Utjecaj nastavka za izlaz pogače i temperature glave preše te dodatka antioksidanasa na iskorištenje i stabilnost ulja koštice marelice

Tutić, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:109:845186

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

Antonio Tutić

UTJECAJ NASTAVKA ZA IZLAZ POGAČE I TEMPERATURE GLAVE PREŠE TE DODATKA ANTIOKSIDANASA NA ISKORIŠTENJE I STABILNOST ULJA KOŠTICE MARELICE

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Prehrambeno inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na III. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 3. srpnja 2017.
Mentor: prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*
Pomoć pri izradi: *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

UTJECAJ NASTAVKA ZA IZLAZ POGAČE I TEMPERATURE GLAVE PREŠE TE DODATKA ANTIOKSIDANASA NA ISKORIŠTENJE I STABILNOST ULJA KOŠTICE MARELICE

Antonio Tutić, 373-DI

Sažetak:

Marelica (*Prunus armeniaca* L.) je vrlo važna i ljekovita biljna vrsta, a njena konzumacija je povezana sa smanjenjem rizika od kroničnih bolesti. Postupkom prešanja sjemenke koštice marelice dobivena su tri proizvoda, a to su sirovo ulje, uljni talog i pogača. U radu je ispitivan utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja (temperatura zagrijavanja glave preše, veličina otvora glave preše) na iskorištenje ulja. Ispitivana je oksidacijska stabilnost ulja marelice, sa i bez dodanih antioksidanasa, primjenom Testa oksidacijske stabilnosti na 98 °C tijekom 15 sati. Rezultati ispitivanja prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja tijekom 15 sati testiranja. Najveće iskorištenje ulja kod prešanja sjemenki koštica marelice dobiveno je kod procesnih parametara: nastavak za izlaz pogače 5 mm, frekvencija 25 Hz i temperatura glave preše 90 °C. Dobiveni rezultati pokazuju da veću zaštitu ulja marelice od oksidacijskog kvarenja ostvaruje dodatak ekstrakta zelenog čaja.

Ključne riječi: ulje koštice marelice, prešanje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

Rad sadrži: 57 stranica
22 slike
9 tablica
31 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

1.	prof. dr. sc. *Vedran Slačanac*	Predsjednik
2.	prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*	član-mentor
3.	izv. prof. dr. sc. *Stela Jokić*	Član
4.	prof. dr. sc. *Jurislav Babić*	zamjena člana

Datum obrane: 7.7.2017.

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 Technology
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, 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 extraordinary session no. III held on 3. July 2017.
Mentor:	*Tihomir Moslavac*, PhD, full prof.
Technical assistance:	*Daniela Paulik*, technical associate

THE INFLUENCE OF THE EXTENSION FOR THE OUTPUT OF THE BARK AND THE TEMPERATURE OF THE HEAD PRESSES AND THE ADDITION OF ANTIOXIDANTS TO THE UTILIZATION AND STABILITY OF APRICOT OIL

ANTONIO TUTIĆ, 373-DI

Summary:

Apricot (*Prunus armeniaca* L.) is a very important medicinal plant species, and its consumption is associated with reduced risk of chronic diseases. Pressing process pitted apricots produced three products, namely crude oil, oil sludge and cake. This work examined the impact of process parameters cold pressing (temperature heating head presses, hole size head presses) to yield oil. Investigated the oxidative stability of oil apricot, with and without added antioxidants using the Stability test at 98 °C for 15 hours. The results are shown as the value of peroxide value during the 15 hours of testing.
It was concluded that process parameters for the highest oil extraction during the apricot kernel pressing are as follows: cake extension length 5 mm, frekvency 25 Hz, and the press head temperature of 90 °C. The results show that greater protection of apricot oil from oxidative deterioration to supplement rosemary extract and green tea extract.

Key words: apricot oil, pressing, oxidation stability, antioxidants

Thesis contains:
57 pages
22 figures
9 tables
31 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Vedran Slačanac*, PhD, full prof.	chair person
2.	*Tihomir Moslavac*, PhD, full prof.	supervisor
3.	*Stela Jokić*, PhD, associate prof.	member
4.	*Jurislav Babić*, PhD, full prof.	stand-in

Defense date: 7.7.2017.

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

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu te tehničarki gđi. Danieli Paulik na iznimnoj pomoći i strpljenju pri izradi diplomskog rada. Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji, a najviše roditeljima, koji su me uvijek podržavali i usmjeravali na pravi put. Također, veliko hvala zaslužili su prijatelji Marko, Martina i Nikolina koji su uvijek pomogli kada je trebalo i bez kojih ovo studiranje ne bi bilo tako lako i zabavno.

Hvala svima!

Sadržaj

1. UVOD ... 1
2. TEORIJSKI DIO ... 3
   2.1. JESTIVA BILJNA ULJA ... 4
      2.1.1. Koštice marelice ... 9
   2.2. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA ... 12
      2.2.1. Priprema sirovine ... 13
      2.2.2. Prešanje ... 15
      2.2.3. Odvajanje netopljivih nečistoća ... 17
      2.2.4. Pakiranje i skladištenje ulja ... 18
   2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA ... 19
      2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi ... 19
      2.3.2. Kemijski procesi ... 21
   2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA ... 23
      2.4.1. Antioksidansi ... 23
      2.4.2. Sinergisti ... 27
      2.4.3. Prooksidansi ... 28
   2.5. ODRŽIVOST ILI OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA ... 28
3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 31
   3.1. ZADATAK ... 32
   3.2. MATERIJALI I METODE ... 32
      3.2.1. Materijali ... 32
      3.2.2. Metode ... 33
         3.2.2.1. Određivanje udjela ulja i vode u sjemenkama i pogači ... 33
         3.2.2.2. Određivanje stupnja djelovanja preše ... 35
         3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja ... 36
         3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja ... 40
4. REZULTATI ... 42
5. RASPRAVA ... 48
   5.1. UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA ... 49
   5.2. UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST ... 50
6. ZAKLJUČCI ... 52
7. LITERATURA ... 54

Popis oznaka, kratica i simbola

BHA	Butil hidroksianisol
BHT	Butil hidroksitoluen
EDTA	Etilendiamin tetra- octena kiselina
KI	Kalijev jodid
MK	Masne kiseline
$Na_2S_2O_3$	Natrijev tiosulfat
NaOH	Natrijev hidroksid
NMK	Nezasićene masne kiseline
Pbr	Peroksidni broj
PTF	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
ROO•	Slobodni radikal peroksida
R•	Slobodni radikal masne kiseline
SMK	Slobodne masne kiseline
ZMK	Zasićene masne kiseline

1. UVOD

Metodom prešanja biljnih sirovina (sjemenki, koštica) dobivamo sirovo biljno ulje koje sadrži mehaničke krute nečistoće, uljni talog i nusprodukt pogaču. Kako bismo uklonili nečistoće i dobili čisto hladno prešano ulje, sirovo ulje se nakon prešanja podvrgava postupcima taloženja i filtriranja nakon čega dobivamo željeni finalni proizvod. Biljna ulja su podložna oksidacijskom kvarenju stoga je važno pravilno poznavati oksidacijsku stabilnost kako bismo mogli odrediti održivost odnosno trajnost ulja i uvjete čuvanja s ciljem održavanja kvalitete i sigurnosti.

Kemijske tvari koje dodane u malim koncentracijama usporavaju odnosno sprječavaju proces oksidacije biljnih ulja su antioksidansi. Oni mogu biti prirodni i sintetski, a njihovo djelovanje ovisi o vrsti antioksidanasa, koncentraciji i uvjetima čuvanja ulja.

Održivost ili oksidacijska stabilnost ulja predstavlja vrijeme kroz koje se uzorci ulja mogu čuvati od procesa autooksidacije. Oksidacijsko kvarenje biljnih ulja je najčešći način kvarenja ulja, rezultira porastom peroksidnog broja (Pbr), a određuje se metodama koje se temelje na ubrzanoj oksidaciji, djelovanjem jednog ili više faktora koji ubrzavaju ovaj proces. Najčešće korištene metode za određivanje održivosti ulja su AOM metoda, Oven test i Rancimat test.

Zadatak ovog diplomskog rada bio je proizvesti hladno prešano ulje iz koštice marelice, ispitati utjecaj parametara prešanja (temperature glave preše, veličine otvora glave preše i brzine pužnice) na iskorištenje ulja, odrediti osnovne parametre kvalitete ulja te ispitati oksidacijsku stabilnost ulja Testom oksidacijske stabilnosti na 98°C dodatkom pet različitih antioksidanasa.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

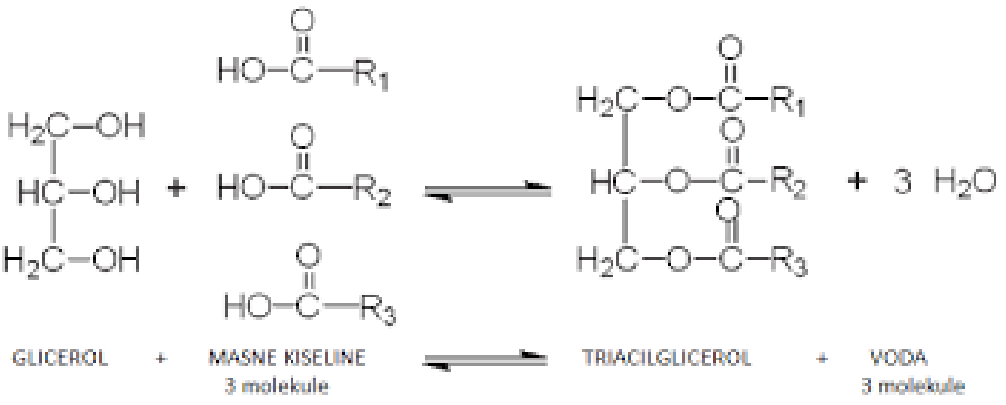
Masti i ulja su organski spojevi biljnog ili životinjskog podrijetla, topljivi u organskim otapalima, ali netopljivi u vodi. To su triacilgliceroli odnosno esteri MK i alkohola glicerola koji sadrže manje količine negliceridnih komponenata. Ulja su pri sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju jer sadrže više NMK, dok animalne masti sadrže više ZMK i pri sobnoj temperaturi su u čvrstom agregatnom stanju. Jestiva ulja i masti pripadaju grupi spojeva pod zajedničkim nazivom lipidi.

S obzirom na strukturu i sastav biljnih ulja, lipidi se dijele na:

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

Jednostavni lipidi

U jednostavne lipide ubrajamo spojeve nastale iz jedne molekule alkohola glicerola i tri molekule (iste ili različite) masnih kiselina pod nazivom triacilgliceroli. Masne kiseline u molekuli predstavljaju reaktivni dio stoga imaju velik utjecaj na njegova fizikalna i kemijska svojstva. Na **Slici 1** je prikazana reakcija nastajanja triacilglicerola iz alkohola glicerola i masnih kiselina. U prirodnim uljima i mastima prevladavaju masne kiseline nerazgranatog lanca s parnim brojem C atoma i jednom karboksilnom skupinom (-COOH), a međusobno se razlikuju po: broju C atoma u molekuli, nezasićenosti C atoma i po broju i položaju dvostrukih veza.



Slika 1 Nastajanje triacilglicerola

Složeni lipidi

U složene lipide ubrajamo fosfolipide tj. derivate fosforne kiseline, glikolipide tj. lipide koji sadrže ostatke ugljikohidrata, aminolipide i sulfolipide. Udio negliceridnih sastojaka u prirodnim uljima najčešće iznosi između 1 - 2 %, izuzetak su samo neka ulja gdje udio može biti i do 3,5 %. Najčešći negliceridni sastojci koji se nalaze u biljnim uljima su liposolubilni vitamini (A, D, E), tokoferoli, steroli, voskovi, fosfolipidi, pigmenti, karotenoidi, aldehidi i ketoni, tragovi metala, glikozidi i ugljikovodici. Pojedini negliceridni sastojci su vrlo poželjni (liposolubilni vitamini, tokoferoli, karotenoidi), neki su neutralni (steroli) dok su neki vrlo nepoželjni jer umanjuju kvalitetu ulja.

Derivati lipida

Masne kiseline, vitamin D i E, alkoholi (steroli) i ugljikovodici (karoteni) ubrajaju se u derivate lipida. Masne kiseline čine 94 - 96% od ukupnog sastava molekule triacilglicerola.

Molekule masne kiseline (R-COOH) sastoje se od dva različita dijela:

- ugljikovodične grupe (R)
- karboksilne grupe (COOH)

S obzirom na broj ugljikovih atoma razlikujemo:

- masne kiseline kratkog lanca (do 8 ugljikovih atoma)
- masne kiseline srednjeg lanca (od 8 do 12 ugljikovih atoma)
- masne kiseline dugog lanca (iznad 12 ugljikovih atoma)

S obzirom na stupanj nezasićenosti masne kiseline dijele se na:

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

Zasićene masne kiseline (ZMK)

Sadržavaju samo jednostruke veze pa imaju oblik ravnog štapića. Radikal (R) je jednostavan parafinski lanac u kojem je svaki C - atom zasićen. Zasićene masne kiseline se nalaze u većem udjelu u mastima koje se pri sobnoj temperaturi nalaze u čvrstom agregatnom stanju. Najvažnije svojstvo zasićenih masnih kiselina je slaba reaktivnost.

Opća formula: CH_3-$(CH_2)_n$-COOH

U prirodnim uljima i mastima najčešće dolaze zasićene masne kiseline s C4 - C22 atoma dok masne kiseline sa 24 i 26 C - atoma dolaze samo u voskovima.

Tablica 1 Najvažnije zasićene masne kiseline

Naziv masne kiseline	Broj C atoma	Formula
Maslačna kiselina	4	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Kapronska kiselina	6	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Kaprilna kiselina	8	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Kaprinska kiselina	10	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Laurinska kiselina	12	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Miristinska kiselina	14	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitinska kiselina	16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Stearinska kiselina	18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Arahidinska kiselina	20	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Behenijska kiselina	22	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Lignocerinska kiselina	24	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$

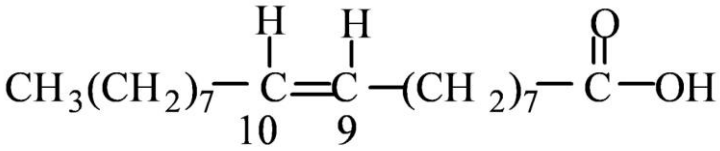
S povećanjem broja C atoma raste i točka topljenja masnih kiselina. U **Tablici 1** prikazane su najvažnije zasićene masne kiseline. Zasićene masne kiseline s neparnim brojem C atoma u prirodnim uljima i mastima dolaze samo u tragovima (Moslavac, 2013.).

Nezasićene masne kiseline

Sadrže jednu ili više dvostrukih veza. Ovisno o broju dvostrukih veza dijele se na :

- mononezasićene (1 dvostruka veza)
- polinezasićene (više dvostrukih veza)

Nezasićene masne kiseline dominiraju u uljima jer su pri sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju (suncokretovo, sojino, maslinovo ulje i dr.), a točka topljenja smanjuje se s brojem dvostrukih veza. Najčešće prisutna mononezasićena masna kiselina je oleinska sa 18 – C atoma i jednom dvostrukom vezom (**Slika 2**), dok je linolna masna kiselina najpoznatija polinezasićena masna kiselina i ulazi u sastav brojnih biljnih ulja kao što su suncokretovo, sezamovo itd. (Rade i Škevin, 2004).

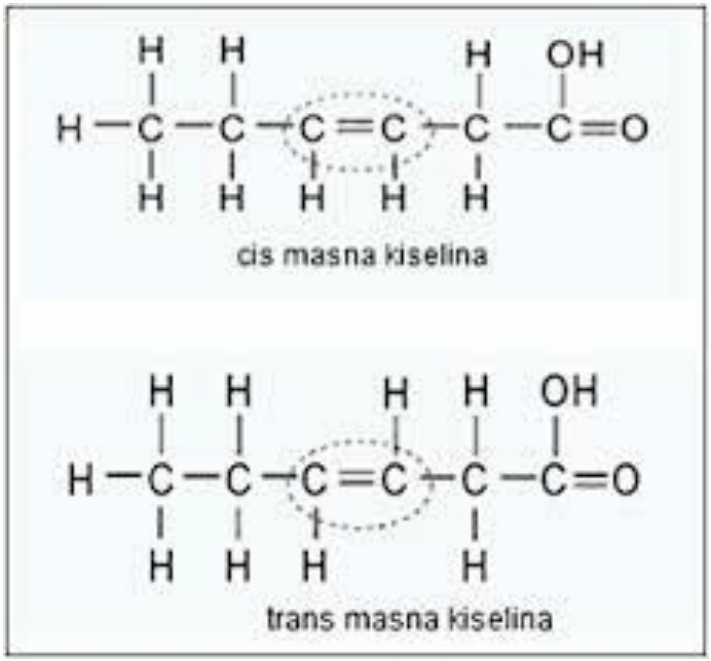


Slika 2 Mononezasićena oleinska masna kiselina sa 18- C atoma

Nezasićene masne kiseline mogu biti u dva geometrijska izomerna oblika:

- Cis obliku
- Trans obliku → veza stabilnija i manje aktivna (**Slika 3**)

Prirodne nezasićene masne kiseline su u cis obliku, dok trans oblik nastaje tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije biljnih ulja (O'Brien, 2004.). Kemijski sastav kod oba oblika je isti, a razlikuju se po fizikalnim svojstvima zbog razlike u konfiguraciji. Određivanje udjela trans masnih kiselina je vrlo važno zbog određivanja kvalitete masti te kontrole procesa hidrogenacije.



Slika 3 Cis i trans oblik nezasićene masne kiseline

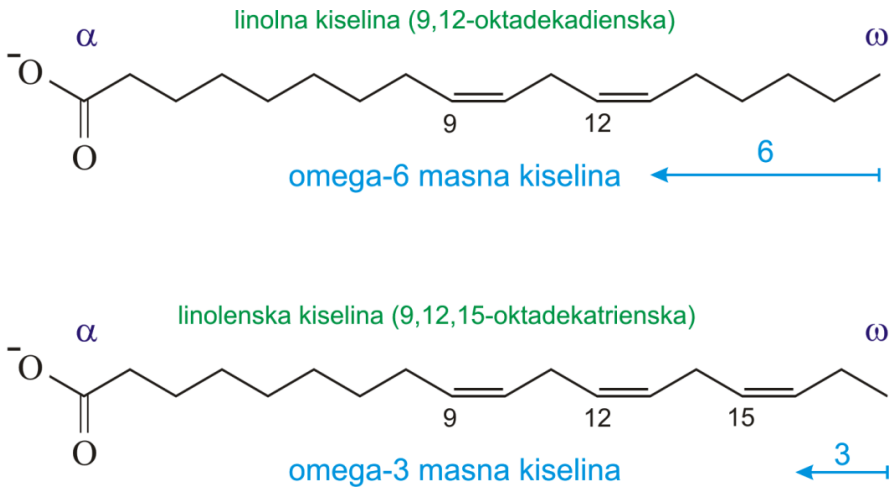
Polinezasićene masne kiseline dijele se na omega-3 (n-3) i omega-6 (n-6). Omega-3 masne kiseline najviše nalazimo u ulju riba sjevernih mora, pastrvama i ulju biljaka, a to su α-linolenska kiselina i njezini derivati (eikosapentaenska kiselina, dokosaheksaenska kiselina). Omega-6 masne kiseline su linolna kiselina i arahidonska kiselina (Mandić, 2003.). U **Tablici 2** prikazane su najvažnije nezasićene masne kiseline.

Tablica 2 Najvažnije nezasićene masne kiseline

Naziv masne kiseline	Broj C atoma	Formula
Palmitoleinska kiselina	16	$CH_3(CH_2)_5CH=(CH_2)_7COOH$
Oleinska kiselina	18	$CH_3(CH_2)_7CH=(CH_2)_7COOH$
Linolna kiselina	18	$CH_3(CH_2)_4CH=CH•CH_2•CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolenska kiselina	18	$CH_3CH_2CH=CH•CH_2•CH=$ $CH•CH_2•CH=CH•(CH_2)_7COOH$
Arahidonska kiselina	20	$CH_3(CH_2)_4(CH=CH•CH_2)_4(CH_2)_2•COOH$
Eruka kiselina	22	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$

Esencijalne masne kiseline

Masne kiseline koje ljudski organizam ne može sam sintetizirati već ih je potrebno unositi hranom nazivaju se esencijalne masne kiseline (EMK). Linolna i linolenska kiselina su najvažnije esencijalne masne kiseline jer su potrebne za pravilan rast i razvoj organizma, rad stanica te funkciju organizma (**Slika 4**). Ove dvije masne kiseline pripadaju grupi polinezasićenih masnih kiselina, a sadrže 18 i 20 C - atoma i 2 - 6 dvostrukih veza u cis konfiguraciji.



Slika 4 Strukturna formula linolne i linolenske masne kiseline

2.1.1. Koštice marelice

Marelica ili kajsija (*Prunus armeniaca L.* ili *Armeniaca vulgaris L.)* je ljekovita biljka iz porodice Rosaceae (**Slika 5**). Stablo marelice je jednogodišnje, a može narasti od 2 – 10 m visine, čiji plod dozrijeva krajem srpnja pa do sredine kolovoza. Marelica se ubraja u koštuničavo voće, a sastoji se od tanke vanjske kože koja zatvara žuti mesnati dio odnosno mezokarp. Svježi plodovi marelice su bogati šećerima, organskim kiselinama, vitaminima, mineralnim tvarima i pogodni su za preradu u različite proizvode, a posebno za marmelade, kompote, sokove, džemove itd. Sjemenke koštice marelica sadrže i do 50% ulja te su pogodne za prešanje u industriji ulja (Zhang i sur., 2009.).



Slika 5 Plod marelice

Postoji preko tristo sorti marelica, a najznačajnije među njima su:

- Vodeće sorte :
  - Grosse Frühe (Velika rana)
  - Magyar kajszi (Mađarska najbolja)
  - Kecskei rozsa (Kečkemetska ruža)

- Prateće sorte
  - Stark Early Orange (Stark erli orindž)
  - Čečensko zlato (Miljković, 1991.).

Velika rana (Grosse Frühe)

Vrlo je cijenjena na našem području, a naročito se uzgaja u Francuskoj i Njemačkoj. Pripada ranim sortama marelice, a dozrijeva krajem lipnja. Stabla su bujna rasta, a plod je velik i okruglastog oblika. Kožica je svijetlo narančaste boje s izraženim crvenilom na sunčanoj strani. Vrlo je otporna na hladnoću i niske temperature zraka.

Mađarska najbolja (Magyar kajszi)

Najviše raširena sorta na našem području, a pripada srednje ranim sortama. Stabla su dobro bujna, a odlikuje se redovitom i obilnom rodnošću. Plod je srednje velik do velik, okruglastog oblika, meso je sočno, vrlo kvalitetno, a koštice se lagano odvajaju od mesnatog dijela.

Kečkemetska ruža (Kecskei rozsa)

Dobro je poznata kasna sorta u našim krajevima, a dozrijeva krajem srpnja do početka kolovoza. Vrlo je otporna na mraz, a plodovi su pogodni za transport. Koštice se lagano odvajaju od mesnatog dijela.

Stark Early Orange (Stark erli orindž)

Vrlo poznata američka sorta. Razvija bujna stabla koja redovito obilno donose plod. Plod je srednje velik ovalno-okruglastog oblika, mesnati dio je čvrst i sočan.

Marelice možemo podijeliti i prema vremenu dozrijevanja na:

- rane sorte,
- srednje rane sorte,
- srednje kasne sorte,
- kasne sorte (Miljković, 1991.).

Fizikalna i kemijska svojstva koštice marelice

Poznato je da sjemenke koštice marelice sadrže visok udio bioaktivnih kompomenti te zbog visokog sadržaja polifenola imaju dobro antioksidacijsko djelovanje. Konzumacija sjemenki koštica marelica je povezana sa smanjenjem rizika od kroničnih bolesti stoga se ona preporuča za ljudsko zdravlje. Ulje koštice marelice bogato je mono- i polinezasićenim masnim kiselinama (oleinska i linolna) te tokoferolima i fenolnim spojevima (Jia i sur., 2011.). Mononezasićene i polinezasićene masne kiseline imaju vrlo važnu primjenu u ljudskoj prehrani jer smanjuju krvni tlak, ukupnu razinu kolesterola u krvi i oksidativni stres te pomažu u održavanju normalne tjelesne težine (Turan i sur., 2007.). Utvrđen je i prosječan udio masnih kiselina u tim sortama pa tako oleinske kiseline ima 70,83%, linolne kiseline 21,96%, palmitinske kiseline 4,92% i stearinske u najmanjem udjelu sa 1,21% (Erdogan-Orhan i Kartal, 2010.).

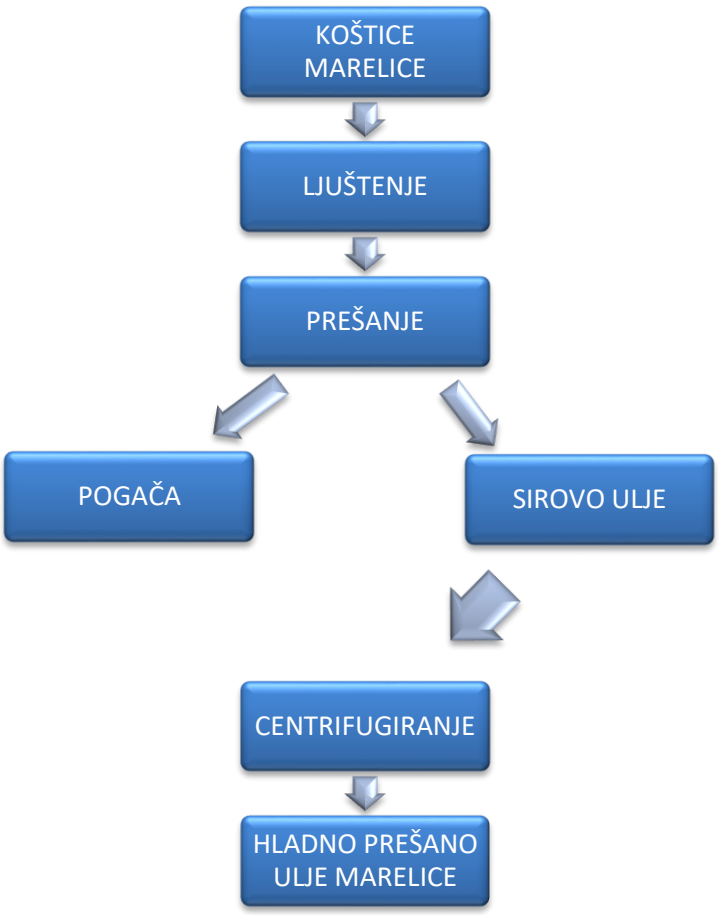
Koštice marelice sadrže i cijanogene glikozide od kojih je najzastupljeniji amigdalin. Enzimskom razgradnjom amigdalina može doći do stvaranja cijanida. Prekomjerna konzumacija sjemenki koje sadrže veliku količinu amigdalina može uzrokovati akutno ili kronično trovanje ljudi i životinja (Silem i sur., 2006.). Prunasin, metabolit amigdalina je drugi cijanogeni glikozid koji se može naći u sjemenkama marelice (Tuncel, Nout i Brimer, 1998.).

2.2. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Prešanje je najstariji način proizvodnje biljnih ulja. Prešanje je moguće provesti na hidrauličkim i pužnim prešama, s tim da se danas puno više upotrebljavaju kontinuirane pužne preše. Razlikujemo toplo i hladno prešana biljna ulja. Kod toplog prešanja pripremljena smjesa se zagrijava, gubi se dosta arome, ali je veći prinos ulja. Za razliku od toplog prešanja, kod hladnog prešanja temperatura ulja koje napušta prešu ne smije biti veća od 50°C. Prešanje se može provesti pri nižem tlaku, pa je tada prinos ulja manji, ali je ulje intenzivnije po okusu, mirisu i boji (Bockisch, 1998.). Iz tih razloga hladno prešana ulja su skuplja od toplo prešanih ulja.

Proizvodnja ulja obuhvaća dvije osnovne faze:

- priprema sirovine za prešanje i
- proizvodnja ulja prešanjem



Slika 6 Blok shema tehnološkog postupka proizvodnje hladno prešanog ulja koštice marelice

Prije početka prešanja potrebno je prilagoditi parametre prešanja ovisno o polaznoj sirovini kako bismo dobili što kvalitetnije ulje i što veće iskorištenje prilikom prešanja. Sirovine treba pripremiti tako da se ulje što lakše izdvoji no ovisno o vrsti sirovine na prešanje može ići sirovina bez ljuštenja i mljevenja (Dimić, 2005.).

2.2.1. Priprema sirovine

Priprema obuhvaća sljedeće operacije: čišćenje, ljuštenje i mljevenje. Ljuska se uglavnom sastoji od celuloznih i hemiceluloznih tvari te ima veliku tvrdoću i kao takva može oštetiti prešu, ali ljuštenje sjemenki se obavlja i zbog sljedećih razloga:

- za povećanje kvalitete ulja
- za povećanje kapaciteta iskorištenja preše i
- zbog poboljšanja kvalitete pogače.

Ljuštenje se obavlja najčešće mehaničkim putem pomoću ljuštilica (**Slika 7**) gdje se razbija ljuska (**Slika 8**) i dolazi do oslobođenja jezgre (**Slika 9**) te njihovo odvajanje (**Slika 10**). Također je moguće primijeniti i druge načine ljuštenja kao što su rotirajuće ploče s različitim nazubljenjima, gdje se ploče postavljaju vertikalno jedna prema drugoj, a razmak između njih je moguće regulirati i može se provesti upotrebom para valjaka koji rade na sličnom principu kao i rotirajuće ploče.



Slika 7 Ljuštilica za razbijanje ljuske



Slika 8 Neodljuštene koštice marelice



Slika 9 Oslobođena jezgra od ljuske koštice



Slika 10 Jezgra koštice marelice

2.2.2. Prešanje

Metoda prešanja predstavlja mehaničko izdvajanje ulja iz prethodno pripremljenih sirovina primjenom visokih tlakova, te ujedno i predstavlja najstariji način proizvodnje ulja. Uvjeti prešanja su da: ulje nakon prešanja zadrži svoja prirodna svojstva, ima manje nepoželjnih sastojaka te da je ulje dobre kvalitete, prijatnog mirisa i okusa. Ovisno o vrsti sirovine prešanje se može provoditi na pužnim i hidrauličkim prešama.

Hidrauličke preše

Princip rada hidrauličkih preša zasniva se na Pascalovom zakonu da se pomoću malih sila postižu visoki tlakovi. Prema načinu slaganja materijala postoje: otvorene i zatvorene hidrauličke preše te se koriste za proizvodnju maslinovog i bučinog ulja.

Pužne preše

Danas u industriji ulja pužne preše imaju najveću primjenu. Princip rada temelji se na zagrijavanju sjemenke, vlaženju i sušenju. Snažna pužnica transportira sjemenke iz većeg zatvorenog prostora u manji gdje nastaje povećan tlak pa dolazi do cijeđenja ulja. Kontinuirane pužne preše koriste se kod velikih kapaciteta proizvodnje. Glavni dijelovi pužnih preša **(Slika 11)** su: vodoravni puž na glavnoj osovini, koš koji se nalazi oko puža, konusna posuda za punjenje i kućište preše. Koš oko puža je konusnog oblika čime se postiže porast tlaka jer se materijal potiskuje iz većeg u manji volumen. Tijekom prešanja temperatura materijala se povećava zbog trenja u materijalu i preši. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja temperatura ulja nakon izlaska iz preše ne bi smjela biti viša od 50 °C pa se mora kontrolirati postupak prešanja ili se provoditi pri nižem tlaku (Bockisch, 1998.).



Slika 11 Pužna preša za proizvodnju hladno prešanog ulja iz koštica marelice

2.2.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Postupkom prešanja dobivamo sirovo ulje u kojem se nalaze mehaničke (netopljive) nečistoće, voda i sluzave tvari koje mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva ulja te ih je potrebno ukloniti iz sirovog ulja. Udio prisutnih nečistoća ovisi o: konstrukciji preše, krupnoći materijala, finoći usitnjavanja-mljevenja materijala prije prešanja te parametrima prešanja kao što su temperatura i tlak, kemijski sastav same sirovine itd.

Odvajanje netopljivih nečistoća može se provesti na više načina:

- taloženjem (sedimentacijom)
- filtracijom (filter prešama)
- vibracijskim sitima
- filtracijskim centrifugama
- centrifugalnim separatorima

Taloženje (sedimentacija)

Najjednostavniji način odvajanja mehaničkih nečistoća na principu razlike u specifičnoj masi čestica u odnosu na ulje. Sirovo ulje se nakon prešanja stavlja u posude, u našem laboratorijskom slučaju čaše u kojima se provodi odvajanje nečistoća na način da se istalože na dnu čaše zbog veće specifične mase i na taj način se odvajaju od ulja (**Slika 12).**



Slika 12 Taloženje nečistoća na dnu čaše

Filtracija (filter preše)

Ovim se postupkom sirovo ulje propušta kroz filter na kojem zaostaju nečistoće i na taj način se izdvajaju iz ulja. Filtriranje se provodi pod tlakom, tekućina prolazi, a talog zaostaje na filterskom sredstvu koje može biti izrađeno od pamuka, sintetskih materijala, lana itd. Ovisno o postupku i načinu filtracije postoje različite izvedbe uređaja, a neka od njih su vibracijska sita, filter preše, vakuum filteri, centrifugalni separatori itd. Brzina filtracije ovisi o veličini pora na filteru, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filteru (Dimić, 2005.).

2.2.4. Pakiranje i skladištenje ulja

S obzirom da su hladno prešana ulja podložna nepoželjnim enzimskim, kemijskim i mikrobiološkim promjenama zbog kojih dolazi do njihova kvarenja potrebno je voditi računa o ambalaži u koje se ulje pakira te o uvjetima čuvanja. Ambalažni materijal mora onemogućiti interakcije s proizvodom te ga potpuno zaštititi, osigurati zdravstvenu ispravnost i spriječiti prodiranje različitih plinova, vodene pare i svijetlosti. Najčešće se upotrebljava tamno staklo, polimerni materijal, inox te kombinirani materijali (Vučetin, 2004.).

2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Biljna ulja su ograničene trajnosti jer veoma brzo podliježu nepoželjnim promjenama (kemijskim reakcijama, enzimskim i mikrobiološkim promjenama) koje dovode do kvarenja ulja odnosno narušavaju organoleptička svojstva, smanjuju nutritivnu vrijednost ulja i uzrokuju nastanak štetnih spojeva kao što su peroksidi i polimeri. Kvarenje ulja ovisi o vrsti ulja i sirovini za proizvodnju, te uvjetima skladištenja sirovine i proizvedenog ulja. Prilikom kvarenja dolazi i do gubitka nutritivno vrijednih bioloških tvari kao što su esencijalne masne kiseline, vitamini, provitamini i dr. Bez obzira o kojoj se vrsti kvarenja radi posljedice su iste odnosno dolazi do stvaranja razgradnih produkata koji ulju daju neugodan miris i okus. Stoga je vrlo važno spriječiti kvarenje ulja tijekom proizvodnje i skladištenja, a to je moguće samo ako se poznaju uzroci kvarenja, mehanizam procesa nastanka i način sprječavanja (Čorbo, 2008.).

Vrste kvarenja ulja su:

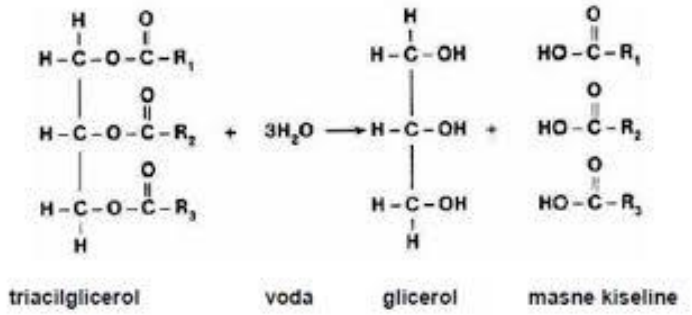
- enzimski i mikrobiološki procesi
    - hidrolitička razgradnja
    - β – ketooksidacija
- kemijski procesi
    - autooksidacija
    - termooksidacijske promjene
    - reverzija

2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Do ove vrste kvarenja dolazi zbog djelovanja enzima ili mikroorganizama i odgovarajuće sredine odnosno uvjeta za njihov razvoj kao što su sadržaj vode, određen pH i dr. Enzimski procesi karakteristični su za sirovine (plodove ili sjemenke) jer prirodnim disanjem sjemena dolazi do oslobođenja topline koja povećava aktivnost enzima, pa je vrlo važno pravilno skladištiti sjemenke i plodove kako ne bi došlo do kvarenja.

Hidrolitička razgradnja

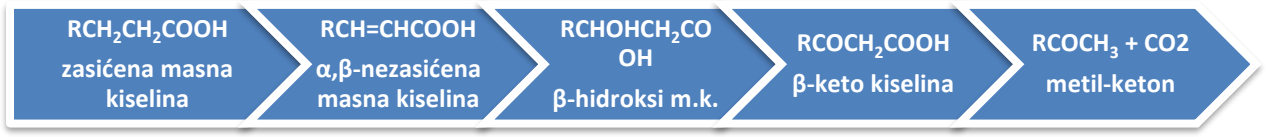
Reakciju hidrolize triacilglicerola pod utjecajem lipolitičkih enzima uz prisutnost vode i povišene temperature zovemo hidrolitička razgradnja. Tijekom hidrolitičke razgradnje triacilglicerola dolazi do cijepanja esterske veze masnih kiselina i alkohola glicerola pri čemu nastaju slobodne masne kiseline (**Slika 13**). Porast temperature ubrzava ovo kvarenje (55 – 80 °C), a pri višim temperaturama (> 80 °C) kao i pri nižim (< -20 °C) dolazi do inaktivacije enzima pa je hidrolitička razgradnja spriječena (Rade i sur., 2001.). Rezultat hidrolitičke razgradnje je povećanje kiselosti ulja, a istovremeno mogu nastati mono- i digliceridi te alkohol glicerol. Stupanj promjene prati se određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina (SMK) u ulju, a njihov udio ne smije biti veći od 2 % SMK, izraženih kao oleinska kiselina (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12).



Slika 13 Hidrolitička razgradnja triacilglicerola

β – ketooksidacija

Ova vrsta kvarenja karakteristična je za masti i ulja u čijem sastavu prevladavaju masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca. Uzročnici ovog kvarenja su mikroorganizmi, točnije plijesni iz rodova *Aspergillus* i *Penicilium*, te bakterije B*acillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Spomenuti mikroorganizmi uz prisutnost kisika iz zraka djeluju na zasićene masne kiseline (metilnu skupinu u β položaju prema karboksilnoj skupini). Posljedica ovog djelovanja mikroorganizama je stvaranje β – keto kiselina kao primarnih produkata i metil ketona kao sekundarnih produkata razgradnje (**Slika 14**), a očituje se u povećanju kiselosti i nastanku neugodnog mirisa i okusa (užeglost ulja i masti). Sprječavanje ove vrste kvarenja postiže se termičkom obradom (pasterizacija, sterilizacija), sniženjem pH (<5) te primjenom aditiva i konzervansa.



Slika 14 Blok shema reakcije β – ketooksidacije

2.3.2. Kemijski procesi

Autooksidacija ulja i masti

Do autooksidacije dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline što dovodi do njihove oksidacije odnosno autooksidacije, a očituje se u stvaranju slobodnih radikala. Kako sva ulja i masti sadrže manje ili više nezasićenih masnih kiselina, autooksidacija se pojavljuje kod svih vrsta masti i ulja, a hoće li se ona pojaviti brže ili sporije ovisi o sastavu ulja i masti, uvjetima čuvanja (skladištenja) i prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju (Martin-Polvillo i sur., 2004.). Autooksidaciju ubrzava povišena temperatura i čimbenici poput svijetla, tragova metala i dr., a usporavaju je antioksidansi.

Reakcija autooksidacije odvija se u tri faze, a to su:

1. Inicijacija – prva faza
2. Propagacija - druga faza
3. Terminacija – završna faza

1. Inicijacija

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

masna kiselina slobodni radikali

U prvoj fazi autooksidacije djelovanjem topline, energije vidljivog ili ultraljubičastog svijetla ili uz katalitičko djelovanje iona metala dolazi do homolitičkog cijepanja na metilnim skupinama nezasićenih masnih kiselina. Kisik djeluje na nezasićene masne kiseline, izdvaja se vodik i nastaju slobodni radikali.

2. Propagacija

$$R\bullet + 0_2 \rightarrow ROO\bullet$$

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

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

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

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

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

U fazi propagacije slobodni radikali reagiraju s kisikom i grade slobodne radikale peroksida i hidroperoksida. Hidroperoksidi su nestabilni i raspadaju se na dva nova radikala RO• i HO•. Formiranjem slobodnih radikala pokreće se niz novih lančanih reakcija.

3. Terminacija

$$R\bullet + R\bullet \rightarrow R - R$$

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

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

U završnoj fazi autooksidacije slobodni radikali međusobno reagiraju i stvaraju polimere (R-R, ROOR). Nastali polimeri nemaju svojstva slobodnih radikala, pa se njihovim nastankom završava oksidacija.

Termooksidacija

Pri zagrijavanju masti i ulja upotrebom viših temperatura (>150 °C) prisustvom kisika i vodene pare uz oksidaciju dolazi i do termooksidacijskih promjena. Proces ovisi o vrsti ulja, visini temperature i vremenu tijekom kojeg je ulje izloženo visokoj temperaturi. Uz fizikalne promjene dolazi i do kemijskih promjena (termooksidacijske promjene). Kako su produkti

termooksidacije (dimeri i polimeri masnih kiselina i triglicerola, cikličke masne kiseline, oksipolimeri i drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi) veoma nepoželjni za organizam, vrlo je važno vršiti kontrolu kvalitete ulja tijekom prženja. Glavna metoda za određivanje stvaranja dimera i polimera tijekom zagrijavanja je određivanje jodnog broja, jer se tijekom termooksidacijskih promjena povisuje udio slobodnih masnih kiselina, broj osapunjenja i peroksidni broj. Kad se utvrdi da su nastupile termooksidativne promjene odnosno kad se jodni broj snizi za 5 % ulje treba zamijeniti sa svježim i ono se više ne smije koristiti za prženje hrane (Vidyasagar i sur., 1974.).

Reverzija

Kada se nakon kraćeg vremena čuvanja ulja pojavi neugodan miris po sirovini, travi, ribi ta se pojava naziva reverzija. Ona je karakteristična kod ulja koje sadrže linolensku kiselinu (npr. sojino ulje), a usporava se djelomičnom hidrogenacijom ulja kako bi se linolenska kiselina uklonila ili primjenom aditiva koji produžuju održivost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Biljna ulja (rafinirana, nerafinirana i hladno prešana) potrebno je stabilizirati kako bi se vremenski mogla što duže sačuvati od oksidacijskog kvarenja. Oksidacijsko kvarenje je najčešći način kvarenja biljnih ulja, a najviše ovisi o vrsti ulja tj. sastavu masnih kiselina jer su polinezasićene masne kiseline puno reaktivnije od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina i one oksidiraju puno brže. Oksidacijska stabilnost ovisi i o raspodjeli masnih kiselina u molekuli triglicerida te o prisutnosti različitih komponenti koje mogu pogoršati (SMK, metali) ili poboljšati održivost ulja (tokoferoli, karotenoidi, fenolne skupine). Geometrijska izomerija i broj dvostrukih veza također utječu na oksidacijsku stabilnost (Swern, 1972.). Moureu i Dufraisse su još 1920. godine dokazali da kemijski spojevi (antioksidansi) dodani u vrlo maloj količini mogu usporiti odnosno inhibirati autooksidacijsko kvarenje ulja.

2.4.1. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijske tvari koje dodane u vrlo malim koncentracijama znatno usporavaju oksidacijsko kvarenje biljnih ulja i produžuju stabilnost od tri do šest puta (Yanishlieve i Marinova, 2001.). Kako bi se što uspješnije spriječio autokatalitički proces, antioksidanse je

potrebno što prije dodati u već proizvedeno ulje, a njegovo djelovanje ovisi o vremenu kada se dodaje u ulje, sastavu masnih kiselina, udjelu antioksidansa već prisutnih u ulju, svojstvima antioksidansa, dodanoj koncentraciji i uvjetima čuvanja ulja. S obzirom na porijeklo i mehanizam djelovanja antioksidanse dijelimo na primarne i sekundarne jer mogu djelovati u različitim fazama procesa oksidacijskog kvarenja (inicijacija i propagacija autooksidacije, stvaranje singlet kisika, razaranje hidroperoksida).

Primarni antioksidansi doniraju vodikov atom slobodnom radikalu ili idu u reakciju zajedno sa slobodnim radikalima stvarajući stabilan inaktivan produkt koji se ne može uključiti u proces oksidacije. U primarne antioksidanse ubrajamo fenole, galate, hidrokvinone, butil hidroksianisol, butil hidroksitoluen, tokoferole, flavonoide, askorbate, ekstrakte biljaka i začina (**Tablica 3**).

Sekundarni antioksidansi djeluju na principu da „hvataju“ ione metala prisutne u ulju i na taj način sprječavaju oksidaciju. U sekundarne antioksidanse ubrajamo EDTA, limunsku i fosfornu kiselinu te određene aminokiseline. Za uspješnije zaustavljanje procesa oksidacije uobičajeno je da se ove dvije vrste antiokidanasa koriste zajedno jer sekundarni antioksidansi pokazuju antioksidativnu aktivnost samo uz prisutnost neke druge manje komponente pa tako na primjer limunska kiselina postaje aktivna uz prisutnost metalnih iona, a askorbinska kiselina uz prisutnost tokoferola ili nekih drugih primarnih antioksidanasa (Gordon, 2001.).

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja iz koštice marelice korišteno je pet antioksidanasa:

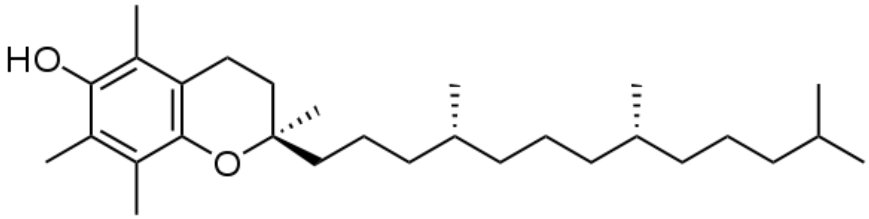
- 1,5 % ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance)
- 1,5 % ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance) + 0,01 % limunske kiseline
- 1,5 % ekstrakt zelenog čaja
- 0,1 % eterično ulje bosiljka
- 0,01 % oktil galat

Tablica 3 Vrste primarnih antioksidanasa

PRIRODNI ANTIOKSIDANSI	SINTETSKI ANTIOKSIDANSI
Karotenoidi	**Butil hidroksianisol (BHA)**
Flavonoidi	**Butil hidroksitoluen (BHT)**
Fenolne kiseline	**Etoksiquin**
Tokoferoli i tokotrienoli	**Propil galat**
Ekstrakti začinskih biljaka	**Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ)**

Prirodni antioksidansi

Antioksidansi su važni za održavanje optimalnog zdravlja. Prvi antioksidansi koji su se koristili za konzerviranje hrane bili su začini, koji su kasnije zamijenjeni sintetskim antioksidansima. Danas su sve više u upotrebi prirodni antioksidansi, najviše iz toksikoloških razloga. U prirodne antioksidanse spadaju: tokoferoli, flavonoidi, fenolne kiseline, karotenoidi, aksorbinska kiselina, a u novije vrijeme biljni ekstrakti nara, zelenog čaja, ružmarina, kadulje, origana, ekstrakt maslinovog lista i dr. Prirodni antioksidansi mogu se naći u brojnim dijelovima biljaka, kao što su sjemenke, lišće, korijen i kora (Bera i sur., 2006.). Najrasprostranjeniji prirodni antioksidansi su tokoferoli, a njihova količina u ulju varira od 0,03-0,1%. Njihova uloga u organizmu je zaštita stanične membrane i tkiva od djelovanja slobodnih radikala (Warner, 2005.). Obzirom na položaj metil radikala u prstenu tokoferola, razlikuje se: α- tokoferol, β- tokoferol, γ- tokoferol i δ - tokoferol. U prirodne antioksidanse svrstan je i prethodno naveden ekstrakt zelenog čaja. Jedan od često korištenih prirodnih antioksidansa je i ekstrakt ružmarina. Ružmarin je poznat i kao biljka s vrlo jakim antioksidacijskim djelovanjem. Spojevi u ružmarinu koji imaju visoku antioksidacijsku aktivnost su karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina. Antioksidansi u ružmarinu sposobni su prekinuti proces oksidacije dodajući vodik slobodnim radikalima (Škevrin, 2003.). Karnosolna kiselina u ružmarinu ima nekoliko puta veću antioksidacijsku aktivnost od sintetskih antioksidansa (Richhmeimer i sur., 1996.). Od prirodnih antioksidanasa najpoznatiji i najčešće primjenjivani su tokoferoli koji se već prirodno nalaze u uljima i mastima kao neosapunjive tvari, a po kemijskom sastavu su molekularni ciklički alkoholi, metil derivati tokola. Najbolje vitaminsko djelovanje ima α – tokoferol (**Slika 15**) koji je ujedno dobio i naziv vitamin E, a degradira se na povišenoj temperaturi i u prisutnosti UV zračenja (Sabliov i sur., 2009.). Najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju γ i δ – tokoferoli.



Slika 15 Strukturna formula α- tokoferola

U prirodne antioksidanse još ubrajamo: vitamin A, C i E, astaksantin (karotenoid), karotenoide-provitamin A, minerale (selen i cink), bioflavonoide, aminokiselinu cistein, biljne ekstrakte i dr. U odnosu na α - tokoferol ekstrakt ružmarina pokazuje najbolju antioksidacijsku aktivnost. Ekstrakt ružmarina u kombinaciji sa aksorbil palmitatom i limunskom kiselinom pokazuje povećanje antioksidacijskog efekta, dok je u kombinaciji sa α – tokoferolom uočen negativan sinergistički učinak. Dodatkom antioksidanasa ne smije doći do promjene boje, mirisa i okusa proizvedenog ulja (Hraš i sur., 2000.).

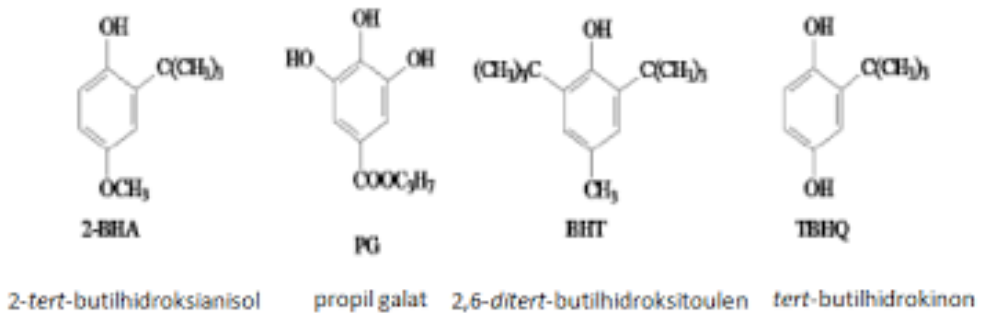
Antioksidacijsko djelovanje nekog antioksidanasa izražava se antioksidacijskim indeksom koji pokazuje koliko puta je povećana održivost nekog ulja dodatkom antioksidansa.

$$\text{Antioksidacijski indeks (AI)} = S_2 / S_1$$

S_1 = indukcijski period ulja bez dodanog antioksidanasa ; S_2 = sa dodanim antioksidansom

Sintetski antioksidansi

Sintetski antioksidansi se koriste za smanjenje oksidacijskog kvarenja hrane i produljenja roka trajanja. Sintetski antioksidansi su najčešće fenoli, a dobivaju se kemijskim putem i ne nalaze se prirodno u hrani. Ubrajamo ih u aditive, a njihovo dodavanje u hranu je strogo propisano i kontrolirano Pravilnikom o prehrambenim aditivima NN 62/2010. U sintetske antioksidanse ubrajamo butil hidroksianisol (BHA), butil hidroksitoluen (BHT), tercijarni butilhidrokinon (TBHQ), alkil estere galne kiseline kao što su propil galat, oktil galat, dodecil galat (**Slika 16**). Sintetski antioksidansi se u praksi koriste najčešće kao aditivi, nadomjesci, lijekovi i manje su učinkovitiji od prirodnih (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001.).



Slika 16 Najpoznatiji sintetski antioksidansi

2.4.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijske tvari koje nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodani u biljno ulje u kombinaciji s nekim antioksidansima produžuju njegovo djelovanje (najčešće od 1 – 3 puta). Najčešće korišteni sinergisti su organske kiseline (limunska, octena i askorbinska), monoizopropil citrat, askorbil palmitat i lecitin.

Poznata su tri načina djelovanja sinergista:

- sinergisti daju vodikov atom antioksidansu i na taj način ga reduciraju i regeneriraju te produžuju njegovo djelovanje;
- vežu tragove metala (Cu, Fe), inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje na autooksidaciju masti i ulja;
- sprječavaju djelovanje antioksidanasa na razgradnju peroksida jer se sinergist veže s radikalom antioksidansa i zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida.

Povišene temperature ubrzavaju proces autooksidacije i razgradnju hidroperoksida, a temperature ispod – 20 °C ga usporavaju. Kako bi spriječili prooksidacijsko djelovanje svijetlosti na ulje, ulje je potrebno skladištiti i čuvati u odgovarajućoj staklenoj i tamnoj ambalaži jer djelovanjem svijetlosti na ulje koje sadrži klorofil dolazi do reakcije u kojoj sam klorofil postaje prooksidans. Tragovi metala prisutni u vrlo malim koncentracijama postaju prooksidansi jer djeluju s hidroperoksidima i nastaju slobodni radikali. Njihovo djelovanje može se spriječiti dodatkom spojeva koji vežu metalne ione u kompleks i na taj način ih inaktiviraju.

Dodatak sinergista je također reguliran pravilnikom, a u praksi se najčešće dodaje između 0,005 - 0,02 % sinergista.

2.4.3. Prooksidansi

Prooksidansi su tvari koje su namjerno ili slučajno prisutne u mastima i uljima, a ubrzavaju njihovo kvarenje i smanjuju vijek trajanja. Autooksidaciju nije moguće spriječiti, no može se usporiti i na taj način produžiti održivost proizvoda. Najvažniji prooksidansi su: temperatura, svjetlost, tragovi metala i neki pigmenti. Povišena temperatura ubrzava djelovanje kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline i time znatno ubrzava autooksidaciju ulja. Skladištenjem na nižim temperaturama, nižim od -20°C proces autooksidacije se odvija polagano, dok povišena temperatura ubrzava taj proces. Osim temperature i svjetlost djeluje prooksidacijski jer ubrzava oksidaciju ulja. Kraće valne duljine svjetlosti (manje od 380 nm), više ubrzavaju oksidaciju ulja, budući da pospješuju i autooksidaciju i razgradnju peroksida. U cilju sprječavanja djelovanja prooksidanasa na ulje, važno je ulje skladištiti i čuvati u odgovarajućoj i tamnoj ambalaži (Škevrin, 2003.). Neki od poznatih pigmenata koji imaju prooksidacijsko djelovanje su klorofil i hem-spojevi. Klorofil djeluje prooksidacijski samo uz prisutnost svjetlosti, dok su hem-spojevi prostetička grupa koja se sastoji od atoma željeza smještenog u centru velikog heterocikličnog organskog prstena porfirina. Kao važni prooksidansi djeluju i ioni metala koji su u ulju prisutni u vrlo malim količinama. Metalni ioni djeluju kao prooksidansi samo kad su prisutni hidroperoksidi jer djelovanjem metala na hidroperokside dolazi do oksidacije iona metala, te nastaju slobodni radikali.

2.5. ODRŽIVOST ILI OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Održivost ili oksidacijska stabilnost ulja i masti predstavlja vrijeme kroz koje se uzorci ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Poznavanje održivosti ima velik značaj kod skladištenja sirovih i jestivih ulja i masi jer se može unaprijed utvrditi rok trajanja ulja i vrijeme skladištenja tijekom kojeg se proizvodi mogu sačuvati bez da se promijenila njihova kvaliteta. Metode (**Tablica 4**) koje se koriste za određivanje održivosti zasnivaju se na ubrzanoj oksidaciji masti i ulja pod utjecajem nekog od čimbenika koji ubrzavaju ovaj proces.

Tablica 4 Analitičke metode za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja i masti

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMETRI
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava
AOM (Active Oxygen method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Niže molekularne kiseline, provodljivost
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorke promjene
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik

Oven test

Oven test je jedna od najstarijih i najjednostavnijih metoda za ispitivanje održivosti masti i ulja. Kod ovog testa uzorci se drže i zagrijavaju u sušioniku na temperaturi od 60 ili 63 °C, zatim se u određenim vremenskim razmacima prati porast peroksidnog broja (Pbr) i senzorske promjene nastale kvarenjem ulja ili masti.

Rezultat ove metode se izražava kao:

- broj dana za koji Pbr dostigne određenu vrijednost
- vrijednost Pbr-a nakon određenog vremena trajanja testa (jestiva ulja obično četiri dana na temperaturi 63 °C)
- vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti putem senzorskih ispitivanja

Također je utvrđeno da jedan dan Oven testa odgovara održivosti ulja od 6 do 12 dana pri sobnoj temperaturi (Dimić i Turkulov, 2000.).

AOM ili Swift test (Active Oxygen Method)

Kod ove metode uzorci ulja i masti zagrijavaju se na temperaturi od 98 °C kroz koje prolazi struja zraka u Swift aparatu. U određenim vremenskim razmacima uzimaju se uzorci ulja i prati se porast Pbr-a. Održivost ulja se najčešće određuje do Pbr-a od 5 mmol 0_2/kg. Ulja koja su dobre održivosti nakon ovog testa od 8 sati moraju imati Pbr manji od 5 mmol 0_2/kg (Rade i sur., 2001.).

Rancimat test

Rancimat test je najpreciznija i najefikasnija metoda za određivanje stabilnosti ulja, a bazira se na ubrzanom kvarenju ulja pri povišenoj temperaturi (100 °C, 110 °C, 120 °C) uz konstantan dovod zraka u Rancimat uređaju. Indukcijski period se određuje na temelju izdvojenih niže molekularnih hlapljivih kiselina od čega najveći dio čini mravlja kiselina. Uvođenjem ovih produkata oksidacije u destiliranu deioniziranu vodu i mjerenjem porasta provodljivosti indirektno se može pratiti tijek oksidacije ulja. Sadržaj hlapljivih kiselina se određuje konduktometrijski s automatskim registriranjem vodljivosti u funkciji vremena. Indukcijski period (IP) u satima određen na ovaj način označava se kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka (Rade i sur., 2001.). Što je indukcijski period duži ulje ima bolju održivost tj. oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986.).

Test na bazi fluorescentnog svijetla

Kod ovog testa uzorci ulja i masti se čuvaju u aparaturi u kojoj je jačina fluorescentnog svijetla standardizirana i prate se oksidacijske promjene. Određivanje održivosti ulja na ovaj način daje rezultate koji pokazuju dobru korelaciju s održivošću pri sobnoj temperaturi.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je na pužnoj preši proizvesti hladno prešano ulje koštice marelice, ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja (temperatura glave preše, veličina otvora glave preše za izlaz pogače i brzina pužnice tj. frekvencija elektromotora) na iskorištenje ulja i ispitati osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice. Također, potrebno je ispitati Testom oksidacijske stabilnosti na 98 °C, oksidacijsku stabilnost (održivost) proizvedenog hladno prešanog ulja, sa i bez dodanih antioksidanasa praćenjem promjena vrijednosti peroksidnog broja tijekom 15 sati trajanja testiranja. Prije određivanja oksidacijske stabilnosti određeni su osnovni parametri kvalitete ulja koštice marelice primjenom standardnih metoda pa su tako određeni Pbr, SMK, netopljive nečistoće, udio vlage u ulju. Određen je udio ulja i vode u sjemenkama prije prešanja te udio vode i ulja nakon prešanja u pogači koja je zaostala kao nusproizvod procesa prešanja.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Za ispitivanje provedeno u ovom diplomskom radu korištene su sjemenke koštice marelice. Prešanjem cijelih sjemenki na pužnoj preši dobiveno je hladno prešano ulje koštice marelice čija se oksidacijska stabilnost ispitala dodatkom četiri različitih vrsta antioksidanasa i sinergista.

Koštice marelice

Koštice marelice očišćene su od mezokarpa i osušene na prirodnom vjetru, a čuvane su neoljuštene u vrećama na tamnom i suhom mjestu pri sobnoj temperaturi. Neposredno prije prešanja koštice su razbijene, a sjemenka je separirana i spremna za prešanje.

Antioksidansi

Ispitivanje utjecaja dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja iz koštica marelice provedeno je primjenom antioksidanasa i sinergista limunske kiseline navedenih u **tablici 5**.

Tablica 5 Vrsta i udio dodanih antioksidanasa i sinergista u hladno prešano ulje koštice marelice

ANTIOKSIDANSI	UDIO DODANOG ANTIOKSIDANSA (%)
Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance)	1,5 %
Ekstrakt ružmarina + limunska kiselina	1,5% + 0,01 %
Ekstrakt zelenog čaja	1,5%
Eterično ulje bosiljka	0,1%
Oktil galat	0,01%

Pužna preša

Za proizvodnju hladno prešanog ulja koštice marelice korištena je kontinuirana pužna preša tvtke „ElektroMotor-Šimon“. Tip preše je SPU 20, a kapacitet prešanja je 20 – 25 kg/h, snage elektromotora 1,5 kW.

3.2.2. Metode

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja i vode u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama i udio ulja zaostalog u pogači jedan je od osnovnih parametara za procjenu iskorištenja ulja tijekom prešanja, a određen je standardnom metodom ekstrakcije ulja po Soxlet-u (**Slika 17**). Aparatura za ekstrakciju sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila, a kao otapalo za ekstrakciju korišten je petrol – eter. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja se ekstraktor sa tuljkom u kojem je uzorak, doda se otapalo i stavi u hladilo te provodi kontinuirana ekstrakcija. Po završetku ekstrakcije, otapalo se predestilira, a zaostalo ulje u tikvici se suši i važe.



Slika 17 Ekstrakcija ulja po Soxhletu

Udio ulja računa se prema sljedećoj formuli:

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

gdje je:

a - masa tikvice s uljem (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa uzorka koji se ispituje (g).

Udio vlage u sjemenkama i pogači određen je u sušioniku pri temperaturi 103 ± 2 °C. Uzorak se prethodno melje u mlinu i stavi u posudicu bez poklopca u zagrijani sušionik. Nakon 2 sata sušenja posudica se zatvori i s poklopcem stavlja u eksikator na hlađenje do sobne

temperature. Kada se ohladi uzorak se izvaže te ponovo stavlja u sušionik na jedan sat. Sušenje se ponavlja do konstantne mase, odnosno dok razlika između dva uzastopna mjerenja ne bude najviše 0,005 g. Udio vlage u sjemenkama izražava se u postocima (%), a izračunava se po formuli:

$$\% \text{ vode} = m_1 - m_2 / m_1 - m_0 \bullet 100$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice (g);

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g);

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).

3.2.2.2. Određivanje stupnja djelovanja preše

Na temelju udjela ulja u sirovini i dobivenoj pogači može se izračunati i prinos prešanog ulja tj. stupanj djelovanje prešanja (Dimić i Turkulov, 2000.).

Količina prešanog ulja (%) izračunava se prema formuli:

$$U = U_O - U_P \bullet (a / b) (\%)$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%);

U_O – udio ulja u sirovini (%);

U_p – udio ulja u pogači (%);

a – suha tvar u sirovini (%);

b – suha tvar u pogači (%).

Stupanj djelovanja prešanja (P) izračunava se primjenom formule:

$$P = (U / U_O) \bullet 100 (\%)$$

gdje je:

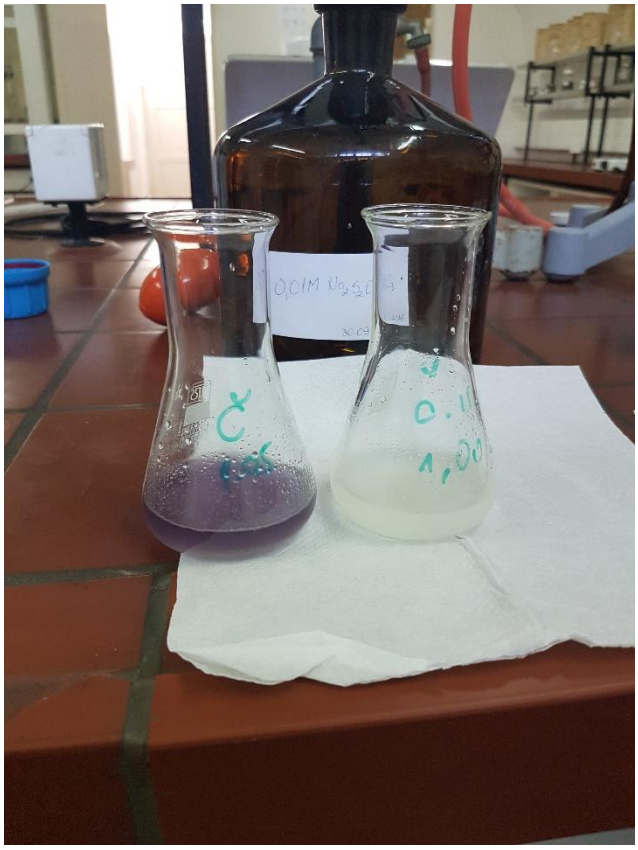
U – količina prešanog ulja (%);

U_0 – udio ulja u sirovini (%).

3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj prestavlja indikator svježine odnosno užeglosti masti i ulja, njegovo određivanje je jedna od najviše korištenih kemijskih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije masti i ulja. Određuje se na način da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma, promiješa i dodaje se kalijev jodid (KI). Uzorak se miješa rukom točno jednu minutu, a zatim se razrijedi prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom i dodaje se škrob kao indikator. Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine KI koji se zatim određuje titracijom s natrij-tiosulfatom ($Na_2S_2O_3$). Na isti način provodi se slijepa proba samo bez ulja. Peroksidni broj predstavlja mL 0,01 M otopine $Na_2S_2O_3$ koja je potrebna za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g ulja iz KI (**Slika 18**).



Slika 18 Titracija ulja s natrij-tiosulfatom

Izražava se prema formuli:

$$Pbr = (V_1 - V_0) \bullet 5 / m \qquad (mmol\ 0_2 / kg)$$

gdje je:

V_1 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL);

V_0 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL);

m – masa uzorka ulja (g).

U ovom ispitivanju Pbr je određen standarnom metodom - Određivanje Pbr-a – Jodometrijski određivanje točke završetka prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3960 (HZN, 2007.).

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerole sadrže i određenu količinu slobodnih masnih kiselina. Udio slobodnih masnih kiselina u ulju ovisi o upotrebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, a može se izraziti kao:

- kiselinski broj
- kiselinski stupanj ili
- % SMK (izražen kao oleinska kiselina).

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 (HRN, 1993.). Metoda se zasniva na principu titracije ulja s otopinom natrijeva hidroksida c (NaOH) = 0,1 mol/L. Izvagan uzorak se prelije s neutralnom smjesom etera i etanola te promućka, zatim se doda nekoliko kapi indikatora fenolftaleina i titrira sa 0,1 M otopinom NaOH do promjene boje. Udio SMK izražava se kao % oleinske kiseline prema formuli:

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

gdje je:

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

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

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

m – masa uzorka ulja (g).

Određivanje vlage u ulju

Količina vlage u ulju važan je pokazatelj kvalitete biljnih ulja jer se prisutnost vlage smatra „nečistoćom“ i zbog nje u određenim uvjetima može doći do hidrolitičkih promjena što rezultira porastom kiselosti ulja tj. povećava se udio SMK. Također, veća količina vlage u ulju može dovesti do zamućenja ulja što dovodi do smanjenja estetske vrijednosti ulja. Princip za

određivanje vlage u ulju temelji se na isparavanju udjela vode zagrijavanjem u sušioniku pri točno definiranim uvjetima. Uzorak ulja se stavi u staklenu posudicu sa poklopcem u sušionik, pa nakon toga u eksikator. Postupak se ponavlja do konstantne mase. Gubitak mase se utvrđuje vaganjem. Udio vlage u ulju računa se prema formuli:

$$\% \text{ vlage i isparljivih nečistoća} = m_1 - m_2 / m_1 - m_0 \bullet 100$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice (g);

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g);

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).

Određivanje količine netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci (dijelovi biljke uljarice). U uljima se također mogu naći i različiti ugljikohidrati, tvari s dušikom, smole, Ca-sapuni, oksidirane masne kiseline, gliceridi itd. Netopljive nečistoće karakteristične su za sirova ulja i njihova količina u jestivim biljnim uljima je ograničena i određena Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Udio netopljivih nečistoća u ulju dobre kvalitete je često niži od 0,03 %. Metoda određivanja netopljivih nečistoća bazira se na principu da se uzorak za ispitivanje tretira odgovarajućim organskim otapalom za lipide kao što je n-heksan ili petroleter. Dobivena otopina se zatim profiltrira kroz stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za ispiranje taloga istim otapalom. Zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase i važe. Udio netopljivih nečistoća u ulju izražava se kao % netopljive nečistoće, a računa se prema formuli:

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = m_2 - m_1 / m_0 \bullet 100$$

gdje je:

m_0 – masa uzorka (g);

m_1 – masa osušenog filter – lijevka (g)

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

Netopljive nečistoće u uzorcima biljnih ulja su određene primjenom standardne metode prema normi HRN EN ISO 663: 1992 (HRN, 1992.).

3.2.2.4. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Prije početka ispitivanja oksidacijske stabilnosti određeni su osnovni parametri kvalitete ulja. U staklene čašice izvaže se točno određena količina antioksidanasa i doda se 50g uzorka ulja, te se uzorci promiješaju staklenim štapićem. Uzorci se tada uz miješanje zagrijavaju 30 minuta na temperaturi od 70 °C do 80 °C (temperatura ne smije prijeći 80 °C)(**Slika 19).** Nakon što je nastala homogena smjesa s antioksidansima, uzorci se ohlade na sobnu temperaturu i nakon toga se čaše prekriju satnim stakalcem (**Slika 20**) i stavljaju u termostat (sušionik) (**Slika 21**) na konstantnu temperaturu 98 °C čime započinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja sa i bez dodanih antioksidanasa. Tijekom testa prati se porast Pbr-a svakih 60 min kroz 15 sati.



Slika 19 Zagrijavanje uzoraka na 70 °C kroz 30 minuta



Slika 20 Pripremljeni uzorci prekriveni satnim stakalcem u sušioniku



Slika 21 Termostat (Sušionik)

4. REZULTATI

Tablica 6 Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja koštice marelice na iskorištenje ulja. Udio ulja u sjemenkama je 39,42 %, a udio vode 4,69 %.

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (14 dana sedimentacija, vakum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 5 mm **F = 25 Hz** **T = 90 °C**	0,5	245	180	45	273,88	21,49	6,22	58,90
N = 8 mm **F = 25 Hz** **T = 90 °C**	0,5	190	120	45	240,03	26,89	6,10	47,56
N = 11 mm **F = 25 Hz** **T = 90 °C**	0,5	140	100	45	354,73	31,72	5,75	34,37
N = 8 mm **F = 25 Hz** **T = 100 °C**	0,5	175	126	50	306,84	24,92	5,91	49,87
N= 11 mm **F= 25 Hz** **T= 100 °C**	0,5	160	116	49	323,03	31,95	5,55	31,53

N – veličina otvora glave preše, 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 grijača glave preše kod izlaza pogače tijekom prešanja koštice marelice na iskorištenje ulja.

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (14 dana sedimentacija, vakum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm F = 25 Hz T = 90 °C	0,5	190	120	45	240,03	26,89	6,10	47,56
N = 8 mm F = 25 Hz T = 100 °C	0,5	175	126	50	306,84	24,92	5,91	49,87
N = 11 mm F = 25 Hz T = 100 °C	0,5	160	116	49	323,03	31,95	5,55	31,53
N = 11 mm F = 25 Hz T = 110 °C	0,5	230	181	44	282,10	12,81	7,35	79,26

Tablica 8 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice dobivenog miješanjem ulja kod ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja.

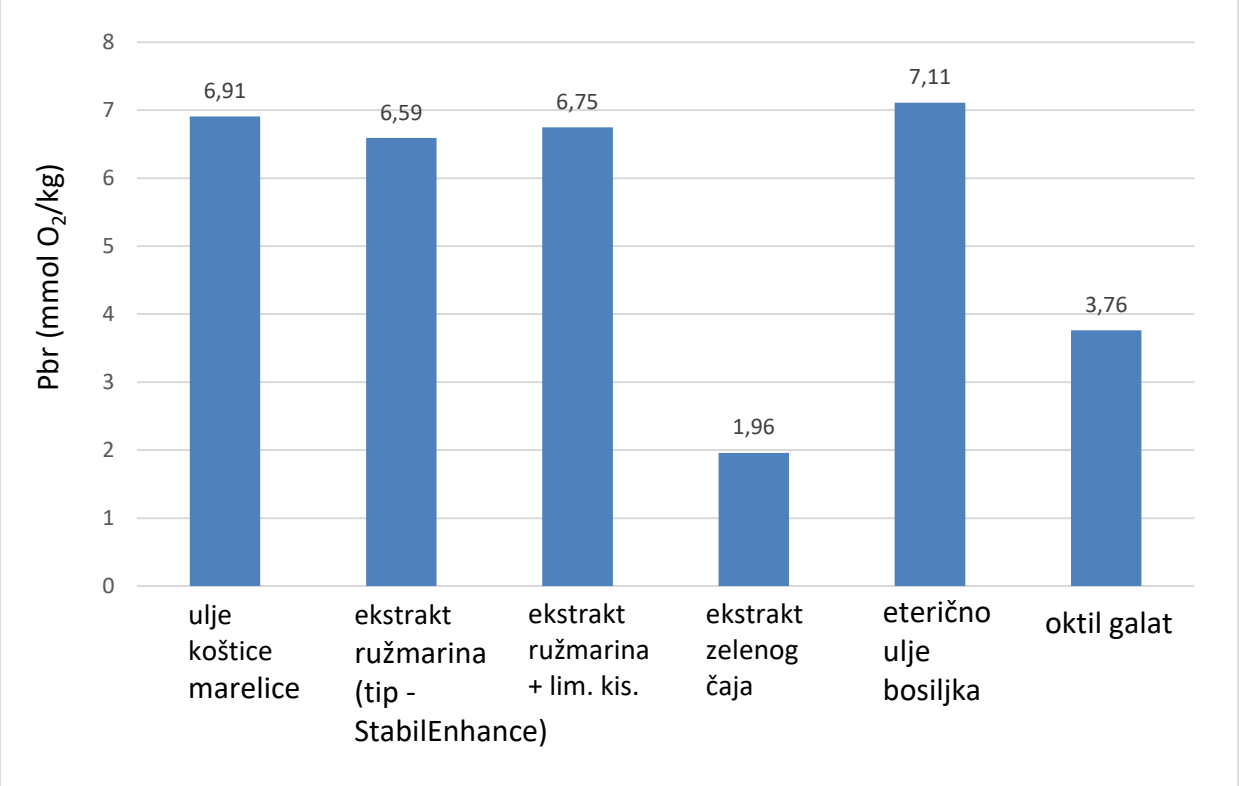
PARAMETAR KVALITETE	
Peroksidni broj (Pbr), mmol O_2/kg	**0**
Slobodne masne kiseline (SMK), %	**2,27**
Voda, %	**0,062**
Netopljive nečistoće, %	**0,090**

Tablica 9 Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja koštice marelice sa i bez dodanog antioksidanasa, određena Testom oskidacijske stabilnosti na 98 °C, tijekom 15 sati praćenja.

Uzorak	**Udio antioksidansa (%)**	**Pbr (mmol O_2/kg)**						
		0. sat	1. sat	2. sat	3. sat	4. sat	5. sat	6.sat
Ulje koštice marelice	-	0	1,02	1,02	1,30	1,48	2,26	2,70
+ ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance)	1,5		0,96	1,54	1,80	2,15	2,71	2,97
+ ekstrakt ružmarina + limunska kiselina	1,5 + 0,01		0,96	1,47	1,81	2,35	2,56	2,99
+ ekstrakt zelenog čaja	1,5		0	0	0	0,51	0,52	0,77
+ eterično ulje bosiljka	0,1		0,97	1,08	1,23	1,77	2,26	2,96
+ oktil galat	0,01		0,50	0,51	0,51	0,74	0,99	1,49

Uzorak	Udio antioksidanasa (%)	Pbr (mmol O_2/kg)					
			8. sat	10. sat	12. sat	13. sat	15. sat	
Ulje koštice marelice	-		3,09	4,44	5,00	6,31	6,91	
+ ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance)	1,5		3,42	3,54	3,84	4,62	6,59	
+ ekstrakt ružmarina + limunska kiselina	1,5 + 0,01		4,60	4,55	6,07	6,38	6,75	
+ ekstrakt zelenog čaja	1,5		0,97	1,02	1,50	1,51	1,96	
+ eterično ulje bosiljka	0,1		3,50	4,11	4,44	5,16	7,11	
+ oktil galat	0,01		2,03	2,99	3,12	3,57	3,76	

Slika 22 Utjecaj dodatka različitih vrsta prirodnih antioksidanasa i sintetskog oktil galata na oksidacijsku stabilnost svježe proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice nakon 15 sati testa na 98 °C.



5. RASPRAVA

5.1. UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

U eksperimentalnom dijelu rada, prije procesa prešanja sjemenki koštica marelice na pužnoj preši određen je udio ulja koji je izražen kao srednja vrijednost te je iznosio 39,42 % i udio vlage u sjemenkama koja je iznosila 4,69 %.

U **Tablici 6** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja nastavka (koji regulira veličinu otvora glave preše) i debljinu pogače kod dvije temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja.

Prešanjem sjemenke koštice marelice s nastavkom za izlaz pogače promjera N = 5 mm proizvedeno je 245 mL sirovog ulja temperature 45 °C. Sedimentacijom u trajanju od 14 dana te vakuum filtracijom dobiveno je 180 mL hladno prešanog ulja. Analitički je određen udio zaostalog ulja u počači 21, 49 % te izračunat stupanj djelovanja preše 58,90 %.

Korištenjem nastavka za izlaz pogače većeg promjera (N = 8 mm), kod konstantne temperature glave preše T = 90 °C i frekvencije elektromotora (brzine pužnice) F = 25 Hz, proizvedeno je 190 mL sirovog ulja koštice marelice temperature 45 °C. Nakon 14 dana taloženja sirovog ulja i vakuum filtracije, dobiveno je 120 mL finalnog hladno prešanog ulja iz koštice marelice. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 26,89 %, a stupanj djelovanja preše je 47,56 %.

Primjenom nastavka za izlaz pogače još većeg promjera N = 11 mm, kod konstantnih parametara T = 90 °C i F= 25 Hz, proizvedena je manja količina sirovog ulja (140 mL) temperature 45 °C i manje finalnog hladno prešanog ulja (100 mL). Iz navedenih rezultata može se primjetiti da veličina nastavka znatno utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke.

Kod ispitivanja utjecaja nastavka na iskorištenje ulja kod veće temperature zagrijavanja glave preše (100 °C) dobiveni su sljedeći rezultati. Veća količina sirovog ulja dobivena je primjenom N = 8 mm, T = 100 °C, a F = 25 Hz. Količina dobivenog sirovog ulja kod ovih parametara prešanja bila je 175 mL, temperature 50 °C, a količina finalnog ulja nakon sedimentacije i vakuum filtracije iznosila je 126 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je 24,92 %. Primjenom nastavka većeg promjera N = 11 mm ostvarena je manja proizvodnja i sirovog ulja i hladno prešanog ulja. Razlog porasta temperature sirovog ulja je taj što se primjenom nastavka manjeg promjera u sustavu preše postiže veći radni tlak koji dovodi do većeg zagrijavanja mase i većeg

iskorištenja ulja tijekom prešanja sjemenki koštica marelice. Također, zagrijavanjem glave preše (sa 90 °C na 100 °C) postižu se bolja plastična svojstva materijala tijekom prešanja što rezultira većim iskorištenjem ulja.

U **Tablici 7** prikazano je ispitivanje utjecaja temperature zagrijavanja glave preše (90, 100, 110 °C) uz parametre N = 8, 11 mm i F = 25 Hz na iskorištenje hladno prešanog ulja koštice marelice**.** Rezultati ovog ispitivanja pokazuju da temperatura zagrijavanja glave preše radi lakšeg izlaska pogače tijekom prešanja utječe na proizvodnju sirovog i finalnog ulja koštice marelice. Prešanjem koštica marelice kod zagrijavanja glave preše od 110 °C proizveden je veći volumen sirovog ulja (230 mL) i hladno prešanog (181 mL), temperature 44 °C u odnosu na primjenu temperature od 90 i 100 °C.

Hladno prešano ulje marelice proizvedeno tijekom ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja, pomiješano je i određeni su osnovni parametri kvalitete ulja prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Rezultati ovih analiza prikazani su u **Tablici 8.** Osnovni parametri kvalitete svježe proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice pokazuju da je ulje dobre kvalitete. Jedino je udio SMK malo veći u odnosu na propisanu vrijednost prema Pravilniku (max. 2 %).

5.2. UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST

U **Tablici 9** i na **Slici 22** prikazana je oksidacijska stabilnost (održivost) svježe proizvedenog hladno prešanog ulja koštice marelice, sa i bez dodanog prirodnog i sintetskog antioksidansa, određena Testom oksidacijske stabilnosti na 98 °C tijekom 15 sati, praćenjem Pbr svakih jedan sat, odnosno 2 sata testa. Iz rezultata je vidljivo da je kod svih ispitanih uzoraka ulja tijekom 15 sati testa došlo do određenog porasta Pbr ovisno o dodanom antioksidansu u ulje.

Ulje koštice marelice bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak) pokazuje dobru otpornost prema oksidacijskom kvarenju, nakon 15 sati testa, Pbr je 6,91 mmol 0_2/kg. Dodatkom ekstrakta ružmarina (tip StabilEnhance) udjela 1,5 % došlo je do male zaštite ulja od oksidacije nakon 15 sati testa, Pbr = 6,59 mmol O_2/kg. Veću efikasnost zaštite ulja smo pokušali dobiti dodatkom sinergista (0,01%) limunske kiseline zajedno s ekstraktom ružmarina, ali se pokazalo da ovdje sinergist ne pomaže u stabilizaciji ulja (Pbr = 6,75 mmol O_2/kg). Primjenom ekstrakta zelenog čaja (1,5%) došlo je do značajne zaštite ulja marelice od oksidacijskog kvarenja u

odnosu na kontrolni uzorak (Pbr = 1,96 mmol O_2/kg). Sintetski antioksidans oktil galat (0,01%) također značajno štiti ulje marelice od oksidacijskog kvarenja, no slabije od ekstraktra zelenog čaja. Eterično ulje bosiljka (0,1%) štiti ulje od oksidacijskog kvarenja do 13. sata testa, a nakon 15 sati Pbr je veći u odnosu na kontrolni uzorak što znači da više nema funkciju zaštite ulja.

Organoleptička zapažanja tijekom rada:

- Uzorak s 1,5 % ekstrakta ružmarina (tip StabilEnhance) promijenio je boju u crvenosmeđu
- Uzorak s 1,5 % ekstrakta ružmarina (tip StabilEnhance) + 0,01 limunske kiseline također je promijenio boju u crvenosmeđu
- Uzorak s 1,5 % ekstrakta zelenog čaja promijenio je boju u crvenosmeđu
- Uzorak s 0,1 % eteričnog ulja bosiljka prilikom zagrijavanja ima vrlo ugodan miris i aromu

6. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem utjecaja procesnih parametara hladnog prešanja koštice marelice na iskorištenje i osnovne parametre kvalitete proizvodenog ulja, te ispitivanjem oksidacijske stabilnosti ulja koštice marelice, sa i bez dodatka antioksidanasa i sinergista mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Procesni parametri hladnog prešanja koštice marelice utječu na iskorištenje ulja.

2. Primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 5 mm proizveden je veći volumen sirovog i hladno prešanog ulja u odnosu na nastavke 8 i 11 mm uz konstantne uvjete temperature glave preše i frekvencije elektromotora.

3. Primjenom veće temperature glave preše (110 °C) prešanjem koštica marelice proizvedena je veća količina ulja u odnosu na temperature 90 i 100 °C.

4. Proizvedeno hladno prešano ulje je odlične kvalitete, ispitivani parametri su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).

5. Oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog ulja nakon 15 sati Testa održivosti na 98 °C je vrlo dobra, jer je unutar maksimalnih dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku.

7. Dodatkom ispitivanih prirodnih antioksidanasa u ulje marelice došlo je do porasta stabilnosti ulja.

8. Ektrakt zelenog čaja udjela 1,5 %, značajno je povećao stabilnost ulja tj. otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju.

9. Primjena sintetskog antioksidansa oktil galata (0,01%) manje efikasno štiti ulje marelice od ekstrakta zelenog čaja, ali puno bolje od ekstrakta ružmarina (1,5%) i eteričnog ulja bosiljka (0,1%).

7. LITERATURA

Berra D, Lahiri D, Nag A: *Studies on a natural antioxidant for stabilisation of edible oil and comparasion with synthetic antioxidants.* Journal of Food Engineering, 74: 542- 545, 2006.

Bockisch M: *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Bemust, Sarajevo, 2008.

Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultete, Novi Sad, 2000.

Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.

Erdogan-Orhan I, Kartal M: *Insights into research on phytochemistry and biological activities od Prunus armeniaca L. (appricot)*. Food Research International 44, 2010.

Gordon MH: *The devepopment of oxidative ranciditiy in foods*. U Antioxidants in food. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M.Gordon (ur.). Woodhead Publishing Ltd, 2001.

Hraš AR, Handolin M, Knez Z, Bauman D: *Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary exstract with α – tocopherol,ascorbyl palmitate and citric aci din sunflower oil*. Food Chemists 71, 2000.

Jia XY, Zhang QA, Zhang ZQ, Wang Y, Yuan JF, Wang HY, Zhao D*: Hepatoprotective effects of almond oil against carbon tetrachloride induced*. Food Chemists 125, 2011.

Laubli MW, Bruttal PA: *Determination oft he Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS cd 12 – 57) and the Rancimat Method*. Journal of the American Oil Chemists Society 63, 1986.

Mandić ML: *Znanost o prehrani*. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno –

tehnološki fakultet Osijek, 2003.

Martin-Polvillo M, Marquez – Ruiz G, Dobarganes MC: *Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long – term storage at room temperature*. Journal of the American Oil Chemists Society 81, 2004.

Miljković I: *Suvremeno voćarstvo*. Znanje, Zagreb, 1991.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*,

Narodne novine 41/12, 2012.

Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*. Nastavni materijali, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, 2013.

O'Brien RD: *Fats and oils: Formulating and Processing for Appkication*, CRC Press, Washington, 2004.

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

Rade D, Morkovčak Z, Štrucelj D: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*. Durieux, Zagreb, 2001.

Rade D, Škevin D: *Maslinovo ulje i zdravlje – važnost maslinovog ulja u prehrani*. Popularni stručni članci iz područja PBN – a, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 2004.

Richhmeimer SL, Bernart MW, King GA, Kent MC, Bailey DT: *Antioxidant Activity of Lipid-Soluble Phenolic Diterpenes from Rosemary*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 73: 507-514, 1996.

Sabliov CM, Fronczek C, Astete CE, Khachaturyan L, Leonardi C*: Effects of Temperature and UV Light on Degradation of α – Tocopherol in Free and Dissolved Form*. Journal of the American Oil Chemists' Society 86, 2009.

Silem A, Gunter HO, Einfeldt J, Boualia A: *The occurrence of muss transport processes during the leaching of amygdalin from bitter apricot kernels: detoxification and flavour improvement.* Journal of Food and Technology 41, 2006.

Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu*. Znanje, Zagreb 1972.

Škevin D: *Utjecaj prirodnih antioksidanasa na održivost i svojstva djevičanskog maslinovog ulja sorte oblica i buharica.* Doktorski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet. Zagreb, 2003.

Tuncel G, Nout MJR, Brimer L*: Degradation of cyanogenic glycosides of bitter apricot seeds (Prunus armeniaca) by endogenous and added enzymes as affected by heat treatments and particle size.* Food Chemistry 63, 1998.

Turan S, Topcu A, Karabulut I, Vural H, Hayaloglu AA: *Fatty acid, triacylglycerol, phytosterol, and tocopherol variations in kernel oil of malatya apricots from Turkey*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 55, 2007.

Vidyasagar K, Arya SS, Premevalli KS, Parihar DB, Nath H: Journal Of Science and Technology 11, 73, 1974.

Vučetin N: *Neobavezne informacije na komercijalnoj ambalaži*. Info pak, 2004.

Warner K: *Effects of the flavor and oxidative stability of stripped soy bean and sunflower oils with added pure tocopherols*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53: 9906-9910, 2005.

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

Zhang QA, Zhang ZQ, Yue XF, Fan XH, Li T, Chen SF: *Response surface optimization of ultrasound-assisted oil extraction from autoclaved almond powder*. Food Chemistry 116, 2009.