Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje, ekstrakta ružmarina, ekstrakta zelenog čaja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost lanenog ulja

Ibrišimović, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:590511

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

Martina Ibrišimović

UTJECAJ PREŠANJA I EKSTRAKTA KADULJE, EKSTRAKTA RUŽMARINA, EKSTRAKTA ZELENOG ČAJA NA ISKORIŠTENJE I OKSIDACIJSKU STABILNOST LANENOG ULJA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA
Diplomski rad
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambenu tehnologiju
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	je prihvaćena na X. (desetoj) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 12. srpnja 2018.
Mentor:	prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*
Pomoć pri izradi:	*Daniela Paulik*, tehnički suradnik

Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje, ekstrakta ružmarina, ekstrakta zelenog čaja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost lanenog ulja

Martina Ibrišimović, 420-DI

Sažetak:
U ovom radu ispitivan je utjecaj procesnih parametara prešanja na efikasnost proizvodnje lanenog ulja. Prešanje se provodilo na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, prilikom čega su mijenjani nastavci koji reguliraju promjer pogače, temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje i vakuum filtracija sirovog ulja. Primjenom standardnih metoda, određeni su parametri kvalitete lanenog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, netopljive nečistoće i udio vlage. Metodom po Soxhlet-u utvrđena je količina ulja u sirovini i zaostala količina ulja u pogači. Najveći utjecaj na iskorištenje zamijećen je prilikom mijenjanja nastavka koji definira promjer pogače. Također, ispitan je i utjecaj dodataka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost lanenog ulja. Primijenjen je test održivosti ulja na 98°C tijekom trinaest dana. Ekstrakt ružmarina pokazao je najbolje djelovanje na usporavanje oksidacijskog kvarenja lanenog ulja.

Ključne riječi: Oksidacijska stabilnost, antioksidansi, laneno ulje, pužna preša

Rad sadrži:
66 stranica
17 slika
13 tablica
0 priloga
44 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.	doc. dr. sc. *Antun Jozinović*	član
4.	izv. prof. dr. *Stela Jokić*	zamjena člana

Datum obrane: 20. srpanj 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD
Graduate thesis
University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of 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	was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X. held on July 12, 2018.
Mentor:	*Tihomir Moslavac,* PhD, associate prof.
Technical assistance:	*Daniela Paulik*, technical associate

The Influence of Pressing and Sage Extract, Rosemary Extract, Green Tea Extract on the Yield and Oxidative Stability of Linseed Oil

Martina Ibrišimović, 420-DI

Summary:
In this study is monitored the influence of process parameters on the efficiency of the pressing linseed oil. Pressing was carried out in a laboratory continuous worm press, during which we changed endings that regulate the diameter of the cake, the heating temperature of the head presses. After pressing, natural sedimentation was conducted and vacuum filtration of crude oil. Using standard methods were determined parameters of quality of linseed oil: peroxide value, free fatty acids, insoluble impurities and moisture content. Method according to Soxhlet-determined amount of oil in the raw and the amount of residual oil in the cake. The greatest impact on yield was observed when changing the ending that defines the diameter of the cake. Also, the effect of added natural antioxidants on the oxidative stability of flax oil was examined. The test of oil sustainability was applied at a temperature 98 ° C for thirteen days. Rosemary extract showed the best effect on slowing oxidative deterioration of linseed oil.

Key words: Oxidative stability, antioxidants, linseed oil, worm press

Thesis contains:
66 pages
17 figures
13 tables
0 supplements
44 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Vedran Slačanac,* PhD, prof.	chair person
2.	*Tihomir Moslavac*, PhD, prof.	supervisor
3.	*Antun Jozinović*, PhD, assistant prof.	member
4.	*Stela Jokić*, PhD, associate prof.	stand-in

Defense date: July 20, 2018.

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 prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na pomoći prilikom odabira teme te stručnom usmjeravanju pri izradi diplomskog rada.

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

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je omogućila studiranje, pružila podršku i razumijevanje tijekom studiranja.

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

2.1.3. Lan 7

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE 12

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA 15

2.3.1. Čišćenje sjemenki 16

2.3.2. Proizvodnja sirovog ulja prešanjem 16

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća 17

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA 18

2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA 19

2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi 20

2.5.2. Kemijski procesi 21

2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA 24

2.6.1. Antioksidansi 24

2.6.2. Sinergisti 28

2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA 28

2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA 31

2.8.1. Schaal Oven test 32

2.8.2. AOM test 32

2.8.3. Rancimat test 32

2.8.4. Test održivosti ulja na 98˚C 33

3. EKSPERIMENTALNI DIO 35

3.1. ZADATAK 36

3.2. MATERIJALI I METODE 36

3.2.1. Materijali 36

3.2.2. Metode rada 42

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači 42

3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete ulja 44

3.2.2.3. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja testom održivosti na 98˚C 47

4. REZULTATI 50

5. RASPRAVA 57

6. ZAKLJUČCI 61

7. LITERATURA 63

Popis oznaka, kratica i simbola

AI – antioksidacijski indeks

BHA – butil hidroksianisol

BHT – butil hidroksitoluen

Cu - bakar

EDTA – etilendiamin tetra – octena kiselina

Fe – željezo

KI – kalijev jodid

KOH – kalijev hidroksid

MK – masne kiseline

NaOH – natrijev hidroksid

$Na_2S_2O_3$ – natrijev tiosulfat

NMR – nuklearna magnetska rezonanca

NN – netopljive nečistoće

OLAC – oleinska kiselina

Pbr – peroksidni broj

PTF – Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

R• - slobodni radikal masne kiseline

RH – nezasićene masne kiseline

ROO• – slobodni radikal peroksida

SMK – slobodne masne kiseline

1. UVOD

Lan (*Linum usitatissimum* L.*)* je uzgajan kod starih naroda još prije 3000 godina, prvenstveno zbog vlakana. Najstarija je tekstilna biljka uzgajana na području umjerene i hladnije klime. Glavni proizvođači sjemenki lana u svijetu su Argentina, SAD, Kanada, Indija i Rusija.

Lan se uzgaja za tri svrhe: kao tekstilni lan, uljani lan i kombinirano (kao vlakno i kao sjeme). Sjemenke lana su bogate uljem i proteinima, a sadržaj ulja ovisi od vrste. Više od polovice ulja sadržane u lanu, čini alfa linolenska masna kiselina (omega-3) što laneno sjeme čini najbogatijim biljnim izvorom omega-3 masnih kiselina (dvostruko većim od ribljih ulja). Osim što je bogat omega-3 masnim kiselinama, lan sadrži linolnu (omega-6), oleinsku (omega-9) te palmitinsku masnu kiselinu.

Sirovo laneno ulje ima tamnožutu boju te specifičan miris i okus. Jedno od bitnih svojstava lanenog ulja jest pojava reverzije. Ulje se koristi u različite tehničke svrhe, u proizvodnji boja i lakova, linoleuma, ali sve više i kao dio prehrane jer ima ključnu ulogu u prevenciji i liječenju karcinoma. U procesu hladnog prešanja ulja, masa sjemenki se preša na maksimalno 40-50˚C te se filtrira i sprema u boce. Hladno prešana ulja imaju intenzivniji miris i okus u odnosu na toplo prešana ulja.

Glavni zadatak rada bio je ispitati utjecaj pojedinih procesnih parametara prešanja sjemenki lana na efikasnost dobivanja hladno prešanog lanenog ulja. Proces dobivanja hladno prešanog lanenog ulja provodio se na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši i tijekom procesa prešanja su mijenjani nastavci koji reguliraju promjer pogače koja izlazi kroz glavu preše, temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora tj. brzina pužnice.

Nakon dobivanja sirovog ulja, vrši se prirodno taloženje pod utjecajem gravitacijske sile kako bi se uklonile netopljive nečistoće te vakuum filtracija.

Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete dobivenog lanenog ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, vlaga i netopljive nečistoće). Soxhlet metodom je utvrđen udio ulja u sjemenkama lana i udio zaostalog ulja u pogači.

Drugi zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja. Utjecaj antioksidanasa se ispitivao testom održivosti na 98˚C.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Uljarice su biljke koje se uzgajaju u svrhu dobivanja ulja. Najviše masti i ulja u biljkama se nalazi u sjemenu ili plodu. U nekim biljkama se udio kreće i do 70%, a u nekima se nalaze u tragovima. Sirovine koje su pogodne za dobivanje ulja moraju imati minimalan udio ulja i biti ekonomski isplative. Danas u svijetu se koristi oko 20 vrsta biljaka od kojih se dobiva ulje, ali samo 12 ima veći ekonomski značaj (Dimić, 2005.).

Ulja se dijele prema porijeklu sirovine, prema dominirajućim masnim kiselinama i prema porijeklu biljke:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: palmino ulje, maslinovo ulje

2. Ulja i masti iz sjemena/ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:

-laurinske masti i ulja (palmine koštice, kokos);

-masti palmitinske i stearinske kiseline (shea, kakao maslac);

-ulja palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje);

-ulje oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, repičino, bučino ulje);

-ulja linolne kiseline (laneno, sojino ulje).

3. Ulja i masti prema porijeklu biljke

-ulja krstašica (repica, slačica);

-ulja iz leguminoza (soja, kikiriki)(Bockisch, 1998.).

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Proizvodnja hladno prešanih i nerafiniranih ulja za razliku od proizvodnje rafiniranih ulja zahtjeva strože kriterije kvalitete sirovine prvenstveno zbog toga što ne postoji faza koja bi uklonila nečistoće i druge kontaminante iz ulja.

Pod pojmom kvalitete sirovine ubraja se osiguravanje kvalitete tijekom proizvodnje sirovine, očuvanje kvalitete tijekom skladištenja do prerade sirovine, očuvanje kvalitete sirovine tijekom pripreme za izdvajanje ulja i sprječavanje kontaminacije sirovine. Da bi se dobio kvalitetan finalni proizvod mora se voditi računa o:

-uvjetima žetve, sušenja, čišćenja, transporta;

-odabiru sirovine (sorta, vrsta, hibrid);

-uvjetima proizvodnje sirovine (organska proizvodnja, zaštita bilja);

-kontroli kvalitete sirovine do i tijekom prerade;

-primjeni kontroliranih uvjeta skladištenja sirovine (Dimić, 2005.).

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Prilikom prijema sirovine potrebno je provoditi ispitivanja kako bi se osigurala odgovarajuća kvaliteta sirovine i da li ona odgovara za proizvodnju hladno prešanih ulja. Za određivanje da li tehnološka kvaliteta sirovine odgovara uvjetima prešanja, provodi se kontrola kvalitete te kako bi se omogućilo stvaranje jednolične mase sirovine koja je sastavljena od jedne ili više šarži, slične ili iste kvalitete.

Masu sirovine čine primjese, mikroorganizmi, živi insekti i dr. koji mogu prouzrokovati kvarenje sirovina. Masu sirovine također čini i određena količina vlage i zraka koji utječu na biokemijske procese u sirovini. Prema tome kompletna kontrola kvalitete sirovine obuhvaća:

-kontrolu tehnološke kvalitete;

-kontrolu zdravstveno-higijenske ispravnosti;

-kontrolu senzorskih svojstava;

-kontrolu kemijske kvalitete sirovine i

-mikrobiološku kontrolu (Dimić, 2005.).

Tehnološka kvaliteta sirovine

Tri osnovna pokazatelja tehnološke kvalitete sirovina za proizvodnju ulja su: sadržaj ulja, sadržaj nečistoća i sadržaj vlage, a može se utvrđivati i sadržaj proteina, celuloze i ljuske.

a) Sadržaj ulja

Jedan od najbitnijih pokazatelja kvalitete jest sadržaj ulja u sirovini jer se na temelju njega izračunava ekonomska i materijalna bilanca prerade. Standardna referentna metoda se zasniva na ekstrakciji ulja organskim otapalom nakon čega slijedi gravimetrijsko određivanje (ISO 659:2003.).

b) Sadržaj nečistoća

Nečistoće koje mogu biti prisutne u masi sirovine su sve ono što nije sirovina koja se ispituje tj. strane tvari organskog i anorganskog podrijetla, a mogu biti masne, nemasne i praškaste. Nečistoće se izdvajaju prosijavanjem i aspiracijom ili prebiranjem (Karlović i Andrić, 1996.).

c) Sadržaj vlage

Sadržaj vlage u sirovini čine slobodna i vezana voda, a izražava se u postotcima. Zbog sigurnog skladištenja sirovine, kvalitete ulja i procesa prerade veoma je bitno poznavati sadržaj vlage u sirovini. Ukoliko je sadržaj vlage veći, vrijednost uljarice se smanjuje i manji je udio suhe tvari. Sadržaj vlage tek ubrane sirovine ovisi o vremenskim uvjetima tijekom žetve i o stupnju zrelosti sirovine. Ukoliko je visok sadržaj vlage u sirovini, dolazi do mikrobiološkog kvarenja, pojačane razgradnje organskih tvari, intenzivnih biokemijskih procesa (koji dovode do pojave samozagrijavanja mase) i ubrzanih hidrolitičkih procesa koji pojačavaju kiselost ulja, uzrokuju pojavu neugodnog mirisa i okusa sirovina. Kako bi se spriječili ovi procesi ili sveli na minimum, potrebno je prije skladištenja sirovinu osušiti ispod kritične vlažnosti. Što je sadržaj ulja veći u sirovini, kritična vlažnost je manja (Veselinović i Turkulov, 1988.).

d) Sadržaj ljuske

Ljuska je omotač koji štiti jezgru, a najvećim dijelom je građena od celuloze. Bitni parametri za ljuštenje sirovine su svojstva ljuske (debljina i čvrstoća) i otpornost na pucanje. Sadržaj ljuske u sirovini utječe na kvalitetu i senzorska svojstva ulja, udio proteina u pogači i efikasnost prešanja.

Zdravstveno – higijenska ispravnost sirovine

Prema odredbama važećeg Zakona provodi se ispitivanje zdravstveno-higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju ulja. Tijekom uzimanja uzorka za ispitivanje zdravstveno-higijenske ispravnosti, važno je da uzorak bude zdravstveno ispravan, zbog toga su doneseni propisi za provjeru patogenih mikroorganizama, metala, pesticida i dr. u sirovinama prehrambene industrije (Karlović i Andrić, 1996.).

Senzorska kvaliteta sirovine

Ocjenjivanjem senzorske kvalitete sirovine ispituje se boja, miris, okus i izgled sirovine. Svaka vrsta, sorta ili hibrid sirovine imaju svoju karakterističnu boju te svako odstupanje od te karakteristične boje može biti indikator promjene kvalitete sirovine. Nedozrela sirovina, prisustvo nečistoća i mogućnost pojave samozagrijavanja mogu dovesti do nesvojstvene boje

sirovine, a ulje koje se dobije iz takve sirovine imat će slabiju kvalitetu i tamniju boju. Do promjene boje može doći i razvojem mikroorganizama na sirovini. Određivanje boje se provodi direktnim vizualnim promatranjem (Dimić, 2005.; Karlović i Andrić, 1996.).

Okus uljarica ili je svojstven uljarici ili je neutralan tj. teško ga je okarakterizirati. Nesvojstven okus najčešće je rezultat kvarenja ulja, a kvarenja mogu biti: oksidacijsksa, mikrobiološka, hidrolitička, enzimska koja dovode do razgradnje proteina, lipida i drugih sastojaka. Okus na slano, slatko, gorko, kiselo, užeglo nisu svojstveni lanu, a taj nesvojstven okus je rezultat različitih kvarenja. Okus se može odrediti žvakanjem očišćenih sjemenki.

Kod procjene kvalitete uljarica važnije je ustanoviti odakle potječe miris sirovine, je li došlo do promjene mirisa zbog pojave mikroorganizama, štetočina, primjesa.Miris je svojstven za svaku uljaricu i teško ga je definirati. Miris može potjecati iz okoline, uljarica može poprimiti miris iz skladišta, vozila, aromatičnih primjesa itd. Miris se određuje tako da se sjeme trlja među dlanovima i potom miriši (Dimić, 2005.; Karlović i Andrić, 1996.).

2.1.3. Lan

Lan (*Linum usitatissimum* L.*)* je jedan od najstarijih i glavnih tekstilnih biljaka na području umjerene i hladne klime, uzgajan je još prije 3000 godina. Lan se radi sjemena uzgaja najviše u Argentini, Ukrajini, Francuskoj, Bangladešu, Etijopiji, Rusiji, Kini, Kanadi i SAD-u. Najveći proizvođač lanenih tekstilnih vlakana je Rusija, sa 70% učešća u svjetskom tržištu (Dimić, 2005.).

Lan se uzgaja za tri svrhe:

-samo za vlakno (tekstilni lan);

-za sjeme (uljani lan);

-kombinirano (za vlakno i sjeme) (Stanković, 1998.).

Lan je jednogodišnja ili dvogodišnja zeljasta biljka. Korijen je vretenast i na njega otpada 10% od ukupne mase lana. Stabljike su pojedinačne visine 30-80 cm, glatke, uspravne, okrugle i presvučene voštanom prevlakom. Visina stabljike je od 20-120 cm, a debljina 1,5-2 mm. Listovi su uski i izduženi, na vrhu zašiljeni, presvučeni su voštanom prevlakom i nemaju peteljku (web 1. Agroklub/sortna lista/uljarice/lan-85).

Cvjetovi su na dugačkim peteljkama, a listovi su obično plave boje, a pri osnovi žuti. Plod je u obliku loptaste čahure dužine 6-8 mm. Sjeme je mrke boje, jajastog oblika i spljošteno. Na **Slici 1** prikazani su dijelovi biljke.



Slika 1. Građa lana (web 2. Wikipedia/Linum_usitassimum)

U sastavu sjemena udio jezgre je oko 60%, endosperma 21%, a ljuske 19%. Masa 1000 zrna uljanog lana je u intervalu od 6 do 14 g, a kod tekstilnog lana je od 4-7 g. Prinos sjemena lana je oko 1500 kg/ha, a prosječan sadržaj ulja je oko 40%. Prema tome prinos ulja se kreće oko 550 do 650 kg/ha (Karlović i Andrić, 1996.).

Lan nije izbirljiv na tip tla, odgovaraju mu prohladna područja vlažne i umjerene klime. Ne podnosi uzgoj u monokulturi te ga ne treba vraćati na istu površinu prije pet godina (Šimetić, 2008.).

U **Tablici 1** je prikazan sastav sjemenki lana koje su najbogatije uljem i proteinima.

Tablica 1. Sastav sjemenki lana (Dimić, 2005.).

Komponenta	Karlović i Andrić, 1996.	Karleskind, 1996.	Wiley, 1996.*
Ulje (% na ST) -tekstilni lan -uljani lan	 32-35 38-45	 <40 35-45	 - 34
Sirovi proteini (%)	-	-	23
Proteini (% na ST sačme)	32-40	36-40	-
Nedušične tvari (%)	-	-	24
Sirova celuloza (% na ST sačme)	9-11	-	7**
Pepeo (%)	-	-	5

*podaci pri sadržaju vlage u sjemenu od 9%; **sirova vlakna

Laneno ulje zbog visokog sadržaja nezasićenih masnih kiselina spada u skupinu sušivih ulja. Zbog velike količine linolenske kiseline i visokog jodnog broja, vidljivo u **Tablici 2 i 3**, laneno ulje se koristi u tehničke svrhe, uglavnom u industriji boja i lakova, u proizvodnji linoleuma i dr. (Rac, 1964.).

Tablica 2.Fizikalno-kemijske karakteristike lanenog ulja (Dimić, 2005.).

Pokazatelj	Karleskind, 1996.	Swern, 1972.	Dimić i sur., 2003.*
Rel.zaprem. masa (20˚/voda 20˚C)	0,928-0,933	-	0,931
Ind. refrakcije ($n^{20}D$) ($n^{40}D$)	1,479-1,484 -	- -	- 1.467
Viskozitet (Cp) pri 20˚C	42-47	-	-
Jodni broj (g/100 g)	170-204	165-204	184
Saponifikacijski broj (mgKOH/g)	189-196	-	189
Titar masnih kiselina (˚C)	-	19-21	-

*karakteristike ulja dobivenog hladnim prešanjem sjemenki lana domaće sorte Olin

Tablica 3.Sastav masnih kiselina lanenog ulja (%m/m) (Dimić, 2005.).

Masna kiselina	Ulje sa područja: Karleskind, 1996.			Swern, 1972.	Dimić i sur., 2003.*
	Europe	Kanade	Indije		
$C_{16:0}$	4-6	5-6	9-10	4-7	9,14
$C_{18:0}$	2-3	3-4	7-8	2-5	2,43
$C_{18:1}$	10-22	19-20	10-21	12-34	20,87
$C_{18:2}$	12-18	19-20	13-15	17-24	15,63
$C_{18:3}$	56-71	54-61	50-61	35-60	51,92

* sastav masnih kiselina ulja dobivenog hladnim prešanjem sjemenki lana domaće sorte Olin

Laneno ulje je vrlo osjetljivo na oksidaciju zbog sastava masnih kiselina i ima slabu održivost. Oksidacijsko stanje i održivost ulja dobivenog hladnim prešanjem domaće sorte Olin prikazano je u **Tablici 4**.

Tablica 4. Oksidacijsko stanje i održivost hladno prešanog lanenog ulja* (Dimić i sur.,2003.).

Pokazatelj	Uzorak 1**	Uzorak 2	Uzorak 3
Peroksidni broj (mmol0_2/kg)	2.23	0.29	1.29
Anisidinski broj (100 $A^{1\%}_{350nm}$)	0.00	0.00	0.00
Specifične apsorbancije $A^{1\%}_{232nm}$	2.24	3.10	1.47
$A^{1\%}_{270nm}$	0.34	0.56	0.37
Indukcijski period[a)] pri 100˚C (h)	2.25	4	-
Oven test, peroksidni broj (mmolO_2/kg) - nakon 2 dana	7.77	6.58	0.67[b)]
- nakon 4 dana	24.34	20.35	1.59

*uzorci su uzeti sa tržišta iz redovne prodaje u makrobiotičkoj prodavaonici

**u ovom uzorku je sadržaj bakra iznosio 0.49 mg/kg,
a)Rancimat test; b)ovom ulju je, najvjerojatnije, dodan antioksidans

U lanenom ulju najzastupljeniji tokoferol je ɣ-tokoferol, koji čini 90-97% od ukupnih tokoferola prisutnih u lanenom ulju (Valasco, 2000.). U **Tablici 5** je prikazan sadržaj neosapunjivih tvari prisutnih u lanenom ulju.

Tablica 5. Sadržaj i sastav neosapunjivih tvari lanenog ulja

Neosapunjive tvari	Karleskind, 1996.	Baza podataka, Tehnološki fakultet Novi Sad*
Sadržaj neosapunjivih tvari (g/kg)	5-13	7-8
Sadržaj ukupnih sterola (mg/kg)	2000-4100	-
Sastav sterola: (% od ukupnih sterola)		
Campesterol	28-29	-
Stigmasterol	9-10	-
β-Sitosterol	44-53	-
Δ5-Avenasterol	10-13	-
Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)	1100-1300	585-638
Ugljikovodici (mg/100g)	80-100	-
Skvalen (mg/100g)	20-30	-
Triterpen alkoholi (mg/100g)	150	-

*karakteristike ulja dobivenog hladnim prešanjem lana domaće sorte Olin

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Cilj skladištenja sirovine je maksimalno zadržati ulje, proteine i nutritivne komponente sirovine. Potrebno je osigurati odgovarajuću kvalitetu sirovine za preradu kako bi se dobilo što kvalitetnije hladno prešano i nerafinirano jestivo ulje, a to se postiže kvalitetnom žetvom sirovina ili sakupljanjem plodova, pravilnim čišćenjem i sušenjem sirovina te sigurnim skladištenjem sirovina do prerade (Dimić, 2005.).

Žetva sirovine

Čimbenici koji utječu na kvalitetu sirovine pri žetvi obuhvaćaju:

- period prije žetve (klimatski uvjeti, korovsko bilje, biljne bolesti, štete uzrokovane štetočinama, povijeno bilje i dijelovi biljaka);
- period nakon žetve (biološki i biokemijski procesi) (Dimić, 2005.).

Za povoljnu kvalitetu sirovine i minimalne gubitke tijekom žetve važno je odrediti pravo vrijeme žetve. Kako bi se usporili biokemijski procesi (oksidacija i hidroliza) koji umanjuju kvalitetu ulja, žetva se mora obaviti sa što manjim oštećenjima sjemenki i sa što manje primjesa (Bockisch, 1998.).

Transport sirovine

Transport sirovine do odgovarajućeg mjesta prerade obavlja se kamionima, željeznicom ili brodovima. Bitno je osigurati zaštitu od vlage i zagađenja uzrokovana kemikalijama ili nekim drugim primjesama. Važan je transport i unutar pogona npr. do mjesta prerade, skladišnih prostora itd. Tijekom transporta bitno je oštećenje zrna svesti na minimum. U industriji ulja najčešće se koriste transporteri s beskonačnom trakom, elevatori, pužni transporteri, lančasti transporteri i pneumatski transport (Patterson, 1989.).

Prijem sirovine i uzimanje uzoraka

Prijem sirovine započinje kontrolom zdravstvene ispravnosti, a ukoliko je sirovina zdravstveno ispravna pristupa se kemijsko-tehnološkoj kontroli. Uzorci se uzimaju tako da predstavljaju dio od ukupne količine sirovine za preradu. Cilj ovih kontrola je provjeriti da li sirovina može ići na preradu ili ne (Dimić, 2005.).

Čišćenje sirovina

Čišćenje sirovina provodi se kako bi se uklonile nečistoće koje mogu uzrokovati štetne utjecaje na sirovinu, pogoršati kvalitetu ulja ili oštetiti uređaje tijekom prerade, a bitno je provoditi prije skladištenja, ali i prije same prerade sirovine. Proces čišćenja se uglavnom temelji na principima izdvajanja, a najčešće se obavlja:

- prosijavanjem (na temelju različite veličine sjemenki i nečistoća);

- odvajanjem aspiracijom (na temelju različitih aerodinamičkih svojstava sjemenki i nečistoća);
- odvajanjem na bazi magnetizma (Dimić, 2005.).

Tehnološke operacije čišćenja koje se zasnivaju na navedenim principima su prosijavanje, provjetravanje, aspiracija i propuštanje preko magneta.

Sušenje sjemenki

Sušenjem sjemenki se smanjuje količina vlage do one vrijednosti koja će zaustaviti biološku i enzimsku aktivnost. Bitno je pravilno provesti proces sušenja zbog očuvanja kvalitete sjemenki. Ujedno sniženjem vlage smanjuje se mogućnost razmnožavanja mikroorganizama i povećanja kiselosti ulja. Osnovni pokazatelj utjecaja vlage na biološku i enzimsku aktivnost je promjena sadržaja slobodnih masnih kiselina. Svaka uljarica ima određen sadržaj vlage iznad koje ju nije sigurno skladištiti. Kritičan sadržaj vlage za lan iznosi 10,5% (Dimić, 2005.).

Voda prisutna u sjemenkama nalazi se u obliku slobodne vode, kristalne i higroskopne vode. Najlakše se uklanja slobodna voda, a kristalnu vodu je moguće ukloniti samo povišenom temperaturom. Udio higroskopne vode u sjemenkama ovisi o relativnoj vlažnosti zraka (Rac, 1964.).

Sušenje se može provoditi prirodnim putem tj. provjetravanjem što je dugotrajniji proces ili se može ubrzati sušenjem pri povišenim temperaturama. Sušenjem se prvo uklanja slobodna voda, a zatim se voda difuzno odvodi prema površini sjemenke i uklanja sušenjem nakon čega se uspostavlja ravnoteža između sjemenke i zraka koja ovisi o temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka (Dimić, 2005.).

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

- sušenje kontaktom (materijal je u direktnom kontaktu sa zagrijanim površinama);
- sušenje konvekcijom (materijal se zagrijava toplim zrakom ili sagorjelim plinovima);
- sušenje zračenjem (primjena infracrvenih zraka).

Skladištenje sirovine

Glavni cilj skladištenja i čuvanja sirovina je sačuvati komercijalnu vrijednost i kvalitetu, a vrijeme skladištenja sirovina je ograničeno jer se i dalje odvijaju procesi koji mogu umanjiti

kvalitetu sirovine. Skladištiti se može privremeno ili trajno. Privremena skladišta mogu biti razne prostorije, nadstrešnice i sl., i ona su uglavnom bez sušara i čistilica, a sirovina se čuva u rasutom stanju ili u vrećama. Stalna ili trajna skladišta mogu biti ćelijskog tipa, podnog tipa i silosi, a namjena im je skladištenje uljarica na duži vremenski period (Dimić, 2005.).

Važno je pravilno skladištiti sirovinu, prije toga očistiti, osušiti i provjetravati jer može doći do različitih gubitaka i kvarenja sirovine (npr. može doći do razvoja mikroorganizama, pojave samozagrijavanja u masi, napada glodavaca, kukaca, ptica).

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

Tehnološki proces proizvodnje hladno prešanih i nerafiniranih ulja iz različitih uljarica i drugih sirovina prikazan je na **Slici 2**. Proces proizvodnje hladno prešanih ulja započinje mehaničkom ekstrakcijom iz prethodno pripremljene sirovine uz primjenu pužne preše pod visokim tlakom, ali bez zagrijavanja sirovine radi održanja potpune kvalitete i nutritivne vrijednosti ulja. Prije samog procesa prešanja sirovina mora prvo proći faze čišćenja, ljuštenja i usitnjavanja. Dobiveno hladno prešano ulje se može pročišćavati pranjem vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.



Slika 2. Blok shema proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja iz uljarica (Dimić i sur., 2002.)

Sirovine se moraju pripremiti prije procesa prešanja radi lakšeg izdvajanja ulja, ali i kako bi se dobila što bolja kvaliteta ulja jer nema procesa rafinacije. Priprema sirovine obuhvaća procese čišćenja, ljuštenja i mljevenja iako na prešanje može ići i sirovina bez ljuštenja i mljevenja. U proizvodnji hladno prešanog lanenog ulja koristi se samo očišćena sjemenka koja odmah ide u proces prešanja, dakle nema ljuštenja i mljevenja sjemenki lana.

2.3.1. Čišćenje sjemenki

Proces čišćenja sjemenki se mora provesti što efikasnije i moraju se ukloniti sve nečistoće jer mogu direktno utjecati na kvalitetu ulja. Princip čišćenja je isti kao kod skladištenja sjemenki (Dimić, 2005.).

2.3.2. Proizvodnja sirovog ulja prešanjem

Prešanje je proces dobivanja sirovog ulja iz prethodno pripremljene sirovine, uz primjenu preše pod visokim tlakom. Proizvodnja sirovog ulja prešajem se danas uglavnom provodi na pužnim prešama, ali se koriste i hidraulične preše. Pužne preše se mogu koristiti za predprešanje gdje se izdvaja samo dio ulja, ili za završno prešanje gdje se izdvaja gotovo cjelokupna količina ulja i pri tome u pogači zaostane oko 5% ulja (Dimić, 2005.).

Zahtjevi prešanja su:

- da ulje nakon prešanja zadrži svoja prirodna svojstva;
- da je ulje dobre kvalitete, prijatnog mirisa i okusa karakterističnog za sirovinu;
- da ima što manje nepoželjnih sastojaka.

Pužne preše

Najširu primjenu u industriji ulja imaju pužne preše. To su pužni transporteri kojima se može mijenjati radni tlak duž preše i kompenzirati gubitak tlaka zbog istjecanja ulja. Puž unutar preše gura sjemenje, koje je prethodno zagrijano, iz većeg slobodnog prostora u manji. Posljedica je rast tlaka koji omogućava izdvajanje ulja. U preši se radni tlak regulira na izlazu konusa preše tj. debljinom pogače koja izlazi iz glave preše. Preša je građena od vodoravnog puža na glavnoj osovini, koša koji je oko puža, uređaja za punjenje i doziranje materijala, uređaja za regulaciju debljine pogače, zupčastog prijenosnika i kučišta. Kontinuirane pužne preše mogu biti kao predpreše ili jednokratne tj. završne preše. U odnosu na udio ulja, kao

predpreše imaju stupanj djelovanja 50-60%, a kod završnog prešanja 80-90% (Rac, 1964.; Dimić i Turkulov, 2000.).

Zbog trenja materijala prilikom prešanja dolazi do porasta temperature, a za dobivanje hladno prešanog sirovog ulja ta temperatura ne smije prelaziti 50˚C. Zbog toga preše su posebne konstrukcije ili se prešanje provodi pri nižem tlaku, ali tada više ulja zaostane u pogači odnosno manji je prinos ulja (Bockisch, 1998.).

Hidraulične preše

Osnovni princip rada hidrauličnih preša zasniva se na Pascal-ovom zakonu, koji kaže da se pomoću malih sila dobiju veliki tlakovi i da se tlak u tekućinama širi podjednako u svim smjerovima. Prema načinu slaganja materijala postoji otvoreni tip i zatvoreni tip hidrauličnih preša. Hidraulične preše su prve strojne preše industrijskog tipa, ostvarile su postizanje većeg tlaka i omogućile razvoj industrije ulja.

Koristile su se za proizvodnju maslinovog ulja (otvorene hidraulične preše) i bučinog ulja (zatvorene hidraulične preše), a danas je njihova primjena raširena za preradu raznih vrsta uljarica (Rac, 1964.).

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Čišćenje sirovog ulja je obavezan proces bez obzira da li sirovo ulje ide na proces rafinacije ili ne, a čišćenjem se provodi odvajanje vode, mehaničkih nečistoća i sluzavih tvari (npr. lecitina). Te primjese mogu nepovoljno djelovati na kvalitetu i senzorska svojstva ulja i moraju se ukloniti. U netopljive nečistoće ubrajaju se masna prašina, sitniji ili grublji dijelovi sjemena ili plodova koji su s uljem prošli kroz sita na prešama. Količina nečistoća prisutnih u ulju ovisi o konstrukciji preše, vrsti sirovine, finoći usitnjavanja materijala prije procesa prešanja, tlaku u preši itd. Sirovine čija je pogača sipka daju više mehaničkih nečistoća u sirovom ulju od onih sirovina koje daju čvrstu pogaču (manje nečistoća u ulju).

Odvajanje netopljivih nečistoća iz sirovog ulja može se provesti na više načina:

- taloženjem (sedimentacijom);
- vibracijskim sitima;
- filtracijom (filter preša);

- filtracijskim centrifugama;
- centrifugalnim separatorima.

Taloženje (sedimentacija) je najjednostavniji način odvajanja netopljivih nečistoća koje su specifički teže od ulja. Brzina taloženja nečistoća se izražava Stokesovim zakonom. Proces taloženja je spor, u praksi taloženje traje nekoliko dana do nekoliko mjeseci. Nedostatak sedimentacije je sporo odvajanje sluzavih tvari gdje su uklopljeni enzimi. Za efikasnije odvajanje nečistoća jest uporaba rezervoara koje imaju slavine na različitim visinama rezervoara za izdvajanje gornjih slojeva bistrog ulja (Dimić, 2005.).

Vibracijska sita rade kontinuirano, a koriste se za izdvajanje grubljeg taloga iz sirovog ulja. Sita su ravna, malo zaobljena od finog žičanog pletiva u okviru, a okviri vibriraju u brzim i kratkim titrajima. Sirovo ulje ulazi na nižu stranu sita i vibracijom prolazi kroz sito, a talog, koji zaostaje na površini sita, se pomiče prema višoj strani sita i suh ispada van.

Filtracija se odvaja na filter prešama. Nepročišćeno sirovo ulje se propušta kroz filter, a na filteru zaostaju mehaničke nečistoće i sve druge čvrste tvari se odvajaju od tekuće faze. Filtri se sastoje od niza ploča preko kojih je postavljeno filtracijsko platno u obliku tkanine koja može biti izrađena od pamuka, lana, sintetičkih vlakana ili finih metalnih sita. Kapacitet filtracije je proporcionalan brzini filtracije i veličini filtracijske površine. Brzina filtracije ovisi o viskozitetu ulja, količini zaostalog taloga i veličini pora filtera. Postoje i vakuum filtri kod kojih nema kontakta ulja sa zrakom i smanjena je oksidacija ulja (Dimić, 2005.).

U filtracijskim centrifugama, filtriranjem tekuća faza tj. ulje prolazi kroz filtersku površinu djelovanjem centrifugalne sile. Koriste se za grubu filtraciju, a postoje dva tipa centrifuga za filtriranje tj. s okomitom osovinom (gdje talog ide van kroz dno centrifuge, otvara se) i s vodoravnom osovinom (talog se izbacuje iz bubnja).

Princip rada centrifugalnih separatora se temelji na taloženju. Oni mogu biti s rotorom u obliku bubnja, u obliku tanjura ili u obliku cijevi, i nemaju perforirani obod.

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA

Biljna ulja su veoma osjetljiv i nestabilan prehrambeni proizvod i moraju se skladištiti u odgovarajućim uvjetima u prikladnoj ambalaži, jer pod utjecajem svjetla, topline, kisika, vlage i drugih čimbenika, može doći do promjene kvalitete ulja ili u najgorem slučaju do

kvarenja ulja. Ambalaža koja se koristi za čuvanje ulja mora biti čista i suha, a najčešće se koristi ambalaža od stakla, polimera, kombiniranih materijala i spremnici od nehrđajučeg čelika. Za tržište su najbolje boce koje moraju biti od obojenog stakla, najčešće tamnozeleog ili tamnosmeđeg, koje ne propušta svjetlost te se na taj način ulje štiti od oksidacije.

Bitno je da ambalaža osim zaštitne funkcije ima oblik i dizajn, a kvalitetna ambalaža mora:

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

Nakon punjenja ulja u tamnu staklenu ambalažu slijede operacije čepljenja, etiketiranja i pakiranja za daljni transport (Rac, 1964.).

2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Jestiva biljna ulja veoma brzo podliježu različitim kemijskim reakcijama, mikrobiološkim i enzimskim procesima koji u konačnici dovode do kvarenja ulja pa kažemo da su ulja izrazito ograničenog vremena trajanja. Od vrste ulja, načina i uvjeta čuvanja ulja, ovisi koje će se kvarenje dogoditi što dovodi do štetnih posljedica kao što su stvaranje razgradnih produkata koji ulju daju neugodan okus i miris, a neki produkti, kao što su peroksidi i polimeri, su štetni za ljudsko zdravlje. Kvarenjem biljnih ulja dolazi i do promjene prehrambene vrijednosti jer dolazi do gubitka bioloških aktivnih tvari kao što su npr. vitamini i esencijalne masne kiseline (Oštrić-Matijašević I Turkulov, 1980.).

Tijekom proizvodnje i skladištenja ulja veoma bitno je spriječiti kvarenje ulja, a to je moguće poznavanjem uzroka kvarenja, poznavanjem mehanizama njihovog nastanka i načina sprječavanja (Čorbo, 2008.).

Vrste kvarenja biljih ulja su:

- Enzimski i mikrobiološki procesi (hidrolitička razgradnja i β-ketooksidacija);
- Kemijske reakcije (autooksidacija, termooksidativne promjene i reverzija).

2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Enzimi uzrokuju procese karakteristične za ulja i masti u sirovini koji se veoma razlikuju od procesa koje uzrokuju mikoorganizmi koji su karakteristični za neke vrste ulja i masti te proizvode koji sadrže masti u većim količinama. Kvarenju pogoduje prisustvo enzima ili mikroorganizma, a uz to je bitna i povoljna sredina za njihov rast i razvoj tj. određeni pH sredine, voda i dr.

Disanjem sjemena povećava se toplina što dovodi i do pojačanja aktivnosti autohtonih enzima pa je veoma bitno pravilno u odgovarajućim uvjetima skladištiti sjemenke i plodove. U enzimsku i mikrobiološku vrstu kvarenja ubrajaju se hidrolitička razgradnja i β-ketooksidacija (Moslavac, 2013.).

Hidrolitička razgradnja

U prisustvu vode i enzima lipaze dolazi do cijepanja esterske veze između masne kiseline i alkohola glicerola u molekuli triglicerida. Posljedica ove reakcije je izdvajanje slobodnih masnih kiselina koje dovode do porasta kiselosti ulja, a istovremeno nastaju monogliceridi, digliceridi i alkohol glicerol. Do hidrolitičke razgradnje najčešće dolazi u samoj sirovini, maslacu, margarinu i ulju nekih proizvoda kao što su mesni i mliječni proizvodi, zbog većeg udjela vode. Više temperature ubrzavaju ovo kvarenje, a na temperaturama višim od 80˚C i nižim od -20˚C, dolazi do inaktivacije lipaza čime je hidrolitička razgradnja zaustavljena (Rade i sur., 2001.).

Određivanjem slobodnih masnih kiselina (SMK) prati se stupanj hidrolitičkih promjena u ulju, te je Pravilnikom određen dozvoljeni udio SMK. U hladno prešanim i nerafiniranim uljima, udio SMK je max 2% izraženih kao oleinska kiselina, a u rafiniranim uljima dozvoljeni udio je max. 0,3% izraženih kao oleinska kiselina (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12).

β-ketooksidacija

Reakcija je rezultat djelovanja mikroorganizama na zasićene masne kiseline točnije na metilnu skupinu u β-položaju prema karboksilnoj skupini, odakle i potječe naziv reakcije. Za nastanak ove reakcije potreban je kisik. Posljedica reakcije je nastanak β-keto kiselina kao

primarnog produka i metil ketona kao sekundarnih produkata. Iz β-ketokiseline umjesto metil ketona mogu nastati dvije masne kiseline, ukoliko je prisutna voda. Reakciju β-oksidacije uzrokuju mikroorganizmi tj. gljivice iz grupe *Aspergillus* i *Penicillium* te bakterije *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Reakcija je karakteristična za masti u čijem sastavu prevladavaju masne kiseline srednjeg i kraćeg lanca. Rezultat reakcije je pojava užeglosti tj.metil ketoni daju neugodan miris i okus ulju, ali može doći i do obojenja masti tj. djelovanjem nekih mikroorganizama stvaraju se pigmenti. Reakcija se može spriječiti onemogućavanjem povoljnih uvjeta za rad mikroorganizama npr. pasterizacijom, sterilizacijom, dodatkom aditiva i sl.

2.5.2. Kemijski procesi

Autooksidacija

Djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline u uljima i mastima dolazi do autoksidacije masti kojom nastaju slobodni radikali. Brzina nastanka autooksidacije ovisi od sastava masti, uvjeta čuvanja i sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju. Autooksidaciju ubrzavaju različiti prooksidansi kao što su temperatura, svjetlost, tragovi metala i dr., a usporavaju antioksidansi. Reakcija se ubrzava porastom temperature, a usporava sniženjem temperature. Proces autooksidacije se odvija i pri temperaturi nižoj od -20˚C te se ne može u potpunosti spriječiti. Poznato je da svjetlost kraće valne duljine, <380 nm, pospješuje reakciju autooksidacije i razgradnju hidroperoksida. Često se u ulju nalaze tragovi iona metala, posebno Cu i Fe, te se njihov negativan utjecaj sprječava dodatkom inaktivatora metala tj. kemijskih spojeva koji vežu metale u komplekse. Oni se nazivaju helati i s metalom stvaraju prsten tj. cikličku strukturu i ion metala nema više sposobnost razgradnje hidroperoksida. Najpoznatiji helati su askorbinska, limunska i fosforna kiselina, lecitin i dr.

Autooksidacija masti je lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala koja se sastoji od više faza:

1. Faza-inicijacija, početak reakcije

U fazi inicijacije, kisik iz zraka napada dvostruku vezu nezasićene masne kiseline (RH) masti, nastaju slobodni radikali (R•) i izdvaja se vodik.

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

2. Faza-propagacija, tijek reakcije

Nastaju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO•) vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina (R•). Primarni produkti oksidacije su hidroperoksidi koji su labilni spojevi pa se dalje razgrađuju na slobodne radikale, na produkte oksidacije tj. sekundarne produkte kao što su karbonilni spojevi, masne kiseline alkoholi i dr. koji daju neugodan, užegli miris.Reaktivni slobodni radikali (RO•, ROO•) napadaju nove lance masnih kiselina i stvaraju hidroperokside i slobodne radikale.

Stvaranje hidroperoksida:

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

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

Razgradnja hidroperoksida:

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

$$2\ ROOH \rightarrow ROO\bullet + RO\bullet + H_20$$

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

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

3. Faza-terminacija, završetak reakcije

U završnoj fazi međusobnim reagiranjem slobodnih radikala nastaju finalni produkti oksidacije, inaktivni i stabilni polimeri (R-R, ROOR),te time završava reakcija autooksidacije.

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

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

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

(Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.).

Termooksidacijske promjene masti

Veoma je bitno poznavanje termooksidacijskih promjena kako bi se spriječila upotreba masti u kojoj je počeo proces termooksidacije tijekom zagrijavanja masti i ulja u pripremi hrane na 170-180 ˚C. Zagrijavanjem masti na temperature iznad 150˚C u prisustvu kisika iz zraka i vodene pare nastaju produkti oksidacije štetni na zdravlje potrošača, a najčešći produkti su polimeri triacilglicerola, oksipolimeri, dimeri i polimeri MK, cikličke MK i dr. Stvaranje ovih polimera je jako brzo u uljima s većim udjelom nezasićenih masnih kiselina (<50%), naročito linolne MK., te se takva ulja nakon 10-20 sati zagrijavanja na temperaturama 170-180 ˚C ne smiju više koristiti za prženje (Chang i sur., 1978.).

Suncokretovo ulje je vrlo osjetljivo na termooksidacijske promjene budući da sadrži 60-75 % linolne kiseline, pa je preporuka da se za prženje hrane koriste biljne ili animalne masti i biljna ulja s nižim sadržajem linolne kiseline.

Stupanj termooksidacije ovisi od vrste masti i ulja, temperaturi i vremenu zagrijavanja. Termooksidacija uzrokuje promjene u sastavu ulja kao što su promjena boje ulja u tamniju, porast viskoziteta ulja i dr.

Postoje različite fizikalne i kemijske metode za određivanje termooksidacijskih promjena ulja. Jedna od metoda za određivanje nastanka dimera i polimera je određivanje jodnog broja jer se tijekom termooksidacije povećava broj osapunjenja, peroksidni broj i povećava se udio SMK. Kada se jodni broj snizi za 5%, ulje se više ne smije koristiti za prženje hrane već se ono mora zamijeniti svježim (Vidyasagar i sur., 1974.).

Fizikalna svojstva koja se mijenjaju tijekom prženja hrane su viskozitet, indeks refrakcije, specifična težina i boja po Lovibondu. Jodni broj se smanjuje i kod ulja koje sadrži prirodan ili dodan AO iako ne dolazi do većih promjena tijekom prženja (Tyagi i Vasistha, 1996.).

Reverzija

Reverzija se definira kao pojava neugodnog mirisa na sirovinu ili ribu koji se pojačava zagrijavanjem ulja. Pojava reverzije je najčešća kod sojinog i repičinog ulja, a još nije poznat uzrok reverzije niti način sprječavanja ove vrste kvarenja ulja. Pretpostavlja se da uzrok mogu biti razgradni produkti nekih negliceridnih sastojaka ulja ili razgradni produkti linolenske kiseline. Zbog smanjene održivosti sojinog ulja, reverzija se najčešće pojavljuje u sojinom ulju. U praksi se na dva načina može ublažiti reverzija i produžiti održivost ulja. Prvi

način je pravilno odabrati uvjete rafinacije uz dodatak limunske kiseline pri završetku ili poslije procesa dezodorizacije, a drugi način je djelomično selektivna hidrogenacija ulja s ciljem uklanjanja linolenske kiseline (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Glavne degradacijske reakcije koje dovode do smanjenja nutritivne vrijednosti i senzorskih svojstava biljnih ulja su oksidacijske reakcije i razgradnja produkata oksidacije te je uljima potrebno produžiti otpornost prema oksidacijskom kvarenju tj. održivost. Bitno je usporiti oksidacijske reakcije npr. primjenom niskih temperatura, uklanjanjem kisika, pakiranjem ulja u ambalažu s obojenim staklom i drugim metodama zaštite npr. dodatkom antioksidanasa i sinergista u ulje (Ergović Ravančić, 2017.).

2.6.1. Antioksidansi

Kemijski spojevi koji produljuju stabilnost ulja 3 do 6 puta, odnosno u većoj mjeri usporavaju oksidacijsko kvarenje nazivaju se antioksidansi (Yanishlieve i Marinova, 2001.).

Primjenjuju se za stabilizaciju jestivih ulja i kao inhibitori oksidacije. Osnovni uvjet koji mora ispunjavati neki kemijski spoj da bi mogao biti antioksidans jest da lako oslobađa vodikov atom. Najveći broj antioksidanasa su fenolnog tipa upravo zbog toga što oni imaju aktivni H atom.

Antioksidans sprječava oksidaciju ulja i masti preko dvije reakcije:

U prvoj reakciji antioksidans (AH) daje vodik (H), koji se veže na slobodni radikal peroksida (ROO•), ili radikal masne kiseline (R•).

$$AH + ROO\bullet \rightarrow ROOH + A\bullet$$

$$AH + R\bullet \rightarrow RH + A\bullet$$

Tijekom druge reakcije slobodni radikal antioksidansa (A•) se veže na slobodni radikal (ROO• ili R•).

$$A\bullet + ROO\bullet \rightarrow ROOA$$

$$A\bullet + R\bullet \rightarrow RA$$

Prva i druga reakcija produžuju održivost masti i ulja jer prekidaju lančanu reakciju oksidacije. Uljima u kojima su započele reakcije oksidacije, dodatkom antioksidansa neće se spriječiti ova reakcija (jer su stvoreni hidroperoksidi) već je bitno da peroksidni broj ulja bude manji od 1. Antioksidans će sprječavati reakcije oksidacije sve dok se ne istroši, a njegovo trajanje ovisi od vrste, koncentracije u kojoj je dodan, vrste i načina čuvanja ulja. S obzirom na mehanizam djelovanja antioksidanse dijelimo na primarne i sekundarne jer mogu djelovati u različitim fazama oksidacijskog kvarenja (u fazi inicijacije ili propagacije autooksidacije, razaranja hidroperoksida, stvaranja singlet kisika). Primarni antioksidansi ili doniraju vodikov atom slobodnom radikalu ili zajedno sa slobodnim radikalima ulaze u reakciju stvarajući stabilan, inaktivan produkt koji se više ne može uključiti u proces oksidacije. Primarni antioksidansi su fenoli, galati, butil hidroksianisol, butil hidroksitoluen, hidrokvinoni, tokoferoli, askorbati, flavonoidi, ekstrakti biljaka i začina. Sekundarni antioksidansi sprječavaju oksidaciju tako što hvataju ione metala prisutne u ulju, a u sekundarne antioksidanse ubrajamo limunsku, fosfornu kiselinu, EDTA, određene aminokiseline i dr.

Antioksidacijsko djelovanje nekog antioksidansa izražava se antioksidacijskim indeksom, koji pokazuje koliko je puta povećana održivost masti ili ulja uz dodatak antioksidansa.

$$\text{Antioksidacijski indeks (AI)} = \frac{S2}{S1}$$

S2 - održivost masti s dodanim antioksidansom

S1 – održivost masti bez dodanog antioksidansa

Prirodni antioksidansi

U prirodne antioksidanse ubrajamo tokoferole, fenolne kiseline, flavonoide, karotenoide te ekstrakte biljaka poput zelenog čaja, kadulje, ružmarina, origana i dr. Također prirodni antioksidansi se nalaze u raznim dijelovima biljaka (korijen, sjemenke, lišće) (Bera i sur., 2006.).

Zakonski dozvoljene koncentracije u jestivim uljima su dobra proizvođačka praksa (DPP), a praksa je pokazala da su to udjeli od 0,05% do 0,2 %.

a) Tokoferoli

Tokoferoli su važna skupina kemijskih spojeva koji se nalaze u svim prirodnim uljima i mastima. Ubrajamo ih u skupinu prirodnih antioksidanasa jer imaju jako dobro antioksidacijsko djelovanje pri čemu sprječavaju oksidacijsko kvarenje masti ili ulja. Danas je poznato 8 tokoferola koji su po kemijskom sastavu visoko molekularni ciklički alkoholi tj. metil derivati alkohola tokola. Tokoferoli su poželjni u uljima jer imaju dvostruko djelovanje: vitaminsko i antioksidacijso djelovanje. U industriji ulja važna su 4 tokoferola: α, β, γ, i δ - tokoferol, a sva 4 imaju i vitaminsko i antioksidacijsko djelovanje. Najbolje vitaminsko djelovanje ima α- tokoferol zato je i dobio naziv vitamin E, a najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju γ i δ-tokoferol (**Tablica 6**). Npr. suncokretovo ulje ima najviše α-tokoferola te će se brže oksidacijski pokvariti od bučinog ulja koje ima veći udio γ i δ-tokoferola (Swern, 1972.).

Tablica 6. Prikaz vitaminskog i antioksidacijskog djelovanja pojedinog tokoferola

Vrsta tokoferola	Vitamisnko djelovanje	Antioksidacijsko djelovanje
α-tokoferol	100	100
β-tokoferol	33	110
γ-tokoferol	1	160
δ-tokoferol	1	170

b) Lecitin

Lecitin se ubraja u skupinu fosfolipida koji nastaju esterifikacijom alkohola glicerola sa masnom kiselinom i fosfornom kiselinom. Ako se na fosfornu kiselinu esterski veže organska baza kolin, nastao fosfolipid nazivamo fosfatidil-kolin tj. lecitin. Osim što se koristi kao prirodni antioksidans, koristi se i kao emulgator budući da posjeduje amfifilna svojstva (Moslavac, 2013.).

c) Začinsko bilje

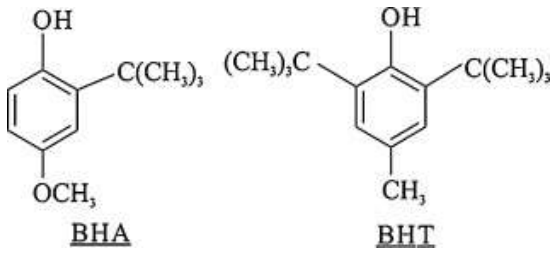
Jedan od čestih antioksidanasa koji se koristi u industriji je ekstrakt ružmarina koji ima vrlo jako antioksidacijsko djelovanje. Ružmarin sadrži spojeve (karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina) koji imaju sposobnost prekinuti proces oksidacije donirajući vodik slobodnim radikalima (Škevin, 2003.).

Fenolne kiseline, fenolni diterpeni i flavonoidi su zaslužni za antioksidacijsko djelovanje ekstrakta kadulje. Aktivne komponete odgovorne za antioksidacijsko djelovanje u ekstraktu timijana su eugenol, timol i karvakrol koji imaju veće antioksidacijsko djelovanje od sintetičkih antioksidanasa butil hidroksitoluena i butil hidroksianisola.

Sintetski antioksidansi

Najčešće korišteni sintetski antioksidansi su butil hidroksianisol (BHA), butil hidroksitoluen (BHT), tercijarni butil hidrokinon (TBHQ) i alkil esteri galne kiseline (propil galat, butil galat, oktil galat i dodecil galat). Ne nalaze se prirodno u hrani, a koriste se u svrhu smanjenja oksidacijskog kvarenja i produljenja vremena trajanja proizvoda. Najčešće su fenolnog tipa, dobivaju se kemijskim putem te njihov dodatak je strogo i zakonski propisan. Ova skupina antioksidanasa su manje učinkoviti od prirodnih antioksidanasa u smislu smanjenja oksidacijskog kvarenja, a u praksi se koriste kao aditivi, lijekovi i nadomjesci (Yanishlieva i Malinova, 2001.).

Maksimalno dozvoljena koncentracija u uljima za BHA je do 0,02%, a za ostale sintetske antioksidanse do 0,01%.



Slika 3. Kemijska struktura BHA i BHT

2.6.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje jer ne provode izravno slobodne radikale u stabilne molekule, ali dodani uz neki antioksidans produljuju njegovo djelovanje i to od 1 do 3 puta te na taj način pridonose usporavanju oksidacijskog kvarenja ulja. Njihov dodatak uljima je također zakonski propisan, u praksi se dodaje najčešće 0,01% do 0,02%. Najčešći sinergisti koji se koriste su askorbinska, limunska i octena kiselina, askorbil palmitat, monoizopropil citrat i lecitin.

Sinergisti djeluju na tri načina:

- vežu tragove metala u komplekse i na taj način ih inaktiviraju i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje na autooksidaciju ulja i masti;
- regeneriraju radikal antioksidansa donirajući vodikov atom pa na taj način produljuju vrijeme njegovog trajanja;
- vežu se za radikal antioksidansa i sprječavaju njegov utjecaj na razgradnju peroksida tj. sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida (Koprivnjak, 2006.).

2.7. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

Metode za određivanje stupnja oksidacije biljnih ulja mogu se podijeliti u tri grupe: kemijske, fizikalne i senzorske (organoleptičke) metode. Niti jedna metoda nije dovoljno precizna te se zbog toga koristi nekoliko različitih metoda.

a) Kemijske metode

Kemijskim metodama kojima se određuje stupanj oksidacije ulja ubrajamo metode kod kojih se određuju primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi) i metode kod kojih se određuju sekundarni produkti oksidacije (aldehidi i ketoni) nastali razgradnjom hidroperoksida.

Peroksidni broj (Pbr)

Peroksidni broj označava stupanj oksidacije masnih kiselina i pokazuje količinu primarnih produkata oksidacije. Pbr se izražava u miliekvivalentima 0_2 ili mmol 0_2/kg (Dimić i Turkulov, 2000.).

Za određivanje Pbr-a, najčešće se provode Lea i Wheeler metode tj. jodometrijske metode koja se zasnivaju na titrimetrijskom određivanju joda, kojeg peroksidi oslobađaju iz kalij-jodida. Postoji i kolorimetrijska metoda za određivanje Pbr-a koja se temelji na oksidaciji Fe fero oblika soli u Fe feri oblik soli, mijenjanjem intenziteta nastalog obojenja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.;Rade i sur., 2001.)

Vrijednost Pbr-a, prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), za hladno prešana i nerafinirana ulja je max.7 mmol O_2/kg, a za jestiva rafinirana biljna ulja je max 5 mmol O_2/kg. Vrijednost Pbr-a Jodometrijskom metodom određivanja računa se prema formuli:

$$Pbr= (V_1-V_0)*5/m \text{ (mmol } 0_2/kg)$$

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

V_0- volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m- masa uzorka ulja (g)

Anisidinski broj (Abr)

Određivanje Abr-a se temelji na reakciji viših nezasićenih aldehida sa p-anisidinom u kiselom mediju, a daje uvid u količinu sekundarnih produkata reakcije točnije količinu karbonilnih spojeva. Karbonilni spojevi nepovoljno utječu na oksidacijsku stabilnost i senzorska svojstva ulja. Metoda omogućuje potpunu procjenu kvalitete te se koristi za ispitivanje kvalitete sirovih i jestivih biljnih ulja. Manja vrijednost anisidinskog broja ukazuje na bolju održivost ulja, a ulje dobre kvalitete mora imati anisidinsku vrijednost manju od 10 (Rade i sur., 2001.).

Totox broj (TB) ili oksidacijska vrijednost ulja (OV)

TB daje podatak o količini primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja, a izračunava se zbrojem vrijednosti peroksidnog i anisidinskog broja:

$$TB = 2\ Pbr + Abr$$

b) Fizikalne metode

Fizikalne metode za određivanje stupnja oksidacije i ispitivani parametri vidljivi su u **Tablici 7**.

Tablica7. Fizikalne metode za procjenu oksidacijskog stupnja biljnih ulja (Dimić i Turkulov, 2000.).

FIZIKALNE METODE	ISPITIVANI PARAMETRI
UV-spektrofotometrija	Konjugirani dieni, trieni
IR-spektrofotometrija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
NMR (nukl.mag.rezonanca)	Hidroperoksidi i alkoholi
Fluorescencija	Karbonilni spojevi (malonaldehidi) i ketoni
Plinska kromatografija	Hlapljivi spojevi
HPLC	Malonaldehidi i sekundarni produkti
Indeks refrakcija	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Polarografija	Hidroperoksidi
Kulometrija	Hidroperoksidi
Kromatografija u koloni	Polimeri, polarni spojevi

UV-spektrofotometrija se temelji na ovisnosti energije zračenja o kemijskom sastavu tvari, a primjenjuje se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kvalitete ulja. Apsorpcijski spektrofotometri su uređaji za određivanje u UV i IR spektru koji električnim putem mjere apsorbanciju.

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

A_{232} nm-apsorbancija na 232 nm

A_{270} nm-apsorbancija na 270 nm

R-vrijednost je dobar pokazatelj kvalitete ulja, a predstavlja omjer apsorpcijskog maksimuma hidroperoksida linolne kiseline i konjugiranih diena (A_{232} nm) te apsorpcijskog maksimuma sekundarnih produkata oksidacije i konjugiranih triena (A_{270} nm).

Ukoliko je R vrijednost velika, ulje sadrži manje konjugiranih triena i sekundarnih produkata oksidacije, stoga je pokazatelj dobre kvalitete ulja (Dimić i Turkulov, 2000.).

IR-spektrofotometrija se nikada ne koristi sama za analizu nepoznatih uzoraka već u kombinaciji s drugim metodama npr. UV-spektrofotometrijom, NMR-om i dr. (Miller, 1972.).

Plinska kromatografija se koristi za određivanje hlapljivih spojeva (aldehidi, ketoni), nosioca mirisa i okusa po užeglosti (Rade i sur., 2001.).

c) Senzorske (organoleptičke) metode

Senzorske metode koje određuju pojavu neugodnog okusa i mirisa po užeglosti nastalih oksidacijom ulja su dobar pokazatelj oksidacijske stabilnosti ulja, ali senzorska ispitivanja su subjektivna i nedovoljna za donošenje konačne ocjene. Važne su pri ispitivanju kvalitete ulja, ali danas se koriste točnije, brže i jednostavnije metode određivanja stupnja oksidacije ulja.

2.8. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Proces oksidacije je glavni problem u jestivim uljima, a uzrokuje promjenu nutritivnih senzorskih i kemijskih svojstava. Vremenski period tijekom kojeg je sigurno čuvati ulje od procesa autooksidacije predstavlja održivost ili oksidacijsku stabilnost biljnih ulja. Važno je poznavati oksidacijsku stabilnost ulja kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ulje može čuvati od jače izražene oksidacije i odrediti rok trajanja ulja.

O sastavu ulja, uvjetima čuvanja, prisutnosti i udjelu tvari koje ubrzavaju reakciju oksidacije, ovisi hoće li se proces autooksidacije odvajati brže ili sporije (Polvillo, 2004.).

Metode koje se primjenjuju za određivanje održivosti ulja i masti se temelje na ubrzanoj oksidaciji masti pod utjecajem nekog čimbenika koji uzrokuje proces kvarenja. U praksi se najčešće koriste metode kod kojih se proces oksidacije ubrzava utjecajem temperature te se primjenom takvih metoda za nekoliko sati ili dana može odrediti oksidacijska stabilnost ulja i masti.

2.8.1. Schaal Oven test

Jedan od najstarijih i najjednostavnijih testova za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja i masti je Oven ili Schaal Oven test. Uzorci ulja se drže i zagrijavaju u sušioniku na konstantnoj temperaturi, 60˚C ili 63˚C, određeno vrijeme i svaka 24 sata se određuje vrijednost Pbr-a ili organoleptičke promjene uzorka (okus i miris). Za oksidacijsku stabilnost se uzima:

- vrijednost Pbr-a nakon određenog vremena trajanja testa (4 ili više dana);
- vrijeme u danima za koje Pbr ulja i masti dosegne određenu vrijednost;
- vrijeme u danima za koje se organoleptičkim ispitivanjima utvrdi pojava užeglosti (Dimić i Turkulov, 2000.).

2.8.2. AOM test

Primjenom AOM testa (Active Oxygen method) ili Swift testa, uzorci ulja ili masti, kroz koje prolazi struja zraka, zagrijavaju se u Swift uređaju na temperaturu od 97,8˚C. U pravilnim vremenskim intervalima uzimaju se uzorci ulja ili masti i određuje se Pbr. Uzorci se drže u uređaju sve dok Pbr ne dostigne određenu vrijednost. Metoda je standardizirana i daje ponovljive rezultate. 1 sat AOM testa odgovara približno 20 dana čuvanja ulja na sobnoj temperaturi. Kvalitetna biljna ulja dobre održivosti poslije 8 sati Swift metode moraju imati vrijednost Pbr-a manju od 5 mmol O_2/kg (Rade i sur., 2001.).

2.8.3. Rancimat test

Rancimat test se smatra najefikasnijim testom za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja i masti. Test se provodi u rancimat uređaju, a temelji se na ubrzanom kvarenju ulja i masti na

povišenim temperaturama (100˚C, 110˚C i 120˚C) i propuhivanju zraka kroz uzorak pri čemu se određuje indukcijski period.

Ovaj parametar se određuje na osnovi količine izdvojenih niže molekularnih hlapljivih kiselina. Na kraju indukcijskog perioda nastane znatna količina hlapljivih organskih kiselina, a najviše nastane mravlje kiseline. U manjim količinam nastanu druge hlapljive kiseline (octena, propionska, butanska, kapronska i dr.). Uvođenjem ovih nastalih hlapljivih kiselina iz reakcijske posude u destiliranu vodu i mjerenjem porasta provodljivosti vode indirekto se može pratiti tijek oksidacijskog kvarenja ulja i masti. Količina hlapljivih kiselina koje nastanu određuju se konduktometrijski s automatskim registriranjem provodljivosti vode u funkciji vremena.

Indukcijski period (IP) izražen u satima, dobiven na ovaj način, predstavlja indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka (Rade i sur., 2001).

IP ili vrijeme indukcije ukazuje na otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju, a predstavlja broj sati potreban da ulje dostigne vrijednost peroksidnog broja 5 mmol O_2/kg kvarenju te što je on duži, ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986.).

PF je zaštitni faktor koji označava koliko se puta povećava održivost nekog ulja ili masti dodatkom antioksidansa.

$$PF = Ip_{inh} / IP_0$$

Ip_{inh} – indukcijski period uzorka ulja s dodatkom antioksidansa (h),

IP_0 – indukcijski period ulja bez dodatka antioksidansa (h) (Yanishlieva i Marinova, 2001.).

2.8.4. Test održivosti ulja na 98˚C

Uzorci se drže u sušioniku na temperaturi 98˚C i svakih sat vremena se uzorci izvade i određuje se Pbr. Jedan sat provedbe testa održivosti na 98˚C odgovara 10-15 dana čuvanja ulja na sobnoj temperaturi. Test se može koristiti ukoliko nije originalna Swift aparatura, a postoji dobra korelacija između ovog testa i rezultata dobivenih AOM i Oven testa pri sobnoj temperaturi. Nedostatak ovog testa održivosti na 98˚C je zbog neodgovarajućih uvjeta

procesa autooksidacije jer pri višim temperaturama proces oksidacije ulja nije isti kao što je na sobnoj temperaturi. Rezultati određivanja oksidacijske stabilnosti ulja primjenom ovog testa pokazuju mogućnost korištenja za približno procjenjivanje održivosti ulja na sobnoj temperaturi (Moslavac, 2013.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je proizvesti hladno prešano laneno ulje i ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki lana na iskorištenje ulja te ispitati osnovne parametre kvalitete proizvedenog ulja. Od procesnih parametara prešanja ispitivan je utjecaj različitih veličina otvora glave preše za izlaz pogače (16 mm, 11 mm, 8 mm), frekvencija elektromotora (33 Hz i 22 Hz) i utjecaj temperature glave preše (100˚C i 110˚C). Određeni su osnovni parametri kvalitete (Pbr, SMK, udio vlage u ulju i netopljive nečistoće) hladno prešanog lanenog ulja primjenom standardnih metoda. Soxhlet metodom određen je udio ulja u sjemenkama lana prije procesa prešanja i udio ulja nakon prešanja u pogačama koja zaostaje kao nusprodukt. Također zadatak je bio ispitati oksidacijsku stabilnost proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja testom održivosti na 98˚C sa i bez dodanih antioksidanasa praćenjem promjene vrijednosti Pbr-a tijekom 13 sati trajanja testiranja i praćenjem promjena senzorskih svojstava ispitivanih uzoraka lanenog ulja.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Glavna sirovina za proizvodnju hladno prešanog lanenog ulja su očišćene, osušene i nesamljevene sjemenke lana (OPG Vučemilović). Analitički je određen udio ulja u sjemenkama lana (24,02%) i udio vode (5,70%). Za provedbu pojedinog pokusa korištena je masa uzorka sjemenki lana od 500 g. Proces proizvodnje sirovog lanenog ulja provodio se na kontinuiranoj pužnoj preši, pužnice tipa 2 prikazanoj na **Slici 4**. Tip preše je SPU 20 koju proizvodi tvrtka „ElektroMotor-Šimon“, Srbija. Kapacitet preše je 20-25 kg/h sirovine, a snaga elektromotora 1,5 kW. Nakon prešanja dobiveno je sirovo laneno ulje i pogača kao nusprodukt prešanja (**Slika 5**).



Slika 4. Proizvodnja sirovog ulja i izlaz pogače na kontinuiranoj pužnoj preši (Izvor: autor)



Slika 5. Nusprodukt prešanja, pogača (Izvor: autor)

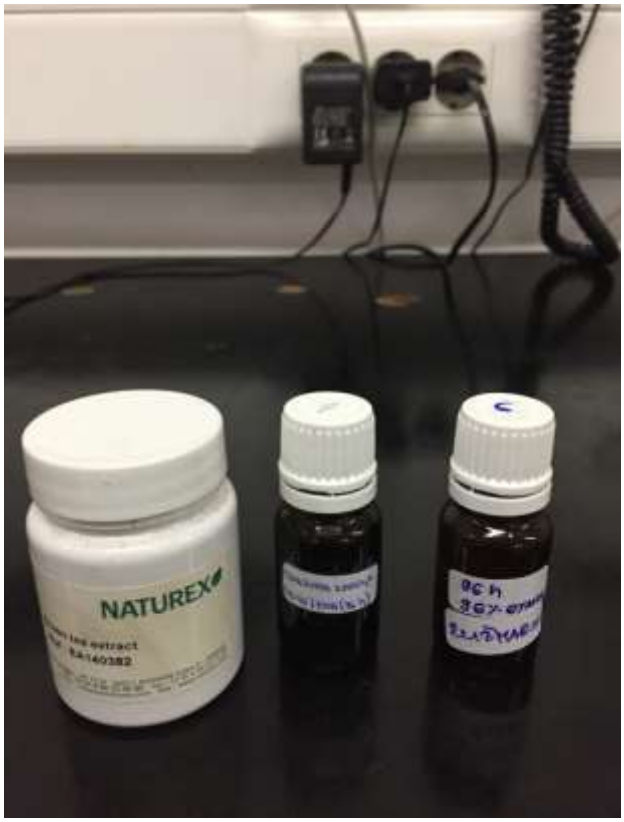
Nakon 7 dana prirodnog taloženja (sedimentacije) sirovog ulja u tamnom prostoru provedena je vakuum filtracija (**Slika 6**) te je izmjeren volumen finalnog pročišćenog hladno prešanog lanenog ulja.



Slika 6. Vakuum filtracija sirovog ulja (Izvor: autor)

Antioksidansi:

Ispitivanje utjecaja dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog lanenog ulja provedeno je primjenom prirodnih antioksidanasa ekstrakta zelenog čaja, ekstrakta kadulje i ekstrakta ružmarina prikazanih na **Slici 7**, u određenim udjelima prikazanih u **Tablici 8**.



Slika 7. Ekstrakti zelenog čaja, kadulje i ružmarina (Izvor: autor)

Tablica 8. Vrsta i udio dodanih antioksidanasa u laneno ulje

ANTIOKSIDANS	UDIO DODANOG ANTIOKSIDANSA (%)
Ekstrakt kadulje	0,2
Ekstrakt ružmarina	0,2
Ekstrakt kadulje + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1
Ekstrakt ružmarina + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1

Ekstrakt zelenog čaja je suhi ekstrakt u praškastom obliku, dobiven iz listova *Camellia sinensis* L. Proizvođač je Francuska firma Naturex.

Osušene biljke kadulje (*Salvia officinalis* L.) i ružmarina (*Rosmarinus officinalis* L.), prikazane na **Slici 8 i 9**, su usitnjene u laboratorijskom mlinu (**Slika 10**). Nakon usitnjavanja, biljni materijal kadulje je natopljen u otapalu u omjeru 1:10, odnosno 10 g usitnjenog uzorka

kadulje je natopljeno s 100 mL odabranog otapala, dok je usitnjeni materijal ružmarina pripremljen s 50 mL odabranog otapala, odnosno u omjeru 1:5 prema Europskoj farmakopeji. Kao otapala korišteni su voda, 65%-tni i 96%-tni alkohol etanol, a ekstrakti su pripremljeni na klasičan način ili primjenom ultrazvuka u ultrazvučnoj kupelji prikazanoj na **Slici 11**. Kod klasičnog načina, pripremljeni ekstrakti su čuvani na sobnoj temperaturi tijekom 24 i 96 sata na tamnom mjestu uz povremeno miješanje. Primjenom ultrazvuka frekvencije 37 Hz proizveden je ekstrakt kadulje na 30˚C tijekom 60 minuta, a ekstrakt ružmarina na 30˚C tijekom 60 i 180 minuta. Nakon završetka navedenog vremenskog perioda, ekstrakti su profiltrirani kroz filter papir kako bi se uklonile eventualno grube nečistoće te koncentrirani na rotacionom vakuumskom uparivaču (**Slika 12**) pri 15˚C do volumena od 10 mL. Dobiveni ekstrakti su skladišteni na tamnom pri sobnoj temperaturi do daljnje primjene.



Slika 8. Osušeni listovi kadulje (*Salvia officinalis* L.) (Izvor: Martina Jakovljević mag. nutr.)



Slika 9. Osušeni listovi ružmarina (Izvor: Wikipedia)



Slika 10. Uzorak kadulje usitnjen u laboratorijskom mlinu (Izvor: Martina Jakovljević mag.nutr.)



Slika 11. Ultrazvučna kupelj, BANDELIN SONOREX DIGITECH (Izvor: Martina Jakovljević mag. nutr.)



Slika 12. Rotacioni vakuumski uparivač (Izvor: Martina Jakovljević mag. nutr.)

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Standardnom metodom ekstrakcije ulja po Soxhlet-u, određen je udio ulja u sjemenkama lana i udio ulja u pogači kao nusprodukta zaostalog nakon prešanja. Dijelovi aparature za ekstrakciju ulja su tikvica, ekstraktor i hladilo. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja se

ekstraktor u kojem se nalazi tuljak s uzorkom unutar tuljka. U ekstraktor je dodano otapalo, petroleter, a na njega je pričvršćeno hladilo i provedena je ekstrakcija. Na kraju se otapalo predestilira, a zaostalo ulje u tikvici se suši i važe. Udio ulja se izračuna prema formuli:

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

a – masa tikvice s uljem (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa uzorka koji se ispituje (g).

Izračunavanje stupnja djelovanja prešanja

S obzirom na količinu ulja u sirovini i dobivenoj pogači kao nusprodukta, može se izračunati prinos dobivenog ulja tj. stupanj djelovanja prešanja (Dimić i Turkulov, 2001.).

Količina prešanog ulja (%) izračunava se prema formuli:

$$U = U_0 - U_P * (a / b) \text{ (\%)}$$

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%);

U_0 – 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 prema formuli:

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

gdje je:

U – količina prešanog ulja (%),

U_0 - -udio ulja u sirovini (%).

3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja sadrže određeni udio slobodnih masnih kiselina kao rezultat djelovanja lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli triacilglicerola. Njihov udio u ulju ovisi o upotrebljenoj sirovini, načinu dobivanja i skladištenju ulja. Mogu se izraziti kao kiselinski broj, kiselinski stupanj i % SMK izražen kao oleinska kiselina. Kiselinski broj se izražava kao mg KOH potrebnih za neutralizaciju SMK u 1 g masti ulja. Kiselinski stupanj predstavlja mL 1 M KOH (ili NaOH) potrebnog za neutralizaciju SMK u 100 g masti ili ulja. Postotak oleinske kiseline predstavlja maseni udio oleinske kiseline u masti ili ulju (g OLAC / 100 g masti ili ulja). Ispitivanje količine slobodnih masnih kiselina u uzorcima lanenog ulja određeno je standardnom metodom, koja se temelji na principu titracije ulja s 0,1 mol/L otopinom NaOH. U odvagani uzorak masti ili ulja doda se određena količina smjese etera i etanola, promućka, zatim se doda nekoliko kapi indikatora fenolftaleina i titrira s 0,1 M otopinom NaOH do promjene boje.

Udio SMK izražava se kao % oleinske kiseline prema formuli:

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

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/L);

m – masa uzorka ulja (g).

Određivanje peroksidnog broja (Pbr) po Wheeleru

Peroksidnim brojem određuju se primarni produkti oksidacije ulja, a predstavlja indikator svježine odnosno užeglosti masti ili ulja. Standardna metoda je jodometrijska metoda, temelji se na sposobnosti peroksida da oslobodi jod iz otopine kalij-jodida koji se određuje titracijom s otopinom natrij tiosulfata. Uzorku masti ili ulja dodaje se smjesa ledene octene

kiseline i kloroforma, promiješa i doda se otopina kalij-jodida (KI). Uzorak se točno jednu minutu miješa rukom zatim razrijedi s prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom nakon čega se doda otopina škroba kao indikator i odmah titrira s otopinom natrij tiosulfata. Na isti način provodi se slijepa proba samo bez ulja. Peroksidni broj predstavlja mL 0,1 M otopine $Na_2S_2O_3$ koji je potreban za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g ulja iz KI (**Slika 13**).



Slika 13. Titracija ulja s $Na_2S_2O_3$ (Izvor: autor)

Pbr se računa prema formuli:

$$Pbr\ (mmol\ O_2/\ kg) = (V_1 - V_0) * 5 / m$$

gdje je:

V_1 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL);

V_2 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL);

m – masa uzorka ulja (g).

Određivanje vlage u ulju

Količina vlage je bitan pokazatelj kvalitete sirovih i rafiniranih biljnih ulja jer pri određenim uvjetima uz prisustvo vlage u ulju može doći do hidrolitičkih promjena što ima za posljedicu

povećanje kiselosti ulja tj. porast SMK. Također može doći do zamućenja ulja čime se smanjuje i senzorska kvaliteta ulja. Princip određivanja vlage u ulju temelji se na isparavanju

udjela vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku pri točno definiranim uvjetima. U prethodno osušenu i izvaganu posudicu izvažu se uzorak. Staklena posudica s podignutim poklopcem i uzorkom se stavlja u sušionik na 103 ˚C , a nakon 2 h sušenja posudica se zatvori s poklopcem i stavlja u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Nakon hlađenja izvaže se uzorak te se ponovno s podignutim poklopcem stavlja u sušionik 1 h, hladi i važe. Dolazi do gubitka mase (izražen u %) pri zagrijavanju na 103 $\pm$2 ˚C, a postupak se provodi do konstantne mase. Vaganjem se određuje gubitak mase, a udio vlage u ulju računa se prema formuli:

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

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 netopljivih nečistoća

Netopljive nečistoće predstavljaju uglavnom mehaničke nečistoće u ulju, a mogu biti mineralne tvari ili organske npr. dijelovi uljarice. U ulju dobre kvalitete udio netopljivih nečistoća često je niži od 0,03%. Uzorak ulja se tretira odgovarajućim organskim otapalom (najčešće n-heksan ili petroleter). Dobivena otopina se filtrira kroz stakleni lijevak sa perforiranim dnom. Netopljivi talog koji ostaje na filteru se suši do konstantne mase i važe. Udio netopljivih nečistoća računa se prema formuli:

$$\% \text{ netopljivih neičistoća} = (m_2 - m_1 / m_0) * 100$$

gdje je:

m_0 – masa uzorka (g);

m_1 – masa osušenog lijevka (g);

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

3.2.2.3. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja testom održivosti na 98˚C

Jedan sat provedbe testa održivosti ili oksidacijske stabilnosti ulja na 98˚C odgovara 10-15 dana čuvanja ulja na sobnoj temperaturi. Pri sobnoj temperaturi su procesi autooksidacije relativno spori pa se koriste metode ubrzane oksidacije tj. kvarenja ulja s dodatkom i bez dodatka antioksidansa. Ubrzana oksidacija ulja se provodi u određenim vremenskim intervalima te se prati promjena vrijednosti Pbr-a ispitivanog uzorka.

Priprema uzorka:

U staklene čašice izvaže se odgovarajuča količina antioksidansa i doda se 50 g hladno prešanog lanenog ulja te se uzorci homogeniziraju staklenim štapićem. Za proces ubrzanog kvatenja pripremljeni su sljedeći uzorci:

1. Hladno prešano laneno ulje
2. Ulje + 0,2% ekstrakta kadulje
3. Ulje + 0,2% ekstrakta ružmarina
4. Ulje + 0,1% ekstrakta kadulje + 0,1% ekstrakta zelenog čaja
5. Ulje + 0,1% ekstrakta ružmarina + 0,1% ekstrakta zelenog čaja

Uzorci s dodanim antioksidansima se zagrijavaju uz konstantno miješanje na 70˚C do 80˚C (**Slika 14**). Potrebno je održati stalnu temperaturu pola sata (30 min), koja ne smije prijeći 80˚C. Nakon toga uzorci se hlade na sobnoj temperaturi i stavljaju u ventilacijski sušionik (**Slika 15** i **16**) na konstantnu temperaturu 98˚C čime započinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti sa i bez dodatka antioksidansa. Tijekom testa prati se porast Pbr-a svakih 60 minuta kroz 13 sati. Za određivanje Pbr-a potrebno je uzeti iz svake čaše po 1 g uzorka. Hladno prešanom lanenom ulju bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak) odredi se Pbr i prije početka testa ubrzanog kvarenja što predstavlja početnu vrijednost ulja kod vremena od 0 sati.



Slika 14. Zagrijavanje i miješanje uzoraka s dodanim antioksidansima na 70˚C tijekom 30 minuta (Izvor: autor)

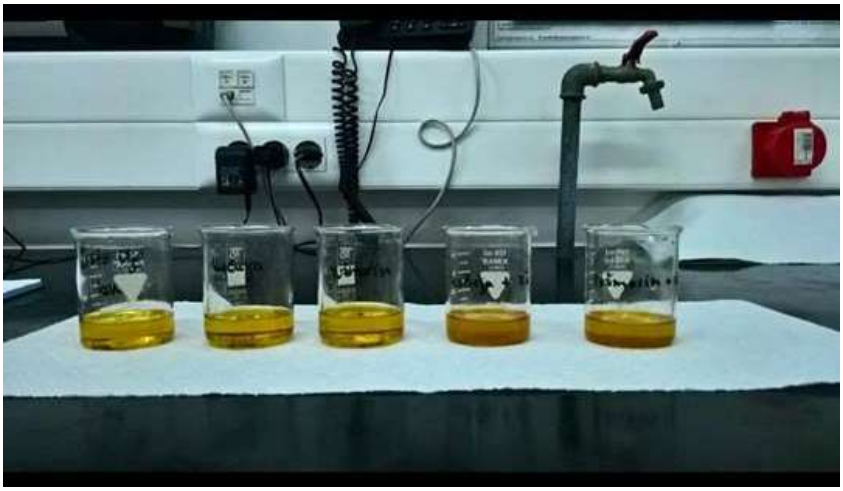


Slika 15. Pripremljeni uzorci u sušioniku za određivanje oksidacijske stabilnosti lanenog ulja (Izvor: autor)



Slika 16. Termostat (sušionik) zagrijan na 98 ˚C (Izvor: autor)

Na **Slici 17**. prikazani su uzorci ulja na kraju provedbe testa, nakon 13 sati. Uzorci sa zelenim čajem su dobili nijansu smećkasto-crvene boje. Uzorak kadulje i zelenog čaja je lagano zamućen. Uzorci sa dodatkom ružmarina lagano su poprimili miris ružmarina.



Slika 17.Uzorci ulja nakon provedbe testa

4. REZULTATI

Tablica 9. Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja lana na iskorištenje hladno prešanog ulja. Udio ulja u sjemenkama lana je 24,02%, a udio vode 5,70%.

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (7 dana taloženje i vakuum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (˚C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
N=16 mm T= 90˚C F= 27 Hz	0,5	130	90	42	376,66	21,94	8,62
N=11 mm T= 90˚C F= 27 Hz	0,5	166	140	42	325,65	16,47	8,58
N=8 mm T= 90˚C F= 27 Hz	0,5	182	150	44	328,45	15,06	8,89

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 10. Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) kod prešanja sjemenki lana na iskorištenje hladno prešanog ulja

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (7 dana taloženje i vakuum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (˚C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
N=8 mm T= 90˚C F= 32 Hz	0,5	175	142	46	339,48	15,69	8,56
N=8 mm T= 90˚C F= 22 Hz	0,5	179	146	47	334,80	14,87	8,86

Tablica 11. Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na izlazu pogače kod prešanja sjemenki lana na iskorištenje hladno prešanog ulja

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (7 dana taloženje i vakuum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (˚C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
N=8 mm T= 90 ˚C F= 27 Hz	0,5	182	150	44	328,45	15,06	8,89
N=8 mm T= 100˚C F= 27 Hz	0,5	180	145	49	344,24	15,54	8,52
N=8 mm T= 110˚C F= 27 Hz	0,5	165	130	49	343,58	17,18	7,45

Tablica 12. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja

Parametar kvalitete	Vrijednost
Pbr ($mmolO_2/kg$)	0
SMK (%)	0,34
Vlaga (%)	0,069
NN (%)	0,099

Pbr - peroksidni broj, SMK - slobodne masne kiseline, NN - netopljive nečistoće

Tablica 13. Oksidacijska stabilnost hladno prešanog lanenog ulja sa i bez dodanog antioksidansa, određena testom oksidacijske stabilnosti na 98˚C, tijekom 13 sati praćenja

Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr ($mmolO_2/kg$)						
		0. sat	1. sat	2. sat	3. sat	4. sat	5. sat	6. sat
Hladno prešano laneno ulje	-	0	0,62	1,37	1,52	1,77	2,52	3,03
+ Ekstrakt kadulje	0,2		0,49	1,22	1,26	1,47	1,51	2,47
+ Ekstrakt ružmarina	0,2		0,86	1,25	1,42	1,54	1,99	2,49
+ Ekstrakt kadulje + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1		0,58	0,96	1,26	1,52	1,72	2,52
+ Ekstrakt ružmarina + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1		0,96	1,45	1,68	2,02	1,99	2,20

Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr ($mmolO_2/kg$)						
		7. sat	8. sat	9. sat	10. sat	11. sat	12. sat	13. sat
Hladno prešano laneno ulje	-	3,38	3,70	4,17	4,72	5,37	6,31	7,25
+ Ekstrakt kadulje	0,2	2,99	3,42	3,71	4,02	4,19	4,93	5,75
+ Ekstrakt ružmarina	0,2	2,60	2,97	3,44	4,00	4,08	5,29	5,59
+ Ekstrakt kadulje + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1	3,13	3,06	3,56	4,25	4,85	5,15	6,62
+ Ekstrakt ružmarina + Ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1	2,52	2,97	3,47	3,66	5,00	5,37	6,93

5. RASPRAVA

Analitički je određen udio ulja u sjemenkama lana 24,02% i udio vode 5,70%. Količina sirovine za prešanje kod izvođenja pojedinog pokusa iznosila je 0,5 kg sjemenki lana.

U **Tablicama 9-11** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog lanenog ulja.

Utjecaj nastavka na glavi preše, koji definira promjer izlaza pogače, na iskorištenje ulja prikazan je u **Tablici 9**. Korišteni su nastavci promjera 16 mm, 11 mm i 8 mm. Temperatura glave preše je 90 ˚C, a frekvencija 27 Hz. Tijekom prešanja najveći volumen sirovog ulja dobiven je kod nastavka promjera 8 mm i iznosi 182 mL, jer se ovdje stvara najveći procesni tlak. Najmanji volumen sirovog ulja dobiven je primjenom nastavka od 16 mm i iznosi 130 mL. Nakon 7 dana taloženja sirovog ulja i vakuum filtracije također najveći volumen finalnog hladno prešanog ulja je kod promjera nastavka 8 mm, iznosi 150 mL. Temperatura sirovog ulja na izlazu je u granicama Pravilnika o jestivim uljima i mastima NN 41/12. Udio ulja zaostalog u pogači najmanji je kod primjene nastavka 8 mm i iznosi 15,06 %. Razlog tomu je visoki tlak koji se stvara na izlazu preše, pa je volumen ulja koji izađe veći. Najviše ulja zaostalog u pogači je kod nastavka 16 mm, (21,94 %), što je i očekivano jer je manji procesni tlak tijekom prešanja. Vidljivo je da promjer nastavka za izlaz pogače ima direktan utjecaj na volumen dobivenog ulja, odnosno stupanj djelovanja preše. Što je promjer manji, to je veće iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenki lana.

U **Tablici 10**. prikazan je utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje lanenog ulja. Frekvencije koje su korištene tijekom prešanja su 32 Hz i 22 Hz. Temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače iznosila je 90 ˚C, a nastavak na glavi preše koji definira promjer izlaza pogače iznosi 8 mm. Prešanjem lana pri 22 Hz dobivena je veća količina sirovog ulja (179 mL) u odnosu na primjenu više frekvencije od 32 Hz (175 mL). Vidljiv je direktan utjecaj brzine pužnice na količinu dobivenog sirovog ulja, odnosno što je pužnica sporija kod ispitivanih brzina, to je veća količina dobivenog sirovog ulja. Nakon sedam dana taloženja sirovog ulja i vakuum filtracije jasno je zapažen utjecaj brzine pužnice na količinu dobivenog hladno prešanog ulja lana, jer je više ulja dobiveno pri 22 Hz i to 146 mL, a manje pri 32 Hz. Temperatura sirovog ulja odgovara Pravilniku o jestivim uljima i mastima NN 41/12 za hladno prešana ulja jer nije prelazila 50 ˚C, točnije iznosila je 46 ˚C pri većoj frekvenciji i 47˚C pri manjoj frekvenciji. Udio ulja zaostalog u pogači manji je pri 22 Hz i iznosi 14,87%, a veći je pri 32 Hz i iznosi 15,69%. Vidljiv je direktan utjecaj brzine pužnice na količinu ulja zaostalog u pogači. Što je brzina pužnice (frekvencija elektromotora) niža, to je niža i količina zaostalog ulja u pogači, a time i veće iskorištenje ulja prešanjem sjemenki lana.

Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje lanenog ulja prikazan je u **Tablici 11**. Ispitivane temperature glave preše su 90 ˚C ,100 ˚C i 110 ˚C. Nastavak na glavi preše koji je korišten pri ovim ispitivanjima je 8 mm, a frekventni regulator je podešen na 27 Hz i osigurava konstantnu brzinu pužnice. Prešanjem lana pri temperaturi glave preše kod 90 ˚C dobiveno je 182 mL sirovog ulja, kod 100 ˚C dobiveno je 180 mL sirovog ulja, a pri 110 ˚C 165 mL. Vidljivo je da je veći volumen sirovog ulja dobiven pri 100 ˚C, a pri većoj temperaturi se volumen snižava. Nakon taloženja proizvedenog sirovog ulja tijekom 7 dana i vakuum filtracije, volumen finalnog hladno prešanog ulja je ostao veći kod 90 ˚C i iznosi 150 mL. Temperatura grijača glave preše ima direktan utjecaj na količinu dobivenog lanenog ulja. Udio ulja zaostalog u pogači manji je pri 90 ˚C i iznosi 15,06%, a veći kod 100 ˚C gdje je 15,54% te kod 110 ˚C iznosi 17,18%. Ovdje se vidi da što je temperatura niža, manje ulja zaostane u pogači.

Početne karakteristike dobivenog hladno prešanog lanenog ulja prikazane su u **Tablici 12**. Dobivene vrijednosti za određene parametre kvalitete sirovine i proizvedenog lanenog ulja ukazuju na to da je sirovina dobre kvalitete, a proizvedeno laneno ulje ima osnovne parametre kvalitete koji odgovaraju Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).

U **Tablici 13**. prikazana je oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja, bez i s dodatkom prirodnih antioksidanasa, određena testom održivosti na 98˚C tijekom 13 sati i praćenjem Pbr-a svakih sat vremena. Iz rezultata je vidljivo da je tijekom 13 sati testa došlo do određenog porasta Pbr-a ovisno o dodanom antioksidansu.

Hladno prešano laneno ulje bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak), pokazuje dobru otpornost prema oksidacijskom kvarenju (nakon 13 sati testa Pbr je 7,25 mmolO_2/kg). Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa željela se povećati stabilnost lanenog ulja na duži vremenski period. Primjenom ekstrakta kadulje udjela 0,2%, nakon sat vremena testa dobivena je vrijednost Pbr-a 0,49 mmolO_2/kg. To pokazuje da ovaj ekstrakt ima antioksidacijski učinak na laneno ulje jer je postignuta niža vrijednost Pbr-a u odnosu na čisto ulje bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak, Pbr je 0,62 mmolO_2/kg). Dodatkom ekstrakta ružmarina udjela 0,2% nakon jednog sata testa, postignuta je vrijednost Pbr-a od 0,86 mmolO_2/kg što pokazuje da je veća efikasnost zaštite ulja primjenom ekstrakta kadulje s istim udjelom. Pbr kontrolnog uzorka ulja (0,62 mmolO_2/kg) ima nižu vrijednost u odnosu na dodatak ekstrakta ružmarina (Pbr je 0,86 mmolO_2/kg) i mješavine ekstrakta ružmarina i zelenog čaja (Pbr je 0,96 mmolO_2/kg) nakon jednog sata određivanja. Dodatkom ekstrakta kadulje udjela 0,2%, došlo je do zaštite ulja od oksidacije nakon 13 sati testa, Pbr je 5,75 mmolO_2/kg. Najbolju zaštitu od oksidacijskog kvarenja ima dodatak 0,2% ekstrakta ružmarina, gdje je Pbr 5,59 mmolO_2/kg nakon završetka testa. Pbr mješavine ekstrakta kadulje i ekstrakta zelenog

čaja nakon 13. sata testa iznosi 6,62 mmolO_2/kg, a mješavina ekstrakta ružmarina i zelenog čaja 6,93 mmolO_2/kg.

Senzorska svojstva lanenog ulja su obavljena nakon 13. sata testa održivosti:

Uzorci s dodatkom 0,1% zelenog čaja su dobili nijansu smećkasto-crvene boje. Uzorak ulja s mješavinom ekstrakta kadulje i zelenog čaja lagano je zamućen. Uzorci s dodatkom ružmarina su lagano poprimili miris ružmarina.

6. ZAKLJUČCI

ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata istraživanja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Veličina otvora glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje tijekom hladnog prešanja sjemenki lana.
2. Primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 8 mm proizveden je veći volumen sirovog i hladno prešanog lanenog ulja u odnosu na nastavke 11 mm i 16 mm uz konstantne uvjete temperature glave preše i frekvencije elektromotora.
3. Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) utječe na količinu proizvedenog lanenog ulja. Primjenom niže frekvencije elektromotora (22 Hz), proizvedeno je više sirovog ulja i hladno prešanog lanenog ulja u odnosu na 32 Hz.
4. Temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje hladno prešanog lanenog ulja. Primjenom temperature 90 ˚C proizvedena je veća količina ulja u odnosu na 100 ˚C i 110 ˚C.
5. Proizvedeno hladno prešano laneno ulje ima dobru kvalitetu, osnovni parametri kvalitete ulja su u skladu s propisanim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).
6. Dodatkom ispitivanih prirodnih antioksidanasa u hladno prešano laneno ulje došlo je do porasta stabilnosti ulja.
7. Ekstrakt ružmarina udjela 0,2% najbolje je povećao stabilnost ulja tj. otpornost prema oksidacijskom kvarenju.
8. Dodatkom ekstrakta zelenog čaja u kombinaciji sa ekstraktom ružmarina ili u kombinaciji sa ekstraktom kadulje nije se povećala antioksidacijska stabilnost pa time niti zaštita lanenog ulja od oksidacijskog kvarenja.

7. LITERATURA

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

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

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

Curaković, M., Lazić, V., Gvozdanović, J.: *Osnovne karakteristike ambalažnih materijala zapakovanje ulja*, Zbornik radova, Budva, 1996.

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

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 kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2000.

Ergović Ravančić, M., *Tehnologija ulja i masti – priručnik za vježbe*, Veleučilište u Požegi, Požega, 2017.

Hrvatski zavod za norme: Upravljanje okolišom, HRN EN ISO 659: 2009.

Karleskid, A.: *Oils and fats Manual*, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

Karlović, D., Andrić, N.: *Kontrola kvalitete semena uljarica*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd, 1996.

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

Laubli, MW., Bruttal, PA.: *Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils*: *Comparison between the Active Oxygen Method* (AOCS cd 12-57) and the Rancimat Method, Journal of the American Oil Chemist Society 63, 792-793, 1986.

Miller Jeffrey, H*.: Experiments in molecular genet-ics*, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, p.431-432, 1972.

Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12*

Moslavac, T.: *Tehnologija ulja i masti*, nastavni materijali, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2013.

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

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

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

Rac, M.: *Ulja i masti*, Privredni pregled, Beograd, 1964.

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

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

Stanković, V., Petrović, R.: *Biološka i produktivna svojstva perspektivnih linija konzumnog i uljanog lana*, 39. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 279.282, Budva, 1998.

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

Šimetić, S.: *Lan u proizvodnji i upotrebi*, Zavod za sjeme i rasadničarstvo, Osijek, 217-220, 2008.

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

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

Valasco, L., Goffman, F.D.: *Tocopherol and fatty acid patterns in the genus Linum Plant*, Syst. Evol. 221: 77-88, 2000.

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

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

Web 1: Agroklub, Sortna lista, Uljarice - predivo bilje, Lan https://www.agroklub.com/sortna-lista/uljarice-predivo-bilje/lan-85/ , [21.06.2018.]

Web 2: *Linum usitatisimmum*, https://en.wikipedia.org/wiki/Flax [21.06.2018.]

Wiley, J. & Sons: *Baileys industrial oil & fat products*, Edited by Y. H. Hui, Volume 2, *Edible oilsand fat products: Oils and oil seeds*, Fifth Edition, Inc., New York, 1996.

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