebu. Mesnati dio koristi se u kulinarstvu za pripremu slastica, u proizvodnji voćnih sokova i drugih prehrambenih proizvoda. Mesnati dio se koristi i za ishranu stoke. Bučina koštica, u ovom slučaju golica, upotrebljava se isključivo za proizvodnju ulja i sušena kao grickalica. Bučino ulje, kao salatno, omiljeno je u području Slovenije, Austrije, Njemačke, Mađarske i Hrvatske. U posljednje vrijeme sve je veća potražnja za takvim proizvodom pa može biti interesantan artikl za izvoz. Nakon procesa proizvodnje ulja tj. procesa prešanja koštice zaostaje visoko kvalitetna pogača. Najčešće se koristi kao stočna hrana, međutim određenu primjenu može naći i u prehrambenoj industriji npr. konditorska industrija, pri proizvodnji proizvoda kao što su “müsli“, za bojenje tjestenine, u mliječnoj industriji za proizvonju obojenih namaza, jogurata i sličnih proizvoda (Leder, 1993.).

Sastav i fizikalno-kemijske karakteristike bučinog ulja

Koštica buče je izrarzito bogata uljem što se vidi u **Tablici 1** iz osnovnog kemijskog sastava koštice. Bućino ulje se odlikuje raznim pozitivno prihvaćenim svojstvima kao što su:

- karakteristična i ugodna senzorska svojstva (miris i okus)
- visoka biološko-nutritivna vrijednost
- posebna farmakološka svojstva i
- izuzeno dobra održivost.

Tablica 1 Osovni kemijski sastav bučine koštice

Komponenta	Sjeme (Karlović, 1996.)		Sjeme sorte	
	sa ljuskom	golica	Olivija (Karlović, 2001.)	Olinka (Vukša, 2003.)
Udio ljuske (%)	15 - 39	-	24	-
Sadržaj ulja u sjemenu (%na SM)	33 - 40	42 -51	35,3	42,6
Sadržaj uja u jezgri (% na SM)	-	-	47,7	-
Sadržaj proteina u sjemenu	26 -30	30 - 33	37,2*	46,33
Kvaliteta ulja u sjemenu				
Kiselinski broj (mg KOH/g)	-	-	-	0,72
Peroksidni broj (mmol/kg)	-	-	-	1,16

*računato na suhu tvar

Hladno prešano ulje bučine koštice je posebno karakteristične boje. Vizualni dojam boje zavisi od debljine sloja ulja pri promatranju. Crvenkastosmeđa boja bučinog ulja se detektira pri promatranju debljeg sloja dok ulje razliveno u tankom sloju ima izrazito zelenu boju. Fizikalno-kemijske karakteristike ulja prikazane su u **Tablici 2**.

Tablica 2 Fizikalno-kemijske karakteristike bučinog ulja

Pokazatelj	(Karleskind, 1996.)	(Dimić, 2000.)	(Vukša i sur., 2003.)	(Baza, Novi Sad)
Rel.zaprem.masa (20 ^{0} C/voda 20 ^{0} C)	-	0,921	0,9251	0,919
Indeks refrakcije (n_D^{20})	1,472	1,4725	-	-
Indeks refrakcije(n_D^{20})	-	-	1,465	1,467
Viskozitet pri 37.5(cP)	31,1	-	-	-
Jodni broj (g/100g)	117	122	103	100
Sapon.broj (mgKOH/g)	187	195	184	191

Ulje bučine koštice pripada grupi ulja visoke biološko nutritivne vrijednosti. Najbitniji sastojci su tokoferoli, steroli, karotenoidi, fosfolipidi, fenolni spojevi i dr prikazani u **Tablici 3**. Ovi sastojci imaju velik metabolički značaj u organizmu, djeluju protuupalno, diuretski, antimikrobno, blokiraju slobodne radikale i sl.

Tablica 3 Nutritivne komponente tri uzorka hladno prešanog i dva uzorka djevičanskog bučinog ulja, golica. Sorta „Olinka“(Novaković, 2009)

	Hladno prešano ulje			Djevičansko ulje	
	1	**2**	**3**	**1**	**2**
Neosapunjive materije (g/kg)	6,72	6,15	5,38	7,63	7,91
Ukupni fosofolipidi (mg/kg)	45,75	34,25	44,28	2932,89	1527,1
Ukupni tokoferoli (mg/kg)	883,45	831,83	927,68	1236,27	1002,89
Ukupna fenolna jedinjenja (mg/kg)	9,45	10,64	12,24	24,22	21,83
Ukupni karotenoidi (mg/kg)	7,85	8,7	7,43	15,36	14,19

Sastav masnih kiselina ulja bučine koštice golice, prikazan u **Tablici 4**, je pokazao masno kiselinski profil, tako da se uglavom sastoji od nezasićenih masnih kiselina. Koštica kao i bučino ulje ne sadrže eruka kiselinu, a relativan udio oleinske kiseline uvijek je u negativnoj korelaciji sa udjelom linolne kiseline. Zbog toga buče koje se beru u kasnu jesen kada su temperature niže, sadrže više linolne a manje oleinske kiseline (Fruhwirt, 2009.). Visok sadržaj linolne kiseline je važna nutritivna karakteristika ulja bučine koštice. Linolna

kiselina je esencijlna masna kiselina za ljudski organizam, potrebna za formiranje staničnih membrana, vitamina D i različitih hormona (Dimić, 2005.).

Tablica 4 Sastav masnih kiselina bučinog ulja (% m/m)

Masna kiselina	(Karlović i sur., 2001)	(Vukša i sur., 2003.)	(Bockisch, 1998.)	(Vujasinović i sur., 2010.)	(Pravilnik, 2006)
C (14:0)	0,11	-	-	-	<0,2
C (16:0)	11,86	12,2	16	14,15	6,2 - 15,9
C (18:0)	7,3	-	5	7,59	5,2 - 17
C (20:0)	0,56	-	-	-	-
C (22:0)	0,18	-	-	0,11	<0,6
Ukupno zasićene	20,01	-	-	21,85	-
C (16:1)	0,11	-	-	-	<0,2
C (18:1)	40,55	19,2	24	34,97	20,4 -55
C (20:1)	0,18	-	-	-	<0,1
Ukupno mononezasićene	40,84	-	-	34,97	-
C (18:2)	38,61	62,7	54	42,97	34,3 - 65,2
C (18:3)	0,18	0,7	0,5	0,1	<0,3
Ukupno polinezasićene	38,79	63,4	-	43,07	-

U **Tablici 5** prikazani su sastav i sadržaj neosapunjivih tvari u bučinom ulju. Zbog specifičnog sastava tokoferola i drugih sastojaka ulje ima dobru održivost, a posjedovanjem nutritivne kvalitete pripada skupini ekskluzivnih i skupih jestivih ulja.

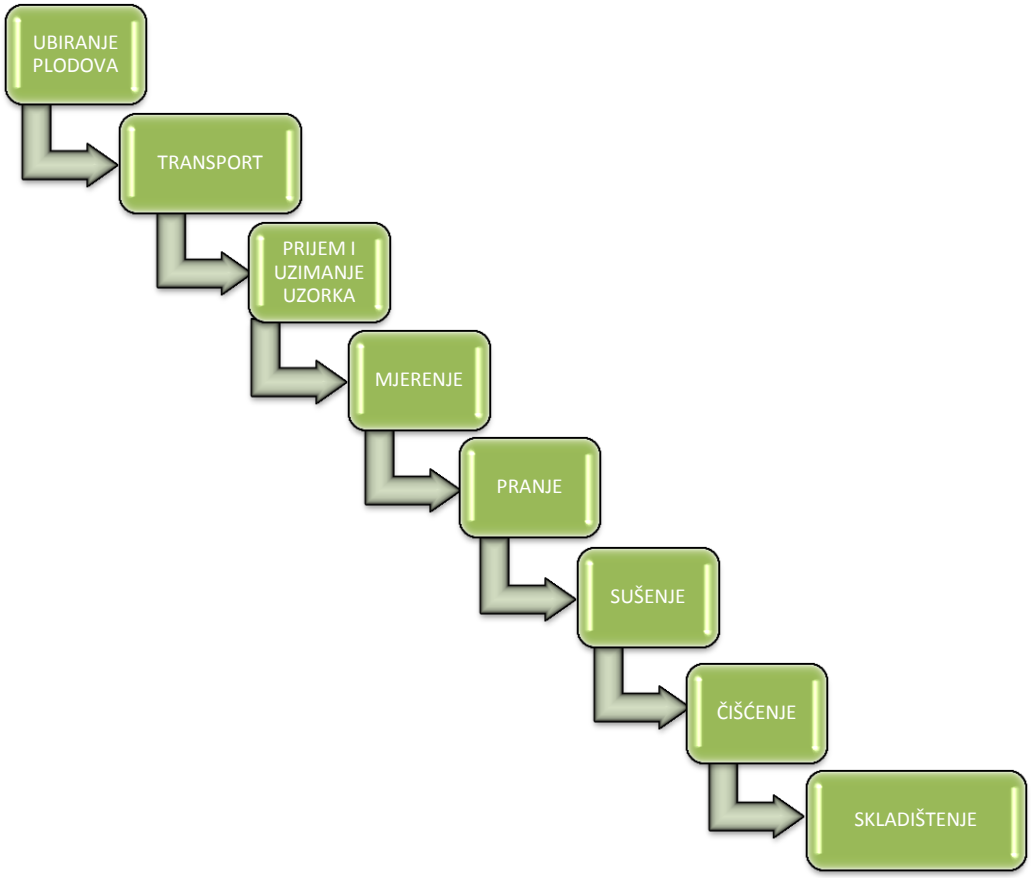
Tablica 5 Sadržaj i sastav neosapunjivih tvari u bučinom ulju

Neosapunjive materije	(Karleskind, 1996.)	(Karlović, 2001)
Sadržaj neosapunjivih tvari (g/kg)	12	-
Sadržaj ukupnih sterola (mg/kg)	3600	-
Sastav sterola: (% od ukupnijh sterola)		
Spinasterol	33,2	-
Stigmastetriene-ol	22,4	-
Stigmastadien 7-25-ol	19,5	-
Stigmastadien 7-24-ol	20,1	-
Triterpen alkoholi (mg/kg)	1660	-
Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)	840	766
Sastav tokoferola: (% od ukupnih tokoferola)		
α-tokoferol	7,3	10,4
γ-tokoferol	89,3	88,8
δ- tokoferol	3,2	0,8

Pogača koja zaostaje nakon prešanja je bogata kvalitetnim proteinima, po sastavu slična proteinima suncokreta. Najčešće se koristi kao stočna hrana, a određenu primjenu ima i u prehrambenoj industriji (konditorska industrija, za bojanje tjestenine, mliječna industrija) (Leder, 1993.).

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

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



Slika 2 Shema pripreme sirovine za skladištenje

Žetva sirovine

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

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

Prvi znak zrelosti, tj. spremnosti buče za branje, je sušenje zelenih dijelova biljke, posebice listova. Zreli plodovi dobiju karakterističnu boju, kora se teško može probosti noktom, a plodna drška je potpuno suha. Najsigurniji način provjere zrelosti je otvaranje ploda i probno vađenje koštica. Zrela koštica je dobro natopljena, tamnozelene boje i lako se odvaja od placente. Uobičajeno vrijeme ubiranja buče je od 15. rujna do 20. listopada. Berba

ploda može se vršiti ručno i pomoću strojeva. Ako se koštica vadi ručno , otkinuti plodovi se utovaraju i transportiraju. Ukoliko se koštica vadi pomoću uređaja otkinuti plodovi se slažu u redove duž njive.

Cilj formiranja redova je da uređaj za podizanje plodova tzv. jež kombajn, može pokupiti plodove sa zemlje i dovesti ih u radni prostor kombajna. Zbog prevelikog broja bundeva u redovima može doći do zagušenja uređaja. Plodovi bi u redovima trebali ostati 7-10 dana do vađenja koštice. To vrijeme je neophodno za dozrijevanje ploda i koštice. Tada je vađenje koštice iz dozrelih plodova lakše i potpunije (Bavec, 2011.).

Transport sirovine

Transport sirovine do mjesta daljne prerade provodi se kamionima, željeznicom, ili brodovima uz uvjete da se treba osigurati zaštita od vlage, zagađenja kemikalijama ili bilo kojim drugim primjesama. Gustoća izdvojene koštice je, ovisno od količine primjesa, 800 kg/m^3, tako da je prostor za utovar, za slučaj prinosa 1500 kg svježe koštice po hektaru, oko 2 m^3.

Važan je i transport unutar pogona, do skladišnih prostora, do mjesta prerade itd. U svim transportnim tokovima, potrebno je oštećenje zrna svesti na minimum. U industriji ulja koriste se transporteri sa beskonačnom trakom, pužni transporteri, elevatori, lančasti transporteri, protočne cijevi i pneumatski transport (Patterson, 1989.).

Prijem sirovine i uzimanje uzoraka

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

Postupak prijema sirovine započinje kontrolom zdravstvene ispravnosti, a potom se pristupa kemijsko-tehnološkoj kontroli, ukoliko je sirovina ispravna. Kako bi se ove kontrole

mogle provesti, uzimaju se uzorci koji predstavljaju dio ukupne količine sirovine za preradu (Dimić, 2005.).

Pranje i sušenje

Pranje bučinih koštica provodi se u bubnjastim peračicama sa mlazom vode. Cilj pranja je uklanjanje mesnatih djelova buče i drugih primjesa, ali i ljepljive sluzi koja ometa sušenje. Također, cilj je da se pranje obavi sa što većom efikasnošću, većim učinkom i manjom količinom vode. Nakon pranja obavlja se cjeđenje koštica. Za cjeđenje se koriste kontejneri sa perforiranim ili mrežastim dnom u kojima se koštica prevozi do sušare. Cjeđenjem se uklanja dio vlage pa se skraćuje proces sušenja. Početni sadržaj vlage bučine koštice je 35 do 45%, a nakon pranja i cjeđenja 50 do 55%. Vrijednost ravnotežnog sadržaja vlage ovisi od vrste biljnog materijala i stanja okoline, temperature i relativne vlažnosti zraka. Za uobičajene temperature skladištenja 10 - 20 ˚C, i relativne vlažnosti zraka 60 do 70% ravnotežni sadržaj vlage koštice buće je 7 do 8%.

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

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

Sušenje se može provoditi na više načina. Prirodnim putem, provjetravanjem, je dugotrajniji proces, ili pri povišenim temperaturama, što se odvija puno brže. Proces sušenja započinje uklanjanjem slobodne vode, nakon toga slijedi difuzno odvođenje vode prema površini sjemenke, odakle se uklanja sušenjem. Na kraju se uspostavlja ravnoteža između

zraka prostora i sjemenke. Ova ravnoteža ovisi o temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka (Dimić, 2005.).

Prema načinu dovođenja i predaje topline materijalu koji se suši moguća su tri postupka sušenja:

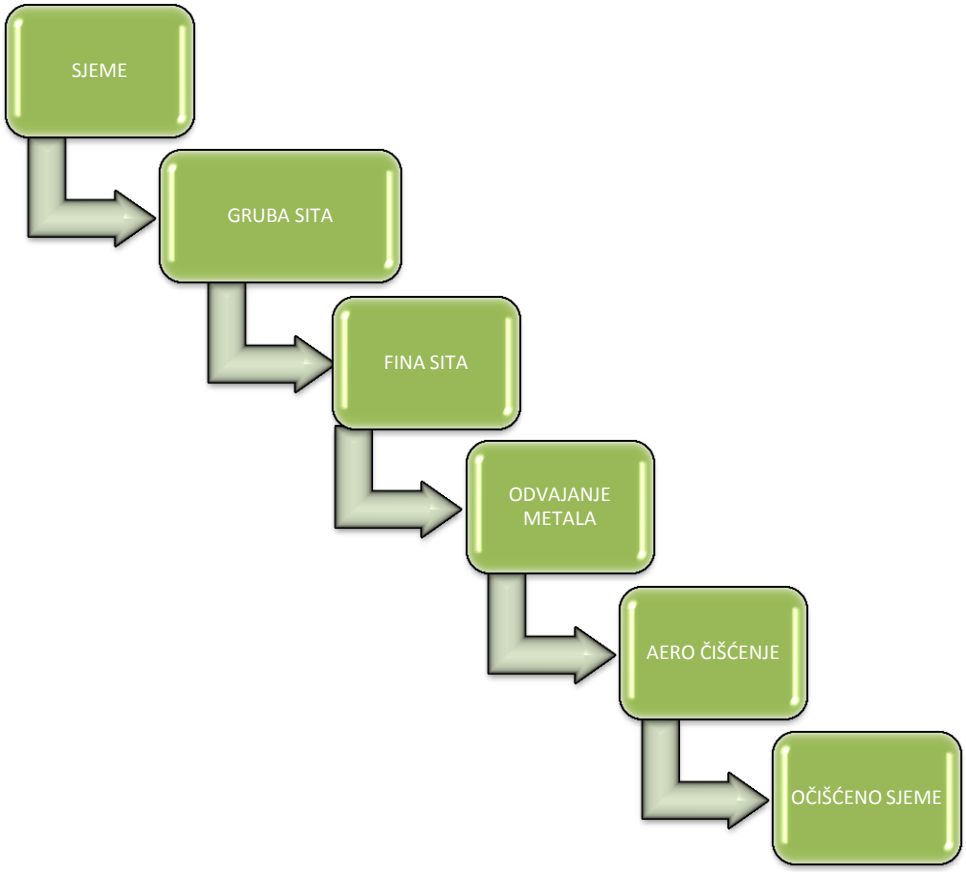
- sušenje kontaktom- materijal je u neposrednom dodiru s toplim površinama;
- sušenje konvekcijom- materijal se zagrijava toplim zrakom ili sagorjelim plinovima (najčešći način);
- sušenje zračenjem- primjenom infracrvenih zraka (Dimić, 2005.).

Čišćenje sirovine

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

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

Za svaku od tih operacija postoje odgovarajući uređaji. Na **Slici 3** su shematski prikazani stupnjevi čišćenja sjemenki.



Slika 3 Shema čišćenja sjemenki uljarica

Skladištenje sirovine

Skladištenje proizvoda je krajnji zahvat u cjelokupnom procesu proizvodnje pojedinog ratarskog proizvoda. Osnovni cilj skladištenja je sačuvati komercijalnu vrijednost i kvalitetu sjemenki. Vrijeme skladištenja je ograničeno, jer se i dalje odvijaju procesi koji mijenjaju kvalitetu sirovine. Prema tome razlikujemo privremena i trajna skladištenja.

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

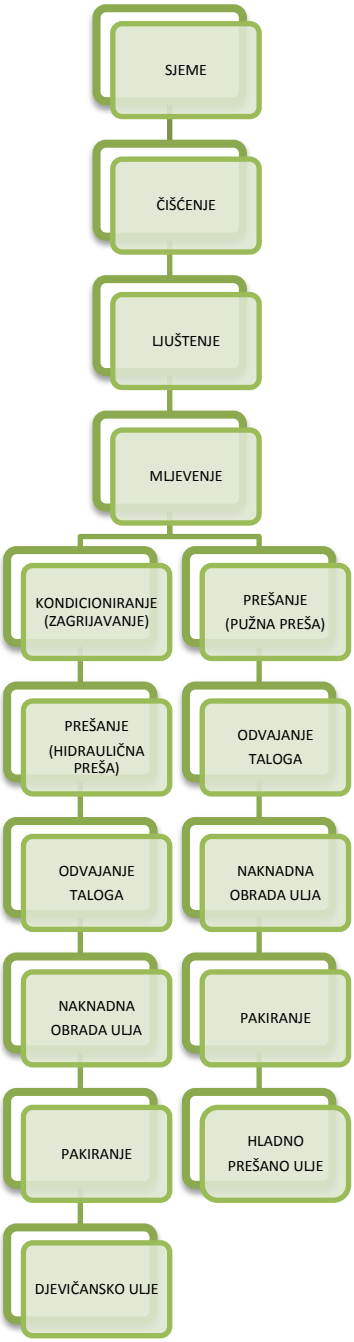
Tijekom skladištenja su neizbježni gubitci (lom zrna - mehaničko porijeklo, disanje - biološko porijeklo - gubitak kol. suhe tvari), ali i kvarenja sirovine (primjer: samozagrijavanje, napad kukaca, grinja, glodavaca, ptica i mikroorganizama). Važno je pravilno skladištiti

proizvod, osušiti, provjetravati, jer svi ovi gubitci i kvarenja se mogu spriječiti (Rozman i Liška).

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

Kako bi se održala potpuna kvaliteta i nutritivna vrijednost, hladno prešana biljna ulja proizvode se postupkom prešanja bez zagrijavanja. Prije nego ode na proces prešanja, sirovina mora proći određene faze pripreme. One uključuju proces čišćenja, ljuštenja i usitnjavanja. Postupak pročišćavanja prozvedenog hladno prešanog biljnog ulja obavlja se isključivo vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Iako je proces proizvodnje hladno prešanih ulja relativno jednostavan, postoji velik broj čimbenika koji su od presudne važnosti i koji mogu utjecati na kvalitetu dobivenog ulja. Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja iz sjemenki uljarica i drugih sirovina prikazan je na **Slici 4** (Dimić, 2002.).



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

Sirovine za proizvodnju hladno prešanih ulja treba pripremiti tako da se ulje može što lakše izdvojiti i kako bi se postigla što bolja kvaliteta jer u procesu nema rafinacije. Sama priprema sirovine ne mora uvijek sadržavati postupke ljuštenja i mljevenja. Za proizvodnju hladno prešanog bučinog ulja iz golice postupak je izostavljen. Koristi se samo očišćena

sirovina koja ide na proces prešanja sa ili bez postupka mljevenja. U nastavku je opisan proces proizvodnje bučinog ulja.

2.3.1. Čišćenje sjemenki

Na preradu se najčešće doprema sirovina koja sadrži određenu količinu nečistoća. One mogu biti organske ili anorganske. Izdvajanje nečistoća daje bolju senzorsku i kemijsku kvalitetu ulja, a izdvajanjem metala se uklanja mogućnost oštećenja uređaja i drugih predmeta. Princip čišćenja je isti kao i prije skladištenja, jedino što ovaj put ne smije izostati nikakva nečistoća zbog direktnog utjecaja na kvalitetu ulja (Dimić, 2005.).

2.3.2. Prešanje

Dobivanje ulja prešanjem pripremljenog materijala je proces koji je korišten još od davnina, ali su se tijekom razvoja mijenjali uređaji na kojima se ono izvodilo. Prvo su to bile ručne preše, preše na vijak, preše na klin itd., koje su imale male radne tlakove i zbog toga nedovoljno iskorištenje sirovine. Pojavom hidrauličnih preša omogućeno je dobivanje većih radnih tlakova pomoću malih sila, a uvođenjem pužnih preša omogućen je kontinuiran proces izdvajanja sirovog ulja procesom prešanja

Hidraulične preše

Hidraulične preše predstavljaju najstarije uređaje u proizvodnji ulja. Prvi takvi uređaji nastali su u 19. stoljeću. Mogu biti otvorenog ili zatvoreog tipa, ali njihova primjena je danas sve rjeđa. Danas se koriste u proizvodnji maslinovog , bučinog ulja i eventualno sezamovog ulja. Hidraulične preše se mogu upotrijebiti za predprešanje, pri čemu se iz materijala uklanja samo dio ulja, ili za završno prešanje gdje se uklanja skoro cjelokupna količina ulja i pri tome zaostaje pogača, sa oko 5% zaostalog ulja (Dimić, 2005., Rac, 1964.).

Pužne preše

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

Kao posljedica visokog trenja unutar materijala prilikom prešanja javlja se porast temperature. Trenje može povisiti temperaturu materijala i do 170 °C, što se nikako ne bi smjelo dogoditi, jer kod proizvodnje hladno prešanih ulja temperatura sirovog ulja ne bi smjela biti viša od 50 °C (Pravilnik NN 41/12). Kako bi se to postiglo potrebne su pužne preše posebne konstrukcije, ili se prešanje mora provesti pri nižem tlaku. Tada je prinos ulja manji, odnosno više je zaostalog ulja u pogači (Bockisch, 1998.).

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Mehaničke, tj. netopljive nečistoće u svježe prešanom sirovom ulju predstavljaju masna prašina i sitniji ili krupniji dijelovi sjemena koji zajedno sa uljem izlaze iz preše. Količina nečistoća u sirovom ulju ovisi od konstrukcijie preše, finoći usitnjavanja materijala prije prešanja, tlaku u preši, vrsti sirovine itd.

Najjednostavniji način odvajanja nečistoća iz sirovog ulja je proces sedimentacije. Ona se odvija u rezervoarima u kojima sirovo ulje odležava određeno vrijeme pri sobnoj temperaturi. Rezervoari na određenoj visini imaju ventile (ispuste) pomoću kojih se ispušta bistri sloj ulja, a nečistoće se talože na dnu. Nedostaci prirodne sedimentacije su dugo

vrijeme provođenja i sporo odvajanje sluznih tvari pa se dobije ulje lošije kvalitete. Iz tih razloga talog ne bi trebao biti u duljem kontaktu sa uljem.

Odvajanje mehaničkih nečistoća procesom filtriranja je mnogo efikasnije, a sastoji se u propuštanju sirovog prešanog ulja kroz filter na kojem se one zadržavaju. Kao filteri mogu se upotrebljavati filtracijske tkanine od pamuka, lana i drugih tekstilnih vlakana, filter papir, kao filtri u vidu sita izrađeni od metala. Za grubo filtriranje se upotrebljavaju vibracijska sita i filtracijske centrifuge, a za finije filter preše, kontinuirani filtri i centrifugalni separatori. Kapacitet filtriranja je proporcionalan filtracijskoj površini filtra i brzini filtriranja (Rac,1964., Dimić,2005.).

Za dobivanje finalnog ulja bez taloga, odnosno sa minimalnom količinom, pogodno je rješenje da se najprije provede sedimentacija, dekantacija, a zatim fina filtracija. Sadržaj netopljivih nečistoća, u hladno prešanim uljima, se prema zakonskim propisima dozvoljava u količini od najviše 0,1% (Pravilnik,NN 41/12).

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNH ULJA

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

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

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

2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Jestiva biljna ulja imaju ograničenu trajnost. Procesi koji dovode do kvarenja ulja su kemijski, enzimski i mikrobiološki. Bez obzira koji je uzrok kvarenja, posljedice su iste, a kako će se odvijati proces ovisi o vrsti ulja i uvjetima čuvanja. Ulje poprima neugodan miris i okus, te time postaje neprihvatljivo u ljudskoj prehrani. Neki spojevi, kao npr. peroksidi i polimeri, su štetni za zdravlje. Osim što kvarenjem nastaju nepoželjni spojevi, dolazi i do gubitka jednog dijela biološki aktivnih tvari kao što su esencijalne MK, vitamini, provitamini i dr., a time i do promjene prehrambene vrijednosti biljnih ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.5.1. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja i masti dijele se na:

1. Autooksidacija
2. Termooksidacijske promjene
3. Reverzija

Autooksidacija ulja

Autooksidacija je proces u kojem kisik iz zraka djeluje na nezasićene MK. Ubrzava ju povišena temperatura i veći broj prooksidanasa (temperatura, svjetlo, tragovi metala i dr.), a usporavaju je antioksidansi. Tragovi metala (Cu, Fe, Ni i dr.) su izraziti prooksidansi već u malim koncentracijama, ali oni djeluju samo kada su hidroperoksidi već nastali. Njihov utjecaj

se sprječava dodatkom inaktivatora metala (limunska, askorbinska i fosforna kiselina, lecitin i dr.), koji ih vežu u kompleks.

Tijek autooksidacije se može prikazati:

Početak reakcije - indukcija:

$RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HOO\bullet$

Tijek reakcije – propagacija:

$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$

$ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$

$ROOH \rightarrow RO\bullet + OH\bullet$

$2ROOH \rightarrow ROO\bullet + RO\bullet + H_2O$

$OH\bullet + RH \rightarrow R\bullet + H_2O$

$RO\bullet + RH \rightarrow R\bullet + ROH$

Završetak reakcije – terminacija:

$R\bullet + R\bullet \rightarrow R\text{-}R$

$R\bullet + ROO\bullet \rightarrow ROOR$

$ROO\bullet + ROO\bullet \rightarrow ROOR + O_2$

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

Termooksidacijske promjene ulja

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

Termooksidacija uzrokuje izrazite promjene izgleda (tamna boja, porast viskoziteta) i sastava ulja. Neke promjene odmah su uočljive, a neke se moraju odrediti kemijskim i fizikalnim metodama. Tijekom prženja dolazi do promjene: indeksa refrakcije, specifične težine, viskoziteta i boje po Lovibondu. Dolazi i do porasta udjela SMK, broja osapunjenja i peroksidnog broja. Kod ulja koje sadrži prirodni i dodani AO ne dolazi do velikih promjena tijekom prženja, a jodni broj se smanjuje (Tyagi i Vasistha, 1996.).

Reverzija

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

2.5.2. Enzimski i mikrobiološki procesi

Neophodno je prisustvo enzima i mikroorganizama, odgovarajuća sredina, te uvjeti za njihov razvoj da bi došlo do ovih procesa kvarenja ulja. Enzimski procesi karakteristični su za ulje u sirovini, jer se disanjem sjemena oslobađa toplina što povećava temperaturu, a time se pojačava i aktivnost autohtonih enzima, to nam govori koliko je važno pravilno skladištenje sirovine. Procesi kvarenja ulja uzrokovani mikroorganizmima karakteristični su za neke

vrste ulja i proizvode koji sadrže ulja u svom sastavu. Enzimskim i mikrobiološkim procesima kvarenja pripadaju hidrolitička razgradnja i β-ketooksidacija.

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja je proces oslobađanja MK iz molekule triglicerida, u prisutnosti vode i enzima lipaze. Posljedica je povećanje udjela SMK u ulju i nastajanje novih proizvoda razgradnje (mono i digliceridi, glicerol). Inaktiviranjem enzima lipaze povišenjem (> 80 °C) i sniženjem temperature (< -20 °C) znatno se usporavaju hidrolitičke promjene (Rade i sur., 2001.).

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

β-ketooksidacija

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

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

2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

2.6.1. Antioksidansi

Antioksidansi sprječavaju oksidaciju drugih tvari, a u biološkim sustavima služe za neutralizaciju slobodnih radikala. Iako različite tvari mogu djelovati kao antioksidansi, jedno im je zajedničko - sposobnost da stabiliziraju ravnotežu nesparenih elektrona i neutraliziraju potencijalno štetno djelovanje slobodnih radikala, a da istodobno sami ne postanu nestabilni.

Slobodni radikali su molekule koje imaju nespareni elektron i stoga su izuzetno reaktivni (nestabilni su, lako reagiraju s drugim tvarima u okolini), a u živom svijetu imaju vrlo važnu ulogu jer nastaju u normalnim fiziološkim procesima. Izvor slobodnih radikala je i proces dobivanja energije u stanicama, u kojem dolazi do reakcije glukoze s kisikom kako bi se dobila energija kroz oksidacijsko-redukcijske reakcije u mitohondrijima. Tako je proizvodnja slobodnih radikala povećana pri tjelovježbi, jelu i tijekom borbe protiv bolesti. Manji dio slobodnih radikala dolazi iz okoliša.

U ljudskom tijelu antioksidansi se sintetiziraju endogeno (unutar stanica, tamo gdje su nužni). To su glutation sulfhidrid, superoksid dismutaza katalaza, skvalen i koenzim Q10. Posljednja dva antioksidansa po strukturi su izoprenoidi, skvalen je važan sastojak svake membrane u stanici, a koenzim Q10 prisutan je u mitohondrijima. Izoprenoidni antioksidansi dobivaju se iz hrane i za njih se kaže da su egzogeni. To su tvari kao što su vitamini E i A, likopen, ß-karoten i flavonoidi.

Antioksidansi su široko rasprostranjeni u industriji dodataka prehrani čiji je cilj prevencija različitih bolesti, od srčanih oboljenja pa sve do liječenja različitih vrsta raka. Iako su početna istraživanja utjecaja antioksidansa u dodacima prehrani na prevenciju i liječenje raznih vrsta oboljenja dala pozitivne rezultate, pretjerana upotreba može imati štetan utjecaj na zdravlje. Osim u farmaceutskoj industriji, antioksidanse koriste i kao konzervanse u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji u svrhu dulje trajnosti proizvoda. Antioksidansi dodani u malim koncetracijama sprječavaju proces oksidacijskog kvarenja i produžuju održivost ulja i masti.

Mehanizam djelovanja

AH + ROO• → ROOH + A•

AH + R• → RH + A•

Prva reakcija: antioksidans daje atom vodika koji se veže na slobodni radikal peroksida (ROO•) ili radikal masne kiseline (R•).

A• + ROO• → ROOA

A•+ R• → RA

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

Ove dvije reakcije prekidaju lančanu reakciju oksidacije, te na taj način produžuju održivost ulja i masti. Ulje kojem se dodaju antioksidansi mora biti peroksidnog broja manjeg od 1, samo na taj način će djelovati. Koliko dugo će antioksidans djelovati ovisi o vrsti, koncentraciji u kojoj je dodan, vrsti ulja i uvjetima čuvanja. Koncentracije dozvoljene za antioksidanse u jestivim uljima su 0,005 – 0,02 %. U prosjeku antioksidansi povećavaju održivost ulja 3 – 6 puta.

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

$$PF = IP_X/IP_K$$

IP_X – indukcijski period uzorka ulja s dodatkom AO (h)

IP_K – indukcijski period uzorka ulja bez dodanog AO

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

Vrste antioksidanasa

Postoji velik broj antioksidanasa, ali ne koriste se svi za stabilizaciju ulja i masti. Najbolji rezultat postiže se smjesom nekoliko različitih antioksidanasa, jer postoji djelovanje jednog antioksidansa na drugi, odnosno sinergizam. Antioksidansi mogu biti prirodni i sintetski.

a) Sintetski antioksidansi

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

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

b) Prirodni antioksidansi

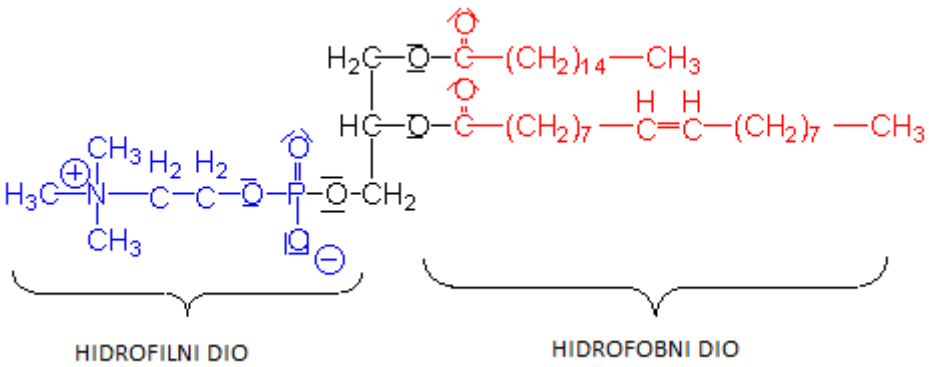
Prirodni antioksidansi nalaze se u raznim spojevima jestivih i nejestivih dijelova biljaka kao što su aminokiseline, dipeptidi, hidrolizatima proteina, vodotopljivim proteinima, anorganskim solima, fosfolipidima, tokoferolima i njihovim derivatima, karotenoidima, enzimima, fenolnim spojevima. Sve više se koriste prirodni antioksidansi jer se kod potrošača javila želja za zdravijom hranom i prirodno obogaćenim proizvodima (Subhashinne Wijerante i sur., 2006.).

Tokoferoli

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

Lecitin

Lecitin je prirodni fosfolipid (fofsfatidilkolin) koji procesom prešanja izlazi iz sirovine zajedno sa uljem. Fosfolipidi se uklanjaju procesom deguminacije, a upravo su oni razlog zašto su sirova ulja stabilnija od rafiniranih. Međutim uklanjanje se vrši jer bi tijekom rafinacije došlo do velikih gubitaka ukoliko su fosfolipidi još uvijek prisutni. Komercijalno se proizvodi iz soje, suncokreta, žumanjka jajeta. Lecitin je prvi prirodni spoj koji je predložen kao antioksidans. Zbog velike površinske napetosti koristi se i kao emulgator u proizvodnji čokloade. Na **Slici 5** prikazana je strukturna formula lecitina sa svojim hidrofilnim i hidrofobnim dijelom.



Slika 5 Strukturna formula lecitina

Začinsko bilje

Velik broj začinskih biljaka sadrži kemijske spojeve koji imaju antioksidacijska svojstva.

Prirodni antioksidansi mogu se naći u brojnim dijelovima biljaka (sjemenke, lišće, korijen i kora). Najvažnije grupe prirodnih antioksidanata u voću i povrću su tokoferoli, flavonoidi, fenolne kiseline, terpenoidi i karotenoidi. Najčešće se koriste začinske biljke iz obitelji Lamiaceae, poput ružmarina, kadulje, origana i timijana.

Ružmarin je poznat kao biljka s vrlo snažnim antioksidacijskim djelovanjem. Spojevi u ružmarinu koji imaju najveću antioksidacijsku aktivnost su karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina.

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

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

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

Jače antioksidacijsko djelovanje, od vitamina E, posjeduje ružmarinska kiselina, kao glavna komponenta bosiljka.

2.6.2. Sinergisti

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

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

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

2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

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

a) Senzorske (organoleptičke) metode

Senzorsko ocjenjivanje sastoji se od određivanja neugodnih, užeglih miris i okusa ulja, koji se javljaju zbog nastanka razgranatih, sekundarnih produkata oksidacije.

b) Kemijske metode

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

Peroksidni broj (Pbr)

Ovom metodom određuje se količina hidroperoksida i peroksida kao primarnih produkata oksidacije ulja. Najviše se primjenjuju Lea i Wheeler metode, koje su jodometrijske

metode, a zasnivaju se na određivanju količine joda kojeg iz kalij-jodida oslobađaju peroksidi sadržani u uljima i mastima.

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

Tiobarbiturni broj (Tbr)

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

Ansidinski broj (Abr)

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

c) Fizikalne metode

Apsorpcija u UV dijelu spektra

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

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

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

Plinska kromatografija

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

Indeks refrakcije

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

2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

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

2.8.1. Schaal Oven test

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

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

2.8.2. AOM test (Active Oxygen Method)/ Swift test

U ovoj metodi ulje se zagrijava zrakom u Swift aparatu na 98 °C. U jednakm vremenskim razmacima uzimaju se uzorci ulja i mjeri se Pbr. Vrijednost Pbr-a do 5 mmol O_2/kg označava još uvijek ispravno ulje, i do te vrijednosti se mjeri Pbr.

2.8.3. Rancimat test

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

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja bučinih koštica (golica, austrijska sorta „Glajsdorf“) na efikasnost proizvodnje hladno prešanog bučinog ulja i na njegovu kvalitetu. Od procesnih parametara ispitivan je utjecaj temperature zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora (brzina pužnice) na količinu proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja. Osim toga, zadatak rada bio je i ispitati oksidacijsku stabilnost dobivenog hladno prešanog bučinog ulja, te utjecaj dodataka prirodnih antioksidanasa (0,1% i 0,2%) na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog bučinog ulja.

Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete proizvedenog bučinog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage i udio netopljivih nečistoća. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje bučinog ulja određen je udio ulja u košticama buče i udio zaostalog ulja u pogači metodom po Soxhlet-u.

Oksidacijska stabilnost hladno prešanog bučinog ulja određena je Oven testom (63˚C), tijekom četiri dana pratila se vrijednost Pbr-a, te promjena senzorskih svojstava ispitivanih uzoraka bučinog ulja s i bez dodanog pojedinog antioksidanasa.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja je očišćena, nesamljevena bučina koštica (golica) nabavljena od OPG Mikac Anita, Lukač. Prešanje koštica provodi se na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, prikazanoj na **Slici 6**. Prešanjem dobijemo sirovo bučino ulje i pogaču, koji se koriste za daljnje ispitivanje. Sirovo ulje taloženo je tri tjedna u tamnom prostoru, a potom je provedena vakum filtracija u laboratoriju kako bi se što više uklonile netopljive čestice zaostale iz bučine koštice.

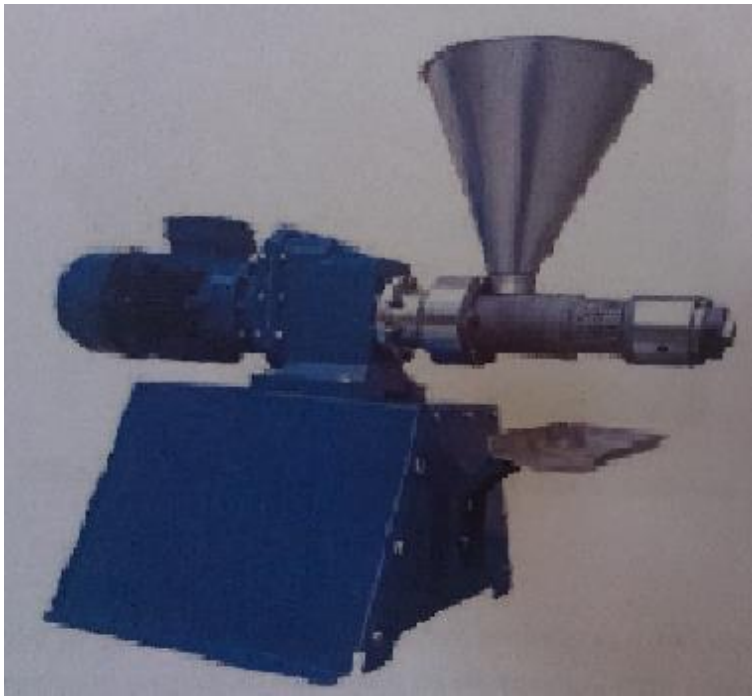
Prirodni antioksidansi koji su korišteni u istraživanju su: ekstrakt ružmarina (Oxy´Less CS, Oxy´Less Clear i Stabil Enhance OSR), ekstrakt zelenog čaja i ekstakt nara u udjelima 0,1% i 0,2%.

Oxy´Less CS je ekstrakt dobiven od listova ružmarina (*Romanirus officinalis L.*), proizvođač firma Naturex, Francuska, udio karnosolne kiseline 18-22%, zaštitni faktor (PF) > 12. Oxy´Less Clear je ekstrakt ružmarina u formulaciji viskozne tekućine, dobiven iz *Romarinus officinalis L.*, udio karnosolne kiseline 4-5%, zaštitni faktor (PF) > 4,5, proizvođač firma Naturex, Francuska.

Stabil Enhance OSR je ekstrakt dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis L.,* proizvođač firma Naturex, Francuska, udio karnosolne kiseline >5%.

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

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



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



Slika 7 Binder

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u koštici i pogači

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

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

a – masa tikvice sa uljem, (g),

b – masa prazne tikvice, (g),

c– masa uzorka koji se ispituje, (g).

3.2.2.2. Izračunavanje stupnja djelovanja preše

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

$$U = Uo – Up * (a / b) (\%)$$

U – količina prešanog ulja, (%),

Uo – udio ulja u sirovini, (%),

Up – udio ulja u pogači, (%),

a – suha tvar u sirovini, (%),

b – suha tvar u pogači, (%).

Stupanj djelovanja prešanja računa se prema formuli:

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

U – količina prešanog ulja, (%),

Uo – udio ulja u sirovini, (%).

3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja sadrže određeni udio slobodnih masnih kiselina, koje nastaju hidrolitičkom razgradnjom triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli. Udio

SMK u ulju ovisi o kvaliteti sirovine, načinu dobivanja ulja i uvjetima skladištenja, te se može izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj i postotak slobodne masne kiseline.

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

Slobodne masne kiseline u uzorcima biljnih ulja su određivane primjenom standardne metode prema normi HRN EN ISO 660:1996 pod nazivom Određivanje kiselinskog broja i kiselosti.

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

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

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

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

c- koncentracija NaOH za titraciju, c(NaOH)= 0,1 mol/L,

M- molekulska masa oleinske kiseline, M = 282 g/mol,

m- masa uzorka za ispitivanje, (g)

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

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

Uzorak ulja otopi se u otopini ledene octene kiseline i kloroforma, te se doda otopina kalijevog jodida (KI). Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine KI, koji se zatim određuje titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata ($Na_2S_2O_3$) uz škrob kao indikator. Rezultat

je izražen kao broj mmol aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O_2/kg).

Pbr se izračunava prema formuli:

$$Pbr\ (mmol\ O_2/kg) = (V1 – V2) * 5/m$$

V_1 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$, $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,01 mol/L utrošenog za titraciju uzorka ulja, (mL)

V_2 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$, $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,01 mol/L utrošenog za titraciju slijepe probe, (mL)

m – masa uzorka ulja, (g).

Određivanje vlage

Vlaga je određena u bučinoj koštici i u proizvedenom hladno prešanom ulju. Metoda je jednaka, temelji se na isparavanju vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku. Udio vlage izračunava se:

$$\%\ vlage\ i\ hlapljivih\ tvari = (m1 – m2 / m1 – m0) * 1oo$$

m0 – masa staklene čaše (g),

m1 – masa staklene čaše i uzorka prije sušenja, (g),

m2 – masa staklene čaše i uzorka nakon sušenja, (g).

Određivanje netopljivih nečistoća

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

$$\% \text{ netopive nečistoće} = (m2 - m1 / m0) * 100$$

mo – masa uzorka, (g),

m1 – masa osušenog lijevka, (g),

m2 – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja, (g).

3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom

Oven (Schaal Oven test) test proveden je na proizvedenom hladno prešanom bučinom ulju bez dodanih antioksidanasa i sa dodanim prirodnim antioksidansima u različitim koncentracijama (0,1% i 0,2%). Uzorci su pripremljeni tako da je u čašice izvagan antioksidans, te dodano 30 g ulja. Potom su uzorci zagrijavani uz miješanje 30 min na 70 – 80 °C. Uzorci ulja stavljeni su u termostat Binder na temperaturi 63°C i prati se porast Pbr-a tijekom 4 dana, svakih 24 sata.

4. REZULTATI

Tablica 6 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) kod prešanja bučine koštice golice na iskorištenje bučinog ulja

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 3 tjedna taloženja i vacum filtriranja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm T = 100 °C F = **20 Hz**	1	276	138	34	734,04	30,85	29,57
N = 8 mm T = 100 °C F = **25 Hz**	1	210	115	31	801,41	34,34	21,60
N = 8 mm T = 100 °C F = **30 Hz**	1	188	95	33	815,60	35,36	19,27

Udio ulja u bučinoj koštici je 43,80%, a udio vode 6,31%.

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

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

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

Tablica 7 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše kod prešanja bučine koštice golice na iskorištenje bučinog ulja.

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 3 tjedna taloženja i vakuum filtriranja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm T = **80 °C** F = 25 Hz	1	160	88	53	767,01	35,08	19,19
N = 8 mm T = **90 °C** F = 25 Hz	1	155	78	33	821,60	35,63	18,65
N = 8 mm T = **100 °C** F = 30 Hz	1	210	115	31	801,41	34,34	21,60

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

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

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

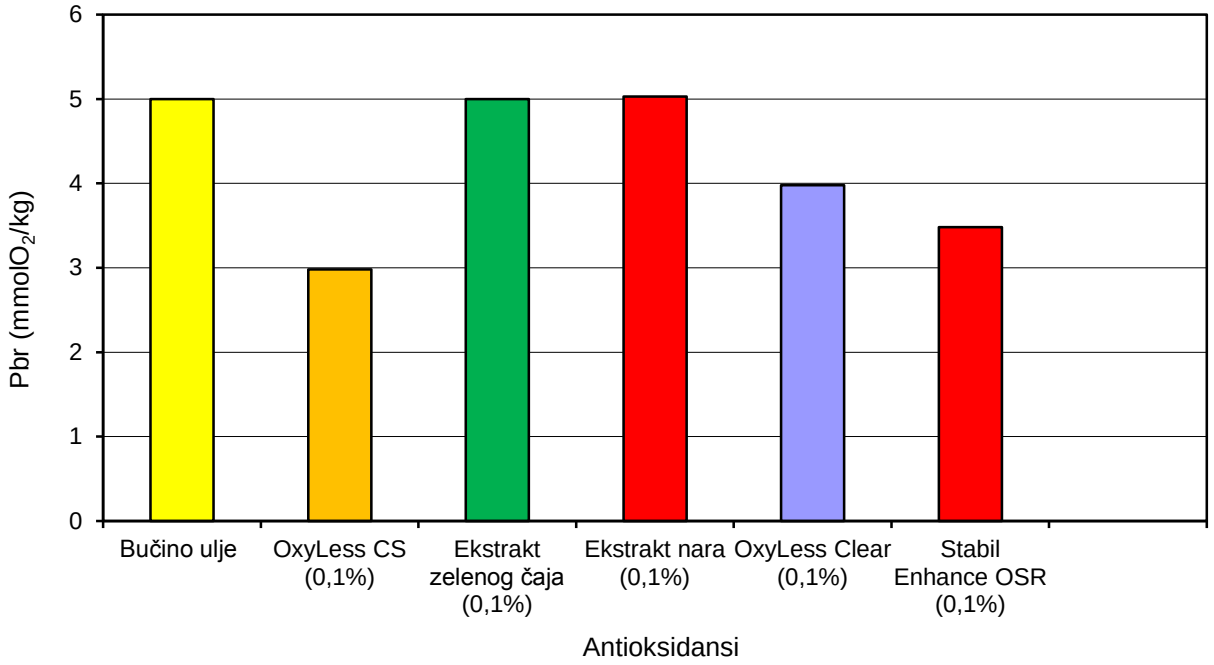
Tablica 8 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja

UZORAK	Bučino ulje
Pbr (mmol O2/kg)	1,24
SMK (% oleinske kiseline)	0,96
% vode	0,07
% netopljive nečistoće	0,38

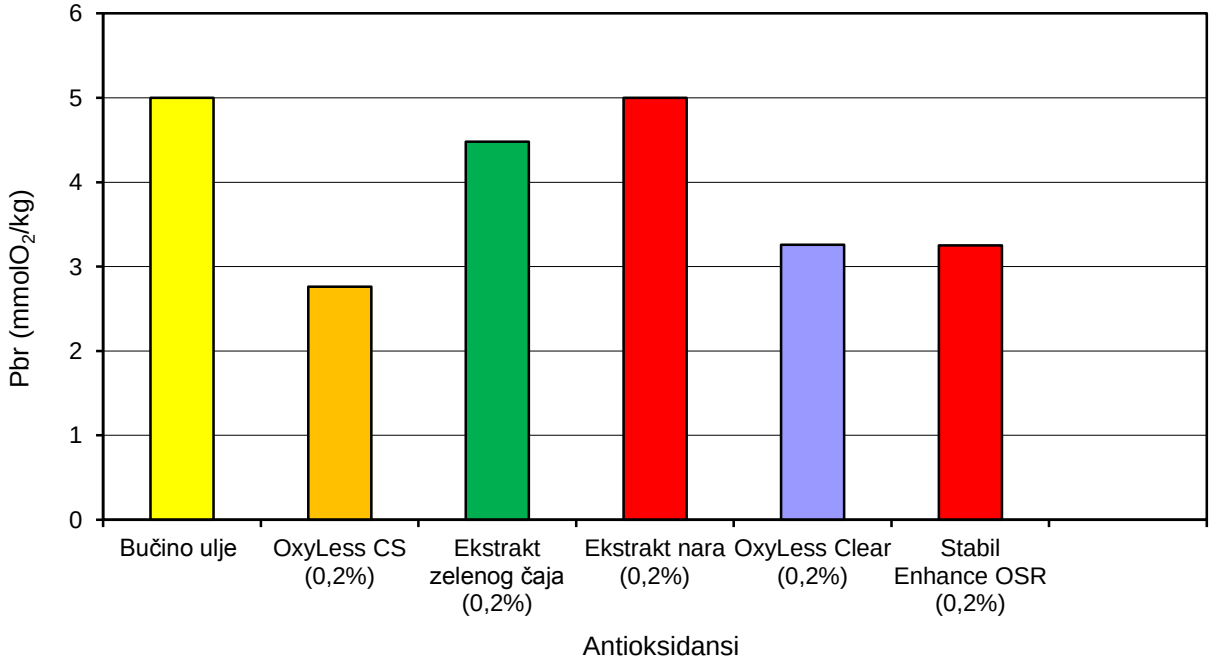
SMK – slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline;
Pbr – peroksidni broj, mmol O_2/kg

Tablica 9 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog bučinog ulja s i bez dodanog antioksidansa, određena Oven testom, kroz 4 dana praćenja Pbr-a svakih 24 h

	Udio antioksidansa (%)	**Pbr (mmol O_2/kg)**				
		0. dan	**1. dan**	**2. dan**	**3. dan**	**4. dan**
Bučino ulje (čisto)	-	1,24	1,98	3,00	4,45	5,00
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,1	1,24	1,75	2,52	2,98	2,98
	0,2	1,24	1,73	2,48	2,50	2,76
Ekstrakt ružmarina (Stabil Enhance OSR)	0,1	1,24	2,00	3,00	4,45	3,48
	0,2	1,24	1,99	3,02	4,52	3,25
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less clear)	0,1	1,24	1,76	2,72	4,00	3,98
	0,2	1,24	1,74	2,74	3,77	3,26
Ekstrakt zelenog čaja	0,1	1,24	1,49	2,76	3,02	5,00
	0,2	1,24	1,51	2,51	2,97	4,48
Ekstrakt nara	0,1	1,24	2,02	3,01	3,98	5,03
	0,2	1,24	1,99	2,99	4,50	5,00



Slika 8 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog bučinog ulja, s i bez dodanog antioksidansa (0,1%), određena Oven testom nakon 4 dana



Slika 9 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog bučinog ulja, s i bez dodanog antioksidansa (0,2%), određena Oven testom nakon 4 dana

5. RASPRAVA

U eksperimentalnom dijelu rada, prije provedbe prešanja bučinih koštica, određen je udio ulja u košticama te je srednja vrijednost iznosila 43,80%. Također, standardnom metodom izračunat je udio vlage u košticama pri čemu je dobivena vrijednost 6,31%.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja bučine koštice (golice) na iskorištenje bučinog ulja prikazani su u **Tablicama 6** i **7**. U Tablici **6** vidljivi su rezultati utjecaja frekvencije elektromotora (20 Hz, 25 Hz, 30 Hz) što predstavlja brzinu pužnice tijekom prešanja, na iskorištenje proizvedenog bučinog ulja. Prešanje uzorka bučine koštice (mase 1 kg) kod uvjeta frekvencije elektromotora 20 Hz, veličine otvora za izlaz pogače (N) promjera 8 mm i temperature zagrijavanja glave preše (T) 100˚C dobiven je volumen sirovog ulja 276 mL i temperatura ulja 34˚C. Sirovo bučino ulje sadrži krute čestice iz koštice koje se moraju ukloniti iz ulja kako bi dobili finalni proizvod. Nakon 3 tjedna sedimentacije (taloženja) sirovog ulja te vakum filtracije dobiveno je 138 mL hladno prešanog bučinog ulja. Ostatak koštice nakon prešanja tzv. pogača sadržavala je 30,85% zaostalog ulja. Temeljem ovih podataka izračunat je stupanj djelovanja preše koji iznosi 29,57% kod ovih uvjeta prešanja koštice.

Porastom frekvencije elektromotora (brzine pužnice) sa 20 Hz na 25 Hz (uz konstantne uvjete N=8 mm i T= 100˚C) došlo je od manje proizvodnje sirovog ulja (210 mL) i hladno prešanog bučinog ulja (115 mL). Udio zaostalog ulja u pogači bio je veći i iznosio je 34,34% te je postignut manji stupanj djelovanja preše (21,60%).

Daljnjim porastom frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na 30 Hz zapažena je još manja prozvodnja sirovog ulja (188 mL) temperature 33˚C i hladno prešanog ulja (95 mL). U dobivenom nusproduktu prešanja (pogači) analizom je utvrđen veći udio zaostalog ulja (35,36%). Izračunom je dobiven još manji stupanj djelovanja preše kod ove brzine pužnice, a iznosio je 19,27%. Na osnovu dobivenih vrijednosti rezultata utjecaja brzine pužnice na iskorištenje ulja može se zaključiti da se porastom frekvencije elektromotora, kod navedenih uvjeta prešanja, smanjuje volumen proizvedenog sirovog ulja i hladno prešanog bučinog ulja. Također, dolazi do porasta zaostalog ulja u pogači pri čemu je manji stupanj djelovanja preše. Razlog zašto je došlo do ove pojave je taj da se primjenom veće

frekvencije elektromotora materijal u sustavu preše krače vrijeme zadržava pa se time proizvede i manja količina ulja iz bučine koštice.

Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše (80˚C, 90˚C, 100˚C) kod prešanja bučine koštice na iskorištenje proizvedenog bučinog ulja prikazan je u **Tablici 7**. Kod ovog ispitivanja konstantni su uvjeti prešanja, nastavak tj. veličina otvora za regulaciju izlaza pogače (N=8 mm) i frekvencija elektromotora (F=25 Hz). Zagrijavanjem glave preše na 80˚C, pri konstantnim uvjetima prešanja, dobiveno je 160 mL sirovog ulja, temperature 53˚C. Prirodnim taloženjem i vakuum filtracijom uklonjene su krute čestice iz sirovog ulja te je proizvedeno 88 mL hladno prešanog bučinog ulja. U dobivenoj pogači zaostalo je 35,08% ulja te je izračunat stupanj djelovanja preše 19,91%.

Zagrijavanjem glave preše na 90˚C tijekom prešanja bučine koštice dobiveno je 155 mL sirovog ulja, temperature 33˚C, a nakon taloženja i filtracije proizvedeno je 78 mL hladno prešanog bučinog ulja. Dakle, porastom temperature glave preše sa 80˚C na 90˚C dobiveno je manje sirovog i hladno prešanog bučinog ulja, više je ulja zaostalo u pogači te je manji stupanj djelovanja preše (18,65%).

Međutim, daljnjim zagrijavanjem glave preše na 100˚C i prešanjem koštice kod navedenih uvjeta (N=8 mm, F=25 Hz) prozvedeno je najviše sirovog ulja (210 mL) temperature 31˚C i hladno prešanog bučinog ulja (115 mL). U nusproduktu prešanja, pogači, zaostalo je manje ulja (34,34%) te je izračunat veći stupanj djelovanja preše (21,60%).

U **Tablici 8** prikazani su osnovni parametri kvalitete prozvedenog hladno prešanog bučinog ulja. Rezultati u tablici pokazuju da su parametri kvalitete ovog ulja (SMK, Pbr, udio vode) u skladu sa Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), dok parametar netopljive nečistoće (NN) u manjoj mjeri odstupa od istog Pravilnika.

U **Tablici 9** i na **Slikama 8 i 9** vidljivi su rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti (održivosti) proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja, s i bez dodanog antioksidansa, određivane Oven testom (63˚C) tijekom 4 dana. Proizvedeno bućino ulje je dobre kvalitete i pokazuje nisku vrijednost peroksidnog broja (Pbr) 1,24 (mmol O_2/kg) i SMK je 0,96%.

Proizvedeno hladno prešano bučino ulje nakon 4 dana testa pokazuje vrijednost Pbr 5,00 (mmol O_2/kg). Ovako niska vrijednost ukazuje da ovo ulje ima odličnu stabilnost tj. otpornost prema oksidacijskom kvarenju. Dodatkom prirodnih antioksidanasa ekstrakta ružmarina (Oxy´Less CS, Oxy´Less Clear i StabilEnhance OSR), ekstrakta zelenog čaja i ekstarkta nara, u udjelima od 0,1% i 0,2% željelo se još povećati stabilnost ulja. Primjenom ekstrakta ružmarina (sva 3 tipa), udjela 0,1%, došlo je do zaštite ovog ulja od oksidacijskog kvarenja. Značajna efikasnost zaštite bučinog ulja postignuta je dodatkom Oxy´Less CS gdje je nakon 4 dana testa Pbr iznosio 2,98 (mmol O_2/kg). StabilEnhance OSR pokazuje bolju efikasnost zaštite od oksidacije ovog ulja (Pbr je 3,48%) u odnosu na Oxy´Less Clear gdje je Pbr 3,98 (mmol O_2/kg) nakon 4 dana testa. Ekstrakt zelenog čaja (0,1%) kao i ekstrakt nara (0,1%) ne pokazuju zaštitu ovog ulja od oksidacijskog kvarenja, pa je nakon 4 dana testa vrijednost Pbr ista kao i čistog ulja bez dodatka antioksidansa (**Slika 8**). Dodatkom ovih antioksidansa u udjelima od 0,2% zapažena je bolja efikasnost zaštite bučinog ulja prema oksidacijskom kvarenju (**Slika 9**). Također, i ovdje ekstrakt ružmarina tip Oxy´Less CS pokazuje najbolje djelovanje u zaštiti ulja od oksidacije. Međutim, dodatkom ekstrakta zelenog čaja (0,2%) postignuta je vrijesnost Pbr 4,48 (mmol O_2/kg) nakon 4 dana testa što ukazuje na zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na primjenu 0,1% koji nije zaštitio ulje od oksidacije. Ekstrakt nara dodan u udjelu od 0,2% ne pruža zaštitu bučinog ulja od oksidacijskog kvarenja.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu ispitivanja procesnih parametara prešanja bučine kotice na iskorištenje ulja te dodataka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja, mogu se izvesti slijedeći zaključci:

1) Temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora (brzina pužnice) utječu na iskorištenje hladno prešanog bučinog ulja.
2) Zagrijavanjem glave preše na višoj temperaturi (100˚C) dobiveno je veće iskorištenje ulja iz bučine koštice, veća je količina hladno prešanog bučinog ulja, a manje je ulja zaostalo u pogači u odnosu na primjenu temperature 80˚C i 90˚C.
3) Korištenjem niže vrijednosti frekvencije elektromotora 20 Hz (brzine pužnice) proizvedena je veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja, a manje je ulja zaostalo u pogači u odnosu na primjenu 25 Hz i 30 Hz.
4) Osnovni parametri kvalitete prozvedenog hladno prešanog bučinog ulja (SMK, Pbr, udio vode) su u skladu sa Pravilnikom, a udio netopljivih nečistoća je malo veći od propisane vrijednosti.
5) Veća efikasnost zaštite hladno prešanog bučinog ulja od oksidacijskog kvarenja postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina (sva tri tipa)u odnosu nu na primjenu ekstrakta zelenog čaja i ekstrakta nara.
6) Ekstrakt ružmarina Oxy´Less CS (0,1%, 0,2%) pokazuje značajnu zaštitu bučinog ulja prema oksidacijskom kvarenju u odnosu na druge antioksidanse.
7) StabilEnhance OSR (0,1%, 0,2%) pruža bolju zaštitu od oksidacije nego Oxy´Less Clear (0,1%, 0,2%).
8) Ekstarkt zelenog čaja (0,2%) pokazuje zadovoljavajuće rezultate u stabilizaciji bučinog ulja, a dodan u udjelu 0,1% nema funkciju zaštite ulja od oksidacije.
9) Ekstrakt nara (0,1%, 0,2%) ne pokazuje zaštitu bučinog ulja od oksidacijskog kvarenja.

7. LITERATURA

Agroklub, Sortna lista, Uljarice-predivo bilje, Buča, http://www.ekomreza.org/tag/bucine-kostice/918 pristupljeno 11.11.2014.

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

Bavec, F, Berenji, J., Bojić, F., Bulajić, A., Dimić, E., Kereši, T.,Veselinov, B., i Vujasinović, V.,Curcubita pepo, Novi Sad, 2011.

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

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

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

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

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

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

Fruhwirth GO, Hermetter A, Production technology and characteristics of Styrian pumpkin seed oil, 2009.

Karleskid, A.: Oils and fats Manual, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.
Koprivnjak, O.: Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola, Poreč, 2006.

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

Karlović, Đ.,Berenji, J., Recseg, K., Proizvodnja i prerada uljarica, Herceg Novi, 2001.

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

.

Leder F.-ne, Molnar, I., A nagy taperteku olajtokmag-presmaradek hasznositasi lehetosege, Gabonaipar, 1993.

Novaković I, Kvalitativne karakteristike hladno presovanog i devičanskog ulja semene tikve, Novi Sad, 2009.

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

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

Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/2012.

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

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

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

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

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

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

Veselinović S, Turkulov J: Uber die Selbsterwarmung der SonnenBlumensaat beim Lagern, Fat Sci, Technol, 1988.

Vujasinović, V.,Djilas S, Dimić E, Romanić R, Shelf life of cold pressed pumpkin seed oil obtained with a on a screw press, 2010.

Vukša,V., Dimić, E. : Characteristics of cold pressed pumpkin seed oil, Jena/Thuringen, 2003.