

# Proizvodnja i stabilizacija lješnjakovog ulja s prirodnim i sintetskim antioksidansima

---

**Petrić, Sofija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:109:932963>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-12**



image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

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



image not found or type unknown

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Sofija Petrić

**PROIZVODNJA I STABILIZACIJA LJEŠNJAKOVOG ULJA S PRIRODNIM I  
SINTETSKIM ANTIOKSIDANSIMA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, travanj, 2019.

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

**Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo**

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija  
**Nastavni predmet:** Tehnologija ulja i masti  
**Tema rada** je prihvaćena na XI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./18. održanoj 28. rujna 2018.  
**Mentor:** prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*  
**Pomoć pri izradi:** *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

**PROIZVODNJA I STABILIZACIJA LJEŠNJAKOVOG ULJA S PRIRODNIM I SINTETSKIM ANTIOKSIDANSIMA**

*Sofija Petrić, 433-DI*

**Sažetak:** Lješnjakovo ulje je zlatno-žute boje sa visokim udjelom oleinske kiseline te se svrstava u ulja oleinskog tipa. Cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje lješnjakovog ulja. Ispitan je utjecaj temperature zagrijavanja glave preše, frekvencije elektromotora i veličine otvora za izlaz pogače na iskorištenje ulja. Rezultati istraživanja pokazali su da je najbolje iskorištenje ulja postignuto primjenom sljedećih procesnih parametara: otvor otvora preše 8 mm, frekvencija elektromotora 20 Hz te temperatura 105 °C. Hladno prešanom ulju ispitan je utjecaj dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost primjenom testa održivosti na 98 °C. Korišteni su prirodni antioksidansi ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje,  $\alpha$ -tokoferol te sintetski antioksidans oktil galat. Najbolje antioksidacijsko djelovanje imao je ekstrakt ružmarina, a neznatno manje antioksidacijsko djelovanje pokazao je i sintetski antioksidans oktil galat.

**Ključne riječi:** lješnjak, hladno prešanje, lješnjakovo ulje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

**Rad sadrži:** 51 stranica  
13 slika  
11 tablica  
0 priloga  
27 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

1. prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i>	predsjednik
2. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i>	član-mentor
3. doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i>	član
4. izv. prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i>	zamjena člana

**Datum obrane:** 29. travanj 2019.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

**University** Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
**Faculty of Food Technology Osijek**  
**Department of Food Technologies**  
**Subdepartment of Food Engineering**  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

### Graduate program Food Engineering

**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. XI held on September 28, 2018.  
**Mentor:** *Tihomir Moslavac*, PhD, full prof.  
**Technical assistance:** *Daniela Paulik*, technical associate

### PRODUCTION AND STABILIZATION OF HAZELNUT OIL WITH NATURAL AND SYNTHETIC ANTIOXIDANTS

*Sofija Petrić*, 433-DI

**Summary:** Hazelnut oil has yellow colour with shades of gold colour. This oil is enriched with oleic acid and because of that this oil is part of the oleic type of oil. The aim of this research was to analyze the effect of processing parameters on the amount of produced hazelnut oil during the process of pressing. The influence of temperature head presses, frequency and nozzle size on oil yield and quality was examined. The results showed that the most amount of oil is produced using following parameters: nozzle diameter 8 mm, electromotor frequency 20 Hz, temperature 105°C. The oxidative stability was monitored using the test of sustainability on 98°C. Natural antioxidants such as rosemary extract, sage extract,  $\alpha$ -tocopherol and synthetic antioxidant octyl gallate were used. The best antioxidant effect had a rosemary extract, and a slightly less antioxidant effect was also obtained by synthetic antioxidant octyl-gallate.

**Key words:** hazelnut, coldpressing, hazelnut oil, oxidative stability, antioxidants

**Thesis contains:** 51 pages  
13 figures  
11 tables  
0 supplements  
27 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, full prof.      | chair person |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, full prof.     | supervisor   |
| 3. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assistant prof. | member       |
| 4. <i>Stela Jokić</i> , PhD, associate prof.     | stand-in     |

**Defense date:** April 29, 2019.

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

*Veliko hvala prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na pomoći, stručnim savjetima, uloženom trudu i vremenu prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Također, zahvaljujem se tehničarki Danieli Paulik na velikoj pomoći, strpljenju i prenesenom znanju prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.*

*Hvala i svim mojim prijateljima koji su vjerovali u mene, pružali nesebičnu podršku i uljepšali studentske dane.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, bratu i Alenu koji su pratili svaki moj korak i vjerovali u mene. Hvala vam za svu ljubav i podršku, vi ste moj "vjetar u leđa".*

## SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	3
2.1.	MASTI I ULJA .....	4
2.1.1.	Trigliceridi .....	6
2.1.2.	Masne kiseline .....	7
2.1.3.	Negliceridni sastojci .....	12
2.2.	SIROVINA ZA PROIZVODNJU ULJA .....	12
2.3.	LJEŠNJAK .....	12
2.3.1.	Lješnjakovo ulje .....	13
2.4.	PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA .....	14
2.4.1.	Čišćenje sjemenki uljarica .....	15
2.4.2.	Sušenje sjemenki uljarica .....	15
2.4.3.	Ljuštenje sjemenki uljarica .....	16
2.4.4.	Mljevenje sjemenki uljarica .....	16
2.4.5.	Prešanje.....	16
2.4.6.	Sedimentacija i filtracija .....	17
2.5.	OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA .....	18
2.5.1.	Metode za određivanje oksidacijske stabilnosti .....	18
2.5.2.	Antioksidansi .....	19
2.5.3.	Sinergisti .....	20
2.6.	METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA .....	21
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1.	ZADATAK .....	24
3.2.	MATERIJALI I METODE .....	24
3.2.1.	Materijali .....	24
3.2.2.	Metode rada .....	26
3.2.2.1.	Određivanje parametara kvalitete jezgre lješnjaka .....	26
3.2.2.2.	Proizvodnja ulja primjenom pužne preše .....	27
3.2.2.3.	Određivanje parametara kvalitete ulja .....	29
3.2.2.4.	Ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja .....	32
4.	REZULTATI .....	35
4.1.	UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA ULJA .....	36
4.2.	PARAMETRI KVALITETE HLADNO PREŠANOG LJEŠNJAKOVOG ULJA .....	38
4.3.	TEST ODRŽIVOSTI NA 98 °C .....	39
5.	RASPRAVA .....	42
6.	ZAKLJUČCI .....	47
7.	LITERATURA .....	49

## Popis oznaka, kratica i simbola

O <sub>2</sub>	molekula kisika
NMK	nezasićene masne kiseline
ZMK	zasićene masne kiseline
Pbr	peroksidni broj
-OH	hidroksilna skupina
OOO	triglicerid
OOL	triglicerid
POO	triglicerid
SOO	triglicerid
OLL	triglicerid
IP	indukcijski period
OPG	obiteljsko poljoprivredno gospodarstvo
BHA	butilhidroksianisol
BHT	butilhidroksitoluen
PG	propil galat
OG	oktil galat
M	molarna masa
NN	netopljive nečistoće
SMK	slobodne masne kiseline

## **1. UVOD**



U današnje vrijeme sve više raste svijest ljudi o konzumaciji zdrave hrane. U skupinu proizvoda koji imaju pozitivan učinak na ljudsko zdravlje pripadaju i visokokvalitetna hladno prešana ulja. Ulje lješnjaka bogato je nezasićenim masnim kiselinama, također sadrži tiamin, vitamin E te vitamin B6 (Tech i Birch, 2013.). Sadrži velike količine mono i polinezasićenih masnih kiselina koje djeluju na snižavanje ukupnog i LDL kolesterola (Abramović i Abram, 2005.).

Hladno prešanje je postupak proizvodnje jestivih ulja primjenom fizikalnih metoda. Primjenjuje se mehanička sila tijekom koje dolazi do izdvajanja ulja iz sjemena uljarice (Moslavac, 2013.). Nakon prešanja odvija se sedimentacija i filtracija sirovog ulja te se kao finalni proizvod dobije hladno prešano ulje.

Kako ne bi došlo do oksidacijskog kvarenja, koji u konačnici dovodi do razvoja nepoželjnog okusa i mirisa, ulje je potrebno pravilno skladištiti. Oksidacijska stabilnost ulja je vrijeme tijekom kojeg se ulje može čuvati od procesa autooksidacije. Danas se koriste metode koje rade na principu ubrzavanja procesa oksidacije ulja primjenom jednog ili više čimbenika koji ubrzavaju taj proces. Metode koje se koriste su SchaalOven test, test održivosti na 98 °C, AOM test, Rancimat test, metoda apsorpcije O<sub>2</sub> te test na bazi fluorescentnog svjetla (Dimić, 2000.).

Tvari koje se dodaju u malim količinama u svrhu usporavanja procesa autooksidacije ulja i masti zovu se antioksidansi. Postoje dvije vrste, prirodni i sintetski. Njihovo djelovanje ovisi o koncentraciji, vrsti i uvjetima čuvanja ulja. Također se koriste tvari koje nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali produžuju djelovanje antioksidanasa, zovu se sinergisti.

Zadatak ovog rada bio je proizvesti hladno prešano ulje iz jezgre lješnjaka pomoću kontinuirane pužne preše i odrediti utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja. Primjenom testa održivosti na 98 °C proizvedenom ulju je ispitana oksidacijska stabilnost sa i bez dodatka antioksidanasa. Od antioksidanasa korišteni su: ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje,  $\alpha$ -tokoferol, oktil galat.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. MASTI I ULJA

Masti i ulja su organski spojevi biljnog i životinjskog podrijetla, netopljivi su u vodi, ali izuzetno topljivi u organskim otapalima poput alkohola, etera, heksana, kloroforma i sl. (Sikorski, 2003.). Iako su sličnog kemijskog sastava, ulja i masti razlikuju se po fizikalnim svojstvima. Ulja su na sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju jer u svom sastavu imaju veći udio nezasićenih masnih kiselina (NMK), dok animalne masti sadrže više zasićenih masnih kiselina (ZMK) te se pri sobnoj temperaturi nalaze u krutom agregatnom stanju (Grün, 2004.).

Masti i ulja pripadaju skupini lipida, građeni su od trovalentnog alkohola glicerola, masnih kiselina i negliceridnih sastojaka (Moslavac, 2013.).

Podjela lipida prema podrijetlu:

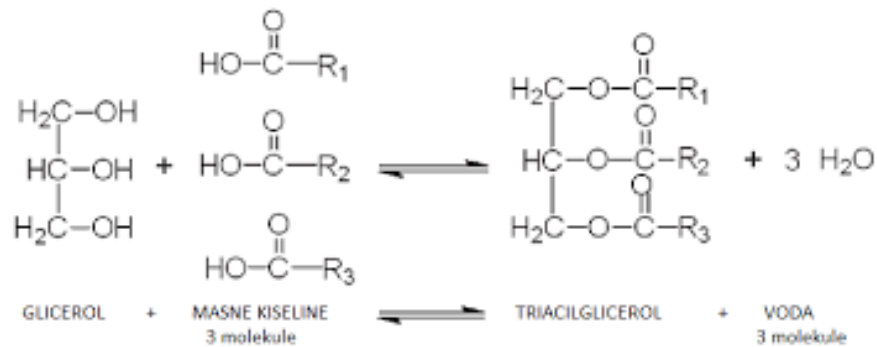
- a) biljni,
- b) životinjski.

Podjela lipida prema sastavu biljnih ulja i njihovoj strukturi:

- a) jednostavni lipidi,
- b) složeni lipidi,
- c) derivati lipida.

### Jednostavni lipidi

U jednostavne lipide ubrajamo masti i voskove. Masti su po kemijskom sastavu triacilgliceroli nastali iz jedne molekule alkohola glicerola i tri molekule masnih kiselina. Na **Slici 1** prikazana je reakcija nastajanja triacilglicerola. Voskovi su esteri viših masnih kiselina i viših masnih alkohola (Hoffman, 1989.).



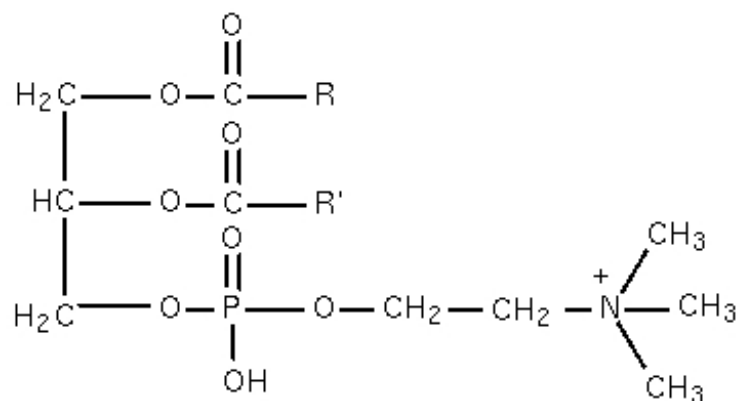
Slika 1 Nastajanje triacilglicerola

Masne kiseline koje ulaze u sastav prirodnih masti i ulja obično su nerazgranate s parnim brojem C atoma i jednom karboksilnom skupinom (-COOH). Razlikuju se po broju C atoma u molekuli, broju i položaju dvostrukih veza te nezasićenosti C atoma (Moslavac, 2013.).

### Složeni lipidi i derivati lipida

Složeni lipidi nazvani su iz razloga što njihovom hidrolizom mogu nastati više od dva produkta (Hoffmann, 1989.).

Složeni lipidi uključuju fosfolipide, glikolipide, aminolipide te sulfolipide. Najzastupljeniji su fosfolipidi. Građeni su od molekule glicerola na koje se vežu dvije masne kiseline na prve dvije hidroksilne skupine i fosfat na trećoj skupini. Na fosfat je vezana neka organska skupina, tj. amino-alkohol ili šećerna komponenta. Na **Slici 2** prikazana je struktura fosfolipida.



Slika 2 Struktura fosfolipida (lecitin)

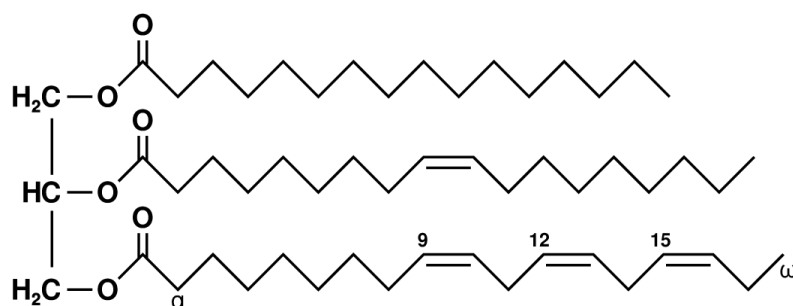
U derivate lipida ubrajamo masne kiseline, vitamin E, vitamin D, alkohole (sterole), ugljikovodike (karoteni). Negliceridni sastojci u prirodnim uljima mogu biti poželjni i nepoželjni. Poželjni poboljšavaju kvalitetu ulja (vitamini, tokoferoli, karotenoidi), dok nepoželjni poput voskova, fosfolipida (fosfatidi), tragovi metala, narušavaju kvalitetu ulja te ih je potrebno ukloniti tijekom procesa rafinacije.

### 2.1.1. Trigliceridi

Glicerol je široko rasprostranjen šećerni alkohol, kristalno bistra, prozirna i viskozna tekućina. Topljiv je u vodi i alkoholu. Zbog hidrofilnostiglicerola i lipofilnosti masnih kiselina, monogliceridi i digliceridi posjeduju emulgatorska svojstva (Wang i sur., 2001.; Kirk i Othmer, 1967.; Rac, 1964.).

U svom sastavu, glicerol, ima tri hidroksilne (-OH) skupine. **Slika 3** prikazuje strukturnu formulu triglicerida. Ako su na glicerol u mastima i uljima vezane tri iste masne kiseline govorimo o jednostavnim trigliceridima, a ako su vezane tri različite masne kiseline riječ je o mješovitim trigliceridima. Kada je riječ o prirodnim mastima i uljima, to su smjese estera glicerola u čijem su sastavu zastupljene jedna ili dvije masne kiseline (Pine, 1994.).

Fizikalna svojstva biljnih ulja i masti ovise od sastava triglicerida, a naročito o udjelu zasićenih triglicerida npr. tristearin, tripalmitin (Rac, 1964.).



**Slika 3** Strukturna formula triglicerida

### 2.1.2. Masne kiseline

Masne kiseline su uglavnom nerazgranate molekule koje mogu sadržavati 14-22 ugljikova atoma (Pine, 1994.). U molekuli triglicerida čine reaktivni dio molekule. Opća formula je R-COOH pri čemu R predstavlja ugljikovodikov lanac, a COOH karboksilnu skupinu. Masne kiseline dijele se u nekoliko skupina, ovisno o broju ugljikovih atoma u molekuli, zasićenosti ili nezasićenosti te položaju i broju dvostrukih veza.

Podjela prema broju ugljikovih atoma:

- a) kratko-lančane (do 8 ugljikovih atoma);
- b) srednje-lančane (od 8 do 12 ugljikovih atoma);
- c) dugo-lančane (preko 12 ugljikovih atoma) (Swern, 1972.).

Što je lanac masne kiseline kraći, snižava se njezino talište, odnosno masnoća je više u tekućem obliku. Prema stupnju nezasićenosti, masne kiseline mogu biti zasićene i nezasićene.

#### Zasićene masne kiseline

Zasićene masne kiseline (ZMK) u svom sastavu ne sadrže dvostruke veze. Imaju oblik ravnog štapića te se iz tog razloga mogu gusto slagati. Kao rezultat gustog slaganja zasićene masne kiseline su pri sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju. U prirodnim uljima i mastima najčešće su zastupljene ZMK sa 4-22 ugljikova atoma, dok su one sa većim brojem ugljikovih atoma (24-26) prisutne u voskovima. U biljnim uljima i mastima ističu se laurinska, palmitinska, stearinska i miristinska. One sa neparnim brojem ugljikovih atoma prisutne su u tragovima (Sadadinović, 2008.). Opća formula zasićenih masnih kiselina:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

U **Tablici 1** navedene su važnije zasićene masne kiseline.

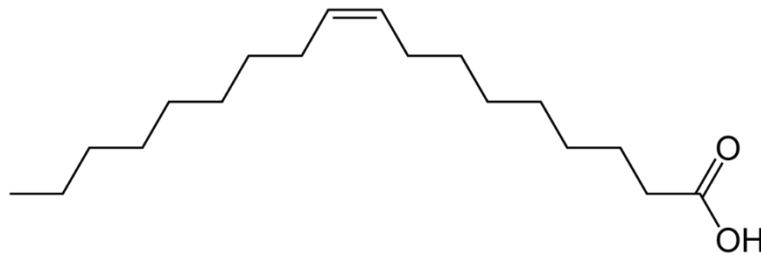
**Tablica 1** Važnije zasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Broj C atoma	Formula	Mol.težina	Talište °C	Nalazište
Maslačna (n-butanska)	4	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	88,10	-7,9	maslac
Kaprnska (n-heksanska)	6	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$	116,15	-3,4	maslac, masti kokosa, babasu, palme i sl.
Kaprilna (n-oktanska)	8	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$	144,21	16,7	maslac, masti kokosa, palmi i sjemenja uljarica
Kaprinska (n-dekanska)	10	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$	172,26	31,6	maslac, masti kokosa i kitova
Laurinska (n-dodekanska)	12	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$	200,31	44,2	sjemenske masti iz porodica lovora i palme, mliječne masti
Miristinska (n-tetradekanska)	14	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$	228,36	53,9	većina životinjskih i biljnih masti
Palmitinska (n-heksadekanska)	16	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOH}$	256,42	61,3	praktički sve životinjske i biljne masti
Stearinska (n-oktadekanska)	18	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$	284,47	69,9	svagdje gdje je prisutna palmitinska kiselina
Arahinska (n-eikosanska)	20	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{COOH}$	312,52	75,3	arašidovo i riblja ulja
Behenska (n-dokosanska)	22	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{COOH}$	340,57	79,9	arašidovo, repičino, gorušičino ulje
Lignocerinska (n-tetrakonsanska)	24	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{22} \cdot \text{COOH}$	368,62	84,2	arašidovo ulje, u malim količinama u životinjskim mastima

### Nezasićene masne kiseline

Ako se nalazi jedna ili više dvostrukih (C=C) veza tada masna kiselina pripada nezasićenim masnim kiselinama. S obzirom na to koliko dvostrukih veza imaju u lancu dijele se na mononezasićene koje imaju jednu dvostruku vezu te polinezasićene koje imaju više dvostrukih veza (dinezasićene, trinezasićene, tetrannezasićene itd.) (Hoffmann, 1989.).

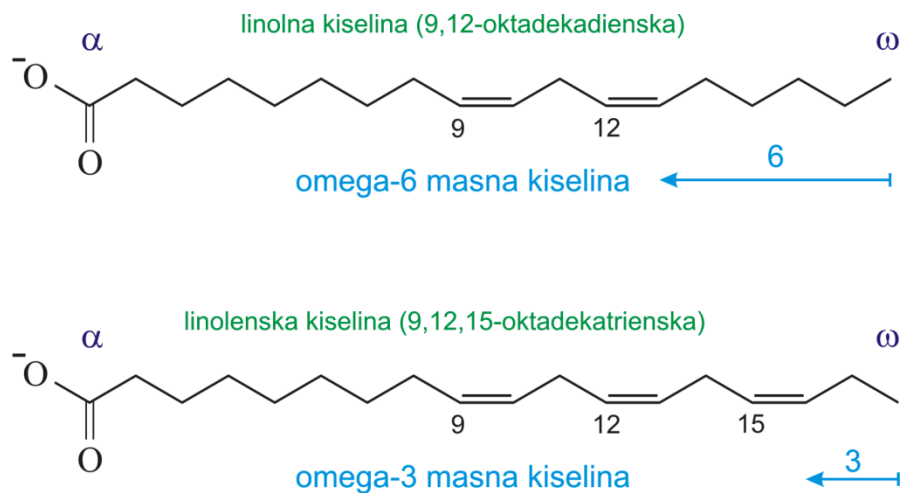
Zbog prisustva jedne dvostruke veze, mononezasićene masne kiseline imaju niže talište u odnosu na zasićene masne kiseline sa jednakim brojem ugljikovih atoma. Iz tog razloga su gliceridimononezasićenih masnih kiselina u tekućem agregatnom stanju (Rac, 1964.). Najpoznatija mononezasićena masna kiselina je oleinska prikazana na **Slici 4**.



**Slika 4** Strukturna formula oleinske kiseline

Do povećanja reaktivnosti nezasićenih masnih kiselina dolazi uslijed porasta broja dvostrukih veza. Polinezasićene masne kiseline značajnije su u ljudskoj prehrani te ishrani stoke (Rac, 1964., Sadadinović, 2008.). Od polinezasićenih masnih kiselina ističu se linolna i linolenska prikazane na **Slici 5**.





**Slika 5** Strukturna formula linolne i linolenske masne kiseline

Nezasićene masne kiseline se mogu pojaviti u dva geometrijska izomerna oblika, cis i trans. Kod cis konfiguracije atomi vodika se nalaze na istoj strani dvostruke veze, dok su kod trans konfiguracije atomi vodika smješteni na suprotnim stranama dvostruke veze.

Prirodne nezasićene masne kiseline nalaze se u cis obliku, dok trans oblik nezasićene masne kiseline nastaje tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije biljnih ulja (O'Brien, 2004.).

Određivanje udjela trans masnih kiselina bitno je jer se pomoću njih može utvrditi kvaliteta same masti, također su bitne u procesu hidrogenacije. Tijekom hidrogenacije se na mjestima dvostrukih veza adiraju vodikovi atomi te cis prelazi u trans oblik koji je štetan za ljudski organizam.

Nezasićene masne kiseline mogu sadržavati izolirane ili konjugirane dvostruke veze. Konjugirane nastaju tijekom procesa hidrogenacije, rafinacije ili zagrijavanja ulja te se kod njih dvostruka veza nalazi u susjednom položaju. Takve veze su rijetko prisutne u prirodnim mastima i uljima. Izolirane dvostruke veze su međusobno odijeljene sa jednom ili više metilenskih skupina (Sadadinović, 2008.).

U **Tablicama 2 i 3** navedene su značajnije mononezasićene i polinezasićene masne kiseline.

**Tablica 2** Važnije mononezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Formula	Nalazište
Oleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	sva ulja i masti
Palmitoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	prirodne masti
Vakceinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	maslac i loj
Gadoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ulje repice, gorušice i riblja ulja
Petroselinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	ulje peršina
Eruka kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	ulje krstašica (repica, gorušica)

**Tablica 3** Važnije polinezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013.)

Naziv	Formula	Nalazište
Linolna kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	sva ulja i masti (0,5-81 %), veći broj jestivih biljnih ulja (40-60%)
Linolenska kiselina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ulja visokog jodnog broja (>150), tzv. sušiva ulja
Klupanodonska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Riblja ulja

### 2.1.3. Negliceridni sastojci

U ovu skupinu spojeva pripadaju: karotenoidi, tokoferoli, steroli, liposolubilni vitamini, fosfolipidi, voskovi, pigmenti, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi, ketoni te tragovi metala. Pojavljuju se u malim koncentracijama oko 1-2%. Liposolubilni vitamini i karoteni su vrlo poželjni u sastavu masti i ulja. S druge strane, tragovi metala i voskovi su vrlo nepoželjni jer umanjuju kvalitetu ulja.

## 2.2. SIROVINA ZA PROIZVODNJU ULJA

Preko 60% masti i ulja se proizvodi iz biljnih sirovina. Uljarice su biljke koje u sebi sadrže ulje u plodu ili sjemenu. Ulje u biljci služi kao rezervna tvar. Svaka uljarica ima svoja specifična svojstva koja ovise o području i uvjetima uzgoja.

Za proizvodnju ulja se koriste različiti dijelovi biljke:

- a) plod (maslina, palma);
- b) dijelovi ploda (kopra);
- c) sjemenke sa ljuskom ploda (mahuna soje, arašida i sl.);
- d) sjeme na samoj jezgri (suncokret, sjeme bundeve);
- e) klice (kukuruz, pšenica i dr.) (Rac, 1964.; Sadadinović, 2009.).

## 2.3. LJEŠNJAK

Drvo lješnjaka (*Corylus avellana* L.) pripada porodici *Betulaceae*, daje plodove s visokim udjelom ulja. Ljuska se uklanja strojno te se može koristiti kao gorivo, za proizvodnju furfurala, drvenog ugljena ili za bojenje vina. Plod se bere ručno te je vrlo cijenjen izvor makro- i mikronutrijenata, proteina, vitamina, minerala itd. Za popularnost lješnjaka najviše je zaslužan njegov slatkast okus kao i visoke nutritivne vrijednosti. Lješnjak je bogat mononezasićenim i polinezasićenim masnim kiselinama, koje čine velik udio u njegovim

ukupnim masnoćama (Miljković, 1991.). Proizvodi od lješnjaka su visoke oksidacijske stabilnosti jer je lješnjak dobar izvor  $\alpha$ -tokoferola koji ima antioksidacijsko djelovanje.

Dobar izvor dijetalnih vlakana, proteina te minerala (mangan, bakar, magnezij, željezo). Od proteina u lješnjaku zastupljeni su konilin i glutein te u manjoj mjeri albumin i prolamin. Udio ulja je 65%, ugljikohidrata 14%, od čega su 4 do 10% šećeri. Osnovni kemijski sastav lješnjaka prikazan je u **Tablici 4**.

**Tablica 4** Osnovni kemijski sastav lješnjaka (Jokić i sur., 2016.)

Komponenta	Udio (%)
ulje	65
proteini	14
ugljikohidrati	16

### 2.3.1. Lješnjakovo ulje

Od plodova lješnjaka može se dobiti visokokvalitetno lješnjakovo ulje, koje se koristi u prehrani, ali i u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Lješnjakovo ulje je zlatnožute boje, ugodne arome i "slatkastog" okusa.

Zemlje u kojima prevladava visoko razvijena proizvodnja lješnjaka ovo ulje koriste kao rafinirano lješnjakovo ulje, dok zemlje koje uvoze lješnjakovo ulje koriste ga kao nerafinirano začinsko ulje (Dimić, 2005.).

Treba naglasiti da se u lješnjakovom ulju ponajviše radi o nezasićenim masnim kiselinama, tj. linolenskoj (omega-3 masna kiselina, snižava kolesterol) i oleinskoj (omega-9 masna kiselina). Upravo je oleinska kiselina ona koja prevladava u većem udjelu te se lješnjakovo ulje svrstava u ulja oleinskog tipa (**Tablica 5**).

Lješnjakovo ulje sadrži pet izomernih oblika triglicerida:

- a) OOO (73,31 %);
- b) OOL (12,26 %);
- c) POO (9,54 %);

d) SOO (3,79 %);

e) OLL (1,85 %) (Alasalvar i sur., 2006., 2010.).

**Tablica 5** Sastav masnih kiselina u lješnjakovom ulju (Dimić, 2005.)

Masna kiselina	Wetherilt i Pala, u tisku	Karleskind, 1996.	Propisi tehničke komisije, 1988.	Zlatanov i Antova, 1998.	Alasalvar i sur., 2006.
Palmitinska C16:0	5,9 - 7,4	5 - 9	4,5 - 7,5	8,6	5,00 - 6,62
Stearinska C18:0	2,1 - 3,6	1 - 4	1,8 - 3,2	1,8	2,08 - 3,31
Oleinska C18:1	72,3 - 80	66 - 83	77 - 84	83,2	77,77 - 86,91
Linolna C18:2	9,8 - 17,7	8 - 25	6 - 14	1,5	3,86 - 13,77

## 2.4. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Prešanje uljarica je tehnološki proces u kojem se iz pripremljene sirovine, mehaničkim putem i primjenom tlaka, izdvaja ulje (Dimić, 2005.). To je najstariji način proizvodnje biljnih ulja. Prešanje je moguće provesti na pužnim i hidrauličkim prešama, no danas se najviše upotrebljavaju kontinuirane pužne preše.

Razlikujemo toplo i hladno prešana biljna ulja. Kod toplog prešanja smjesa se zagrijava, pri tome se gubi dio arome, ali je veći prinos ulja. Kod hladnog prešanja temperatura ulja koji napušta prešu ne smije biti već od 50 °C. Ulje će biti intenzivnije po boji, mirisu i okusu ako je niži tlak (Bockisch, 1998.). Zbog toga su hladno prešana ulja skuplja od toplo prešanih, jer kod njihove proizvodnje nema termičke pripreme sirovine prije prešanja.

Kod proizvodnje jestivih biljnih ulja može se primijeniti fizikalni i kemijski postupak. Kemijski uključuje primjenu organskog otapala, a ekstrakcija se temelji na kemijskim karakteristikama

topljive tvari i otapala. Nastalo ulje se prosljeđuje na proces rafinacije ili pročišćavanja (Teh i Birch, 2013.). Fizikalni postupak ima prednost u odnosu na kemijski jer ne zahtjeva upotrebu organskog otapala čime ulje zadržava tokoferole, esencijalne masne kiseline, flavonoide, fenole i dr. Protiskivanjem sjemena kroz prešu dolazi do djelovanja mehaničke sile te kao rezultat nastaje sirovo ulje i pogača (Teh i Birch, 2013.). Sirovo ulje se podvrgava procesima sedimentacije, filtracije ili centrifugalne separacije kako bi se dobilo hladno prešano ulje kao finalni proizvod.

Pogača koja nastaje tijekom proizvodnje ulja ne sadrži toksične tvari i značajan je izvor bjelančevina te je omogućena njezina daljnja primjena (Sadadinović, 2008.). Koristi se u konditorskoj i pekarskoj industriji, ali i kao dodatak stočnoj hrani.

Postupak proizvodnje hladno prešanih ulja obuhvaća tehnološke operacije: čišćenje, sušenje, ljuštenje i mljevenje uljarica. Prešati se može i bez prethodnog ljuštenja i mljevenja što ovisi o samoj vrsti sirovine (Dimić, 2005.).

### **2.4.1. Čišćenje sjemenki uljarica**

Postupkom čišćenja potrebno je ukloniti sve organske i anorganske primjese. U organske primjese ubrajaju se lišće, ljuska, dijelovi biljke i sl., dok su anorganske kamenčići, prašina, komadići metala i sl. Čišćenje se može provoditi na temelju razlike u obliku, magnetskim svojstvima, dimenzijama, aerodinamičnim svojstvima te specifičnoj težini. Uređaji su kontinuirani tako da omogućuju odjeljivanje primjesa prosijavanjem i aspiracijom dok se metalne primjese uklanjaju pomoću magnetnih separatora (Sadadinović, 2008.; Dimić, 2005.).

### **2.4.2. Sušenje sjemenki uljarica**

Sušenje omogućuje da se uljarica skladišti na duži vremenski period bez promjena na kvaliteti, također je nakon sušenja postupak prerade sjemena efikasniji. Sušenje se može provoditi: kondukcijom, konvekcijom, radijacijom i strujom visoke frekvencije. U industriji ulja se primjenjuju: protočna sušara (kondukcija, konvekcija), sušara s rotirajućim valjkom (konvekcija), koritasta sušara (kondukcija), vakuum sušara (kondukcija) (Moslavac, 2013.).

### **2.4.3. Ljuštenje sjemenki uljarica**

Ljuštenje je postupak uklanjanja tvrde ljuske sa sjemenki. Provodi se pomoću ljuštilica različitih izvedbi. Ukoliko se proizvodnja provodi prešanjem, potrebno je ukloniti ljusku (ili ostaviti oko 10% ljuske) jer ona može apsorbirati znatne količine ulja te time smanjiti stupanj iskorištenja ulja. S druge strane, ukoliko se primjenjuje ekstrakcija potrebno je ostaviti određenu količinu ljuske jer omogućuje bolje otapanje ulja.

Uklonjena ljuska se odvaja od ostatka jezgre i neoljuštena sjemena primjenom odgovarajućih uređaja poput vibracijskih sita i aspiracijskih uređaja (Sadadinović, 2008.).

### **2.4.4. Mljevenje sjemenki uljarica**

Mljevenje je tehnološka operacija kojom se omogućuje postizanje odgovarajuće granulacije usitnjenih sjemenki uljarica. Presitna meljava onemogućuje pravilno cijedenje ulja i difuziju otapala kod proizvodnje ulja kemijskim putem.

Primjenjuju se različite izvedbe mlinova:

- a) kameni mlinovi (kolergangi);
- b) metalni mlinovi (mlinovi na valjke, mlinovi čekićari, mlinovi na ploče).

Mlinovi se također mogu koristiti i za mljevenje nusproizvoda tj. pogače i sačme. Tada se najčešće koriste mlinovi na ploče (Rac, 1964.).

### **2.4.5. Prešanje**

Nakon provedene pripreme uljarice slijedi postupak prešanja. To je tehnološki postupak istiskivanja ulja, primjenom visokog tlaka, iz prethodno pripremljene sirovine. Provodi se mehaničkim putem na hidrauličnim i pužnim prešama.

U današnje vrijeme češće su u uporabi kontinuirane pužne preše. Princip rada temelji se na tome da dolazi do zagrijavanja i sušenja sjemenki, puž zahvaća materijal te ga potiskuje prema manjem suženom prostoru. Pri tome dolazi do povećanja tlaka, a kao rezultat nastaje sirovo ulje i pogača (Dimić i Turkulov, 2000.).

Pužne preše mogu se koristiti kod rada s manjim kapacitetima proizvodnje i kod većih kapaciteta proizvodnje.

Glavni dijelovi pužne preše su: vodoravna pužnica, koš (koji se nalazi oko pužnice), uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine isprešane pogače, zupčani prijenosnik te kućište preše.

Zbog stvaranja trenja u materijalu i preši, neizbježan je porast temperature. Kod hladno prešanih ulja visina temperature sirovog ulja koje napušta prešu ne bi smjela biti viša od 50 °C. Da bi se to postiglo potrebne su preše posebne konstrukcije ili se prešanje mora provoditi pri blažim uvjetima, odnosno nižem tlaku. U tom slučaju, zaostaje više ulja u pogači, tj. prinos ulja je manji (Bockisch, 1998.).

Princip rada hidrauličke preše temelji se na Pascalovom zakonu pri čemu se primjenom malih sila dobivaju visoki tlakovi te dolazi do ravnomjerne raspodjele tlakova u mediju.

### **2.4.6. Sedimentacija i filtracija**

Nakon prešanja sirovine u proizvedenom sirovom ulju se nalaze netopljive ili tzv. mehaničke nečistoće (krute čestice iz uljarica), koje mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva ulja te ih je potrebno ukloniti iz ulja nakon prešanja. Netopljive nečistoće iz sirovog ulja mogu se izdvojiti na nekoliko načina: taloženjem (sedimentacijom), filtracijom i/ili centrifugalnim separatorima.

Sedimentacija je postupak odvajanja nečistoća na principu razlike u specifičnoj masi čestica. Čestice nečistoća, koje imaju veću specifičnu masu od ulja, prirodnim se putem talože na dno posude ili rezervoara, a iznad njih se izdvaja bistro ulje. Postupkom dekantiranja uklanjaju se nataložene čestice.

Najefikasniji način uklanjanja krutih čestica je pomoću centrifugalnih separatora.

Koliko će se brzo odvijati postupak filtracije sirovog ulja ovisi o veličini pora filtera, osobinama taloga te viskozitetu ulja (Dimić, 2005.).



## 2.5. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Sve skupine biljnih ulja osjetljive su na oksidacijsko kvarenje tako da ih je potrebno stabilizirati kako bi ih se moglo što duže sačuvati. Do kvarenja dolazi zbog kemijskih, mikrobioloških te enzimskih reakcija prilikom kojih se narušavaju okus, boja i miris ulja, a također mogu biti i štetni za zdravlje ljudi (Matijašević i Turkulov, 1980.).

Oksidacijsko kvarenje odvija se uz prisustvo kisika, te nastaju slobodni radikali kao krajnji produkti ovog načina kvarenja. Jedan od načina kvarenja biljnih ulja je i hidrolitička razgradnja prilikom koje dolaze do povećane kiselosti ulja, nastanka monoglicerida, diglicerida i glicerola.

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja je vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Ona uvelike ovisi o vrsti te uvjetima čuvanja ulja. Testovi koji se primjenjuju temelje se na ubrzanoj oksidaciji ulja pomoću nekog od čimbenika koji uzrokuju kvarenje (Dimić, 2005.).

### 2.5.1. Metode za određivanje oksidacijske stabilnosti

#### Schaaloven test

Schaaloven test je jedna od najstarijih metoda za određivanje održivosti biljnih ulja. Uzorci ulja se zagrijavaju u sušioniku na temperaturi od 63°C. Nakon toga prati se porast peroksidnog broja (Pbr) i senzorske promjene u određenom vremenskom periodu.

#### AOM test (Swift test)

Uzorci ulja se zagrijavaju i kroz njih prolazi struja zraka u Swift aparatu. U određenim vremenskim razmacima uzorci ulja se uzimaju i određuje se peroksidni broj (Pbr).

#### Test održivosti na 98 °C

Uzorci se postavljaju u sušionik na temperaturu od 98 °C te se u određenom vremenskom razmaku (sati, dani) mjeri peroksidni broj.

#### Rancimat test

U Rancimat uređaju pri povišenoj temperaturi (100, 110, 120 °C) uz konstantan dovod zraka provodi se ubrzana oksidacija ulja. Rezultat oksidacije je stvaranje niskomolekularnih

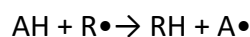
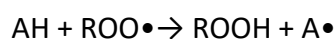
hlapljivih kiselina poput mravlje, octene, propionske, buterne kiseline. Uvođenjem nastalih kiselina u demineraliziranu vodu te mjerenjem porasta vodljivosti možemo indirektno odrediti tijek oksidacije ulja i masti (Dimić, 2005.). Rezultat testa prikazuje se u indukcijskom periodu (IP) u satima. Što je IP veći, ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost.

### 2.5.2. Antioksidansi

Antioksidansi su reducirajuće tvari koje u malim koncentracijama sprječavaju ili usporavaju oksidacijsko kvarenje i produžuju oksidacijsku stabilnost ulja (Yanishlieve i Marinova, 2001.). Djelovanje antioksidanasa ovisi o nizu faktora kao što su: sastav masnih kiselina u ulju, svojstva antioksidanasa, uvjeti čuvanja ulja, vrijeme kada će se dodati u ulje, dodana koncentracija antioksidanasa itd. (Pokorny i sur., 2001.). Ukoliko je oksidacija već nastupila, antioksidansi ne mogu poboljšati kvalitetu već oksidiranog ulja.

Djelovanje antioksidansa temelji se na dvije reakcije:

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



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



Prema navedenom mehanizmu djelovanja antioksidanase dijelimo na primarne i sekundarne. Primarni i sekundarni antioksidansi mogu biti prirodni i umjetni.

Prirodne antioksidanse možemo naći među brojnim skupinama spojeva kao što su aminokiseline, proteini topljivi u vodi, fosfolipidi, hidrolizati proteina, tokoferoli i njihovi derivati, fosfolipidi, askorbinska kiselina (Wijerante i sur., 2006.).

Najpoznatiji i najčešće primjenjivani prirodni antioksidansi su tokoli - tokoferoli i tokotrienoli. Po kemijskom sastavu to su molekularni ciklički alkoholi, metil derivati tokola. Prirodno se

nalaze u mastima i uljima kao neosapunjive tvari. Tokoferoli i tokotrienoli se pojavljuju u  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  oblicima, stoga se, ovisno o broju i položaju metilne skupine na kromanolnom prstenu, razlikuju u svom biološkom i antioksidacijskom djelovanju.

Najbolje vitaminsko djelovanje ima  $\alpha$ -tokoferol, dok najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju  $\gamma$ -tokoferol i  $\delta$ -tokoferol.  $\alpha$ -tokoferol, koji je poznat pod nazivom vitamin E, degradira se u prisustvu UV svjetlosti i pri povišenoj temperaturi (Shadini, 2000.).

U posljednje vrijeme, sve se veći značaj pridaje ekstraktima biljaka i začina, poput ekstrakta ružmarina i kadulje. Utvrđeno je da sadrže različite komponente koje imaju antioksidacijsku sposobnost, to su u većini slučajeva spojevi fenolnog tipa. Također se koriste i ekstrakti čajeva, poput zelenog čaja. U lišću zelenog čaja nalaze se katehini i epigalokatehingalat koji su odgovorni za antioksidacijsko djelovanje i zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja.

Prilikom primjene prirodnih antioksidanasa potrebno je voditi računa o senzorskim svojstvima samog proizvoda, dodatkom ne bi smjeli utjecati na boju, okus i miris ulja nego bi oni trebali ostati karakteristični za ulje.

Dodavanje umjetnih antioksidanasa se strogo kontrolira budući da su oni stvoreni kemijskim putem i ne nalaze se prirodno u hrani. Ističu se: butilhidroksianisol (BHA; E320), butilhidoksitoluen (BHT; E321), propil galat (PG; E310), butil galat (BG), oktil galat (OG; E311) i dodecil galat (E312).

Umjetni antioksidansi su termički stabilniji i jeftiniji od prirodnih, ali prirodni imaju snažnije, efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje.

### **2.5.3. Sinergisti**

Sinergisti su kemijski spojevi koji u kombinaciji s nekim od antioksidanasa produžuju njegovo djelovanje. Ne djeluju svi sinergisti sa svakim antioksidansom, to jest, neki sinergisti s antioksidansima mogu dovesti i do ubrzanja procesa autooksidacije. Neki od poznatijih sinergista su: limunska, askorbinska i octena kiselina, monoizopropilcitrata, askorbilpalmitat i lecitin.

Sinergisti djeluju na nekoliko načina:

- a) vežu ione metala, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje;

b) vežu se s radikalom antioksidansa i zaustavljaju njegov utjecaj na razgradnju peroksida;

c) daju vodikov atom radikala antioksidansa, regeneriraju ga i produžuju vrijeme njegovog trajanja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

## **2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE BILJNIH ULJA**

Određivanje stupnja oksidacije daje nam uvid u to je li ulje zadovoljavajuće kvalitete kako bi se moglo koristiti u prehrani. Također, na temelju dobivenih rezultata može se odrediti period tijekom kojeg se ulje skladišti bez znatnijih promjena na njegovu kvalitetu.

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 da bi se mogla koristiti samostalno, te se iz tog razloga koristi više metoda kako bi se mogli odrediti primarni i sekundarni produkti oksidacije ulja.

Najčešće korištene metode su:

- senzorska analiza,
- anisidinski broj,
- peroksidni broj,
- specifične apsorbancije.

### **Senzorske metode**

Temelje se na određivanju boje, okusa i mirisa ulja. Dobar su pokazatelj oksidacijske stabilnosti ulja, ali senzorska ispitivanja su subjektivna i nedovoljna za donošenje konačne ocjene.

### **Anisidinski broj**

Pomoću anisidinskog broja određuje se udio sekundarnih produkata oksidacije ulja (Dimić i Turkulov, 2000.). 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.).

### **Specifične apsorbancije**

Navedenom metodom određuju se apsorbancijski maksimumi na valnim duljinama koje iznose 232 nm i 270 nm. Određivanjem oksidacijskog maksimuma pri 270 nm dobije se uvid u sadržaj konjugiranih triena, sekundarnih produkata oksidacije nastalih iz hidroperoksida, dok se na valnoj duljini od 232 nm dobiju podaci vezani za sadržaj hidroperoksida, konjugiranih diena, primarnih produkata oksidacije (Matijašević i Turkulov, 1980.).

Ukoliko ulje ima visoke vrijednosti apsorbancije pri navedenim valnim duljinama tada je znatno oksidiralo (Dimić, 2005.).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja na efikasnost proizvodnje hladno prešanog lješnjakovog ulja. Primjermom pužne preše proizvedeno je sirovo ulje iz kojeg je sedimentacijom i filtracijom dobiveno hladno prešano lješnjakovo ulje. U radu je ispitan utjecaj procesnih parametara prešanja: veličina otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše i brzina pužnice odnosno frekvencija elektromotora na iskorištenje ulja. Također, određen je udio ulja i vode u jezgri lješnjaka prije prešanja te udio vode i ulja u pogači nakon prešanja koja je zaostala kao nusproizvod procesa prešanja. Primjenom testa održivosti na 98 °C ispitana je i oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog ulja lješnjaka s dodatkom sljedećih antioksidanasa: ekstrakt ružmarina,  $\alpha$ -tokoferol, ekstrakt kadulje i oktil galat.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu rada za dobivanje lješnjakovog ulja korištena je oljuštena jezgra lješnjaka porijeklom sa OPG-a Ivan Blaženović. Na **Slici 6** prikazani su uzorci očišćene i osušene jezgre lješnjaka.



**Slika 6** Očišćeni uzorci jezgre lješnjaka

## Antioksidansi

U **Tablici 6** prikazani su korišteni prirodni i sintetski antioksidansi za stabilizaciju hladno prešanog lješnjakovog ulja.

ANTIOKSIDANS	UDIO DODANOG ANTIOKSIDANSA (%)
Ekstrakt kadulje	0,2
Ekstrakt ružmarina	0,2
Oktilgalat	0,01
$\alpha$ - tokoferol	0,2

### Ekstrakt kadulje

Osušeni listovi biljke kadulje usitnjeni su u laboratorijskom mlinu te je od usitnjenog materijala pripravljeno 10 g s 100 mL 65 % etanola. Tinktura je pripravljena na klasičan način i čuvana 96 h u tamnom prostoru, na sobnoj temperaturi. Nakon 96 h provedena je filtracija te koncentriranje do 10 mL na rotacijskom vakuum uparivaču. Nastali ekstrakt čuvan je u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi.

### Ekstrakt ružmarina

Osušeni listovi biljke ružmarina usitnjeni su u laboratorijskom mlinu te je 10 g usitnjenog materijala pripravljeno s 100 mL odabranog otapala. Tinktura je pripravljena na klasičan način, čuvana 96 h u tamnom prostoru, na sobnoj temperaturi. Nakon navedenog perioda provedena je filtracija te koncentriranje do volumena 10 mL na rotacijskom vakuum uparivaču pri 35 °C. Nastali ekstrakt čuvan je u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi.

### Oktil galat

Oktil galat sintetski je antioksidans, a u istraživanju dodan je u ulje u udjelu 0,01 %.



## **$\alpha$ – tokoferol**

$\alpha$  – tokoferol (vitamin E) prirodni je antioksidans i stabilizator ulja.

### **3.2.2. Metode rada**

#### **3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete jezgre lješnjaka**

##### **Određivanje vlage u lješnjaku i pogačama**

Od samljevenih pogača i cijele jezgre lješnjaka izdvojeno je po 5 g uzorka. Izmljeveni uzorci stavljeni su u prethodno osušene i izvagane posudice. Posudice su potom stavljene u sušionik na temperaturu  $103 \pm 2$  °C. Nakon 2 sata sušenja hlađene su u eksikatoru do sobne temperature. Nakon hlađenja uzorci se važu te se postupak ponavlja do konstantne mase, odnosno dok razlika između dva uzastopna mjerenja ne bude najviše 0,005 g.

Izračun:

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

$m_0$  – masa prazne posudice [g];

$m_1$  – masa posudice s uzorkom prije sušenja [g];

$m_2$  – masa posudice s uzorkom nakon sušenja [g].

##### **Određivanje ulja u lješnjaku i pogačama**

Za određivanje udjela ulja u lješnjaku i pogačama korištena je standardna metoda ekstrakcije ulja po Soxhlet-u (**Slika 10**).

Aparatura, u kojoj se odvijala ekstrakcija, sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila, a kao otapalo korišten je petroleter. 5 g samljevenog uzorka stavljeno je u tuljak za ekstrakciju. Tuljak, zatvoren vatom, stavljen je u ekstraktor koji je spojen sa hladilom i tikvicom te je

provedena ekstrakcija. Nakon provedene ekstrakcije, otapalo je predestilirano. Zaostalo ulje u tikvici se suši i važe.

Izračun:

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

a – masa tikvice s uljem [g];

b – masa prazne tikve [g];

c – masa uzorka koji se ispituje [g].



**Slika 10** Ekstrakcija ulja po Soxhlet-u

#### **3.2.2.2. Proizvodnja ulja primjernom pužne preše**

Za proizvodnju hladno prešanog lješnjakovog ulja korištena je kontinuirana pužna preša tvrtke „ElektroMotor-Šimon“. Tip preše je SPU 20, kapacitet prešanja je 20 – 25 kg/h, a snaga elektromotora 1,5 kW (**Slika 7**).



**Slika 7** Kontinuirana pužna preša

Masa lješnjaka za prešanje u jednom uzorku iznosila je 0,5 kg te je pripremljeno takvih šest uzoraka. Sirovo ulje prilikom izlaska iz preše skupljano je u menzuru te su mjereni volumen i temperatura (**Slika 8**). Sirovo ulje je preneseno u staklenke te ostavljeno u tamnom prostoru, da bi se provela prirodna sedimentacija i krute čestice zbog svoje veće specifične težine nataložile na dno. Nakon sedimentacije, u trajanju dva dana, vakuum filtracijom se profiltriralo izdvojeno ulje te je stavljeno na skladištenje u hladnjak. Pogača nastala tijekom prešanja se skupljala i vagala na laboratorijskoj vagi (**Slika 9**).



**Slika 8** Mjerenje volumena i temperature sirovog ulja tijekom prešanja



**Slika 9** Sirovo ulje u staklenkama i pogača

Tijekom prešanja jezgre lješnjaka ispitivali su se sljedeći procesni parametri na efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja:

a) Veličina otvora glave preše (8, 10, 12 mm);

- b) Frekvencija elektromotora (20, 27 Hz);
- c) Temperatura zagrijavanja glave preše (85, 95, 105 °C).

### 3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage.

#### Peroksidni broj (Pbr)

Peroksidni broj predstavlja indikator oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Jodometrijska metoda je standardna metoda za određivanje peroksidnog broja.

Uzorak ulja otopljen je u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma. Nakon miješanja dodan je kalijev jodid (KI). Uzorak je miješan jednu minutu te je razrijeđen prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Uzorku je dodan škrob, koji služi kao indikator, te je provedena titracija sa 0,01 M natrijevim tiosulfatom ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Kada je došlo do promjene boje titracija je završena. Na isti način provedena je i slijepa proda, ali bez ulja.

Izračun:

$$\text{Pbr (mmol O}_2\text{/ kg)} = (V1 - V0) * 5 / m$$

V1 – volumen otopine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL);

V2 – volumen otopine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1 mol/L) utrošen za titraciju slijepa probe (mL);

m – masa uzorka ulja (g).

#### Slobodne masne kiseline (SMK)

Masti i ulja sadrže određenu količinu slobodnih masnih kiselina koje su nastale kao produkti hidrolitičke razgradnje triacilglicerola. Njihov udio ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja. Udio SMK može se izraziti kao kiselinski broj, kiselinski stupanj i % SMK izražen kao oleinska kiselina.

Ispitivanje udjela SMK u uzorku lješnjakovog ulja određeno je standardnom metodom. U izvađeni uzorak ulja dodana je neutralna smjesa etera i etanola. Uzorak je homogeniziran te je dodano nekoliko kapi fenolftaleina i provedena je titracija sa 0,1 M NaOH. Kada se promijenila boja titracija je završena. Udio SMK izražava se kao % oleinske kiseline.

Izračun:

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

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).

#### **Udio netopljivih nečistoća (NN)**

Netopljive nečistoće u ulju mogu biti mineralne tvari ili organske npr. dijelovi uljarice. Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) kod nerafiniranih i hladno prešanih ulja maksimalna propisana vrijednost je 0,1 %.

Uzorak ulja je tretiran odgovarajućim organskim otapalom za lipide (najčešće heksan ili petroleter). Dobivena otopina je filtrirana kroz stakleni lijevak sa perforiranim dnom uz ispiranje taloga istim otapalom. Netopljivi talog koji ostaje na filteru se suši do konstantne mase, hladi i važe.

Izračun:

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

m<sub>0</sub> – masa uzorka (g);

m<sub>1</sub> – masa osušenog lijevka (g);

m<sub>2</sub> – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

### Udio vlage u ulju

Udio vlage bitan je pokazatelj kvalitete sirovih i jestivih ulja. Ukoliko je prisutna vlaga u ulju može doći do hidrolitičkih promjena, odnosno porasta slobodnih masnih kiselina. Također, može doći do smanjenja kvalitete uslijed pojave zamućenja ulja te promjene senzorskih karakteristika ulja.

Princip određivanja vlage u ulju temelji se isparavanju udjela vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku pri točno određenim uvjetima. U prethodno osuđenu, hladenu i izvaganu posudicu s poklopcem izvagan je uzorak. Otvorena posudica stavljena je u sušionik na temperaturu od 103 °C. Nakon 2 h uzorak je u zatvorenoj posudici ohlađen u eksikatoru te potom izvagan. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponovljen je sve do konstantne mase.

Izračun:

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

$m_0$  – masa prazne posudice (g);

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

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

### 3.2.2.4. Ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja

#### Priprema uzoraka s antioksidansima

Pripremljeno je pet uzoraka na način da su u staklenim čašama od 100 mL izvagani pojedini antioksidansi te je dodano 50 g ulja. Jedan uzorak je bio hladno prešano ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak). Tako pripremljeni uzorci su se zagrijavali na temperaturi od 70 °C do 80 °C te je ta temperatura, uz miješanje, održavana 30 minuta (**Slika 11**). Nakon navedenog perioda, primjenom testa održivosti na 98 °C, određivana je oksidacijska stabilnost svih uzoraka ulja.



**Slika 11** Zagrijavanje i miješanje uzoraka sa i bez dodanih antioksidanasa

### Test održivosti na 98 °C

Pripremljeni uzorci ulja sa i bez dodanih antioksidanasa stavljeni su u sušionik na temperaturu od 98 °C (**Slike 12 i 13**). U određenom vremenskom periodu, tijekom 16 sati, ispitan je peroksidni broj svakog uzorka. Postupak ispitivanja provodio se sve dok vrijednost Pbr-a nije bila veća od 7 mmol O<sub>2</sub>/kg.



**Slika 12** Uzorci ulja u sušioniku



### 3. Eksperimentalni dio



**Slika 13** Sušionik zagrijan na 98 °C

## **4. REZULTATI**

#### 4.1. UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

**Tablica 7** Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom prešanja

<i>Parametri prešanja</i>			<i>Sirovo i hladno prešano ulje</i>			<i>Pogača</i>		
<b>Nastavak (mm)</b>	Temperatura glave preše (°C)	Frekvencija elektromotora (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
<b>12</b>	85	27	220	42	140	248,58	37,59	6,15
<b>10</b>	85	27	270	43	190	198,75	27,54	7,29
<b>8</b>	85	27	380	44	280	186,42	13,94	8,31

N – nastavak, veličina otvora glave preše za izlaz pogače

T – temperatura grijača glave preše

F – frekvencija elektromotora, brzina okretaja pužnice

finalno ulje – hladno prešano ulje

**Tablica 8** Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje ulja tijekom prešanja

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak (mm)	Temperatura glave preše (°C)	Frekvencija (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
10	85	27	270	43	190	198,75	27,54	7,29
10	85	20	380	43	300	200,44	17,93	8,10

**Tablica 9** Utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja

Parametri prešanja			Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak (mm)	Temperatura glave preše (°C)	Frekvencija elektromotora (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)
10	85	27	270	43	190	198,75	27,54	7,29
10	95	27	350	49	260	201,57	20,83	7,71
10	105	27	410	52	310	193,39	16,77	8,32

## 4.2. PARAMETRI KVALITETE HLADNO PREŠANOG LJEŠNJAKOVOG ULJA

**Tablica 10** Rezultati ispitivanja parametara kvalitete proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja

PARAMETRI KVALITETE	REZULTATI
Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)	0
SMK (%)	0,31
Udio vlage (%)	0,069
NN (%)	0,16

Pbr – peroksidni broj

SMK – slobodne masne kiseline

NN – netopljive nečistoće

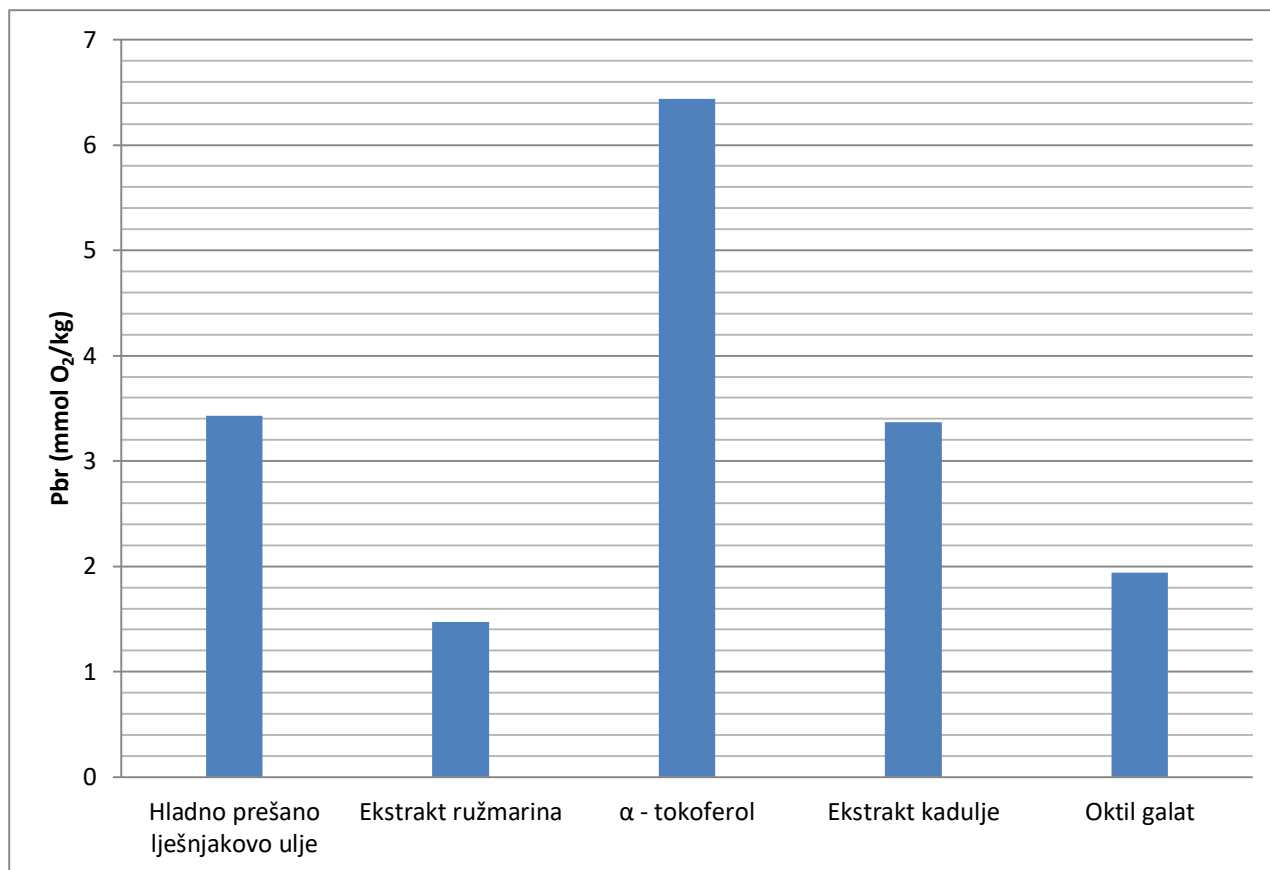
### 4.3. TEST ODRŽIVOSTI NA 98 °C

**Tablica 11** Oksidacijska stabilnost lješnjakovog ulja izražena peroksidnom brojem tijekom 16. sati provođenja testa održivosti na 98 °C

UZORAK	Peroksidni broj (Pbr) (mmoli O <sub>2</sub> /kg)				
	0. sat	1. sat	5. sat	6. sat	8. sat
Hladno prešano lješnjakovo ulje	0	0	0,48	1,00	1,74
+ ekstrakt ružmarina 0,2%		0	0	0	0,49
+ α – tokoferol 0,2%		0	1,48	1,97	2,47
+ ekstrakt kadulje 0,2%		0	0,49	0,50	0,74
+ oktilgalat 0,01%		0	0	0	0,25

**Tablica 11** Oksidacijska stabilnost lješnjakovog ulja izražena peroksidnom brojem tijekom 16. sati provođenja testa održivosti na 98 °C (nastavak)

UZORAK	Peroksidni broj (Pbr) (mmoli O <sub>2</sub> /kg)			
	10. sat	12. sat	14. sat	16. sat
Hladno prešano lješnjakovo ulje	1,97	2,44	2,94	3,43
+ ekstrakt ružmarina 0,2%	0,50	0,95	0,97	1,47
+ α – tokoferol 0,2%	3,89	4,41	5,39	6,44
+ ekstrakt kadulje 0,2%	1,50	2,04	2,49	3,37
+ oktilgalat 0,01%	0,73	1,23	1,49	1,94



**Slika 13** Utjecaj dodatka različitih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog lješnjakovog ulja nakon 16 sati provođenja testa održivosti na 98 °C



## **5. RASPRAVA**

Prije prešanja analitički je određen udio ulja i vlage u jezgri lješnjaka. Udio ulja iznosio je 60,48 %, izražen kao srednja vrijednost od dva ponavljanja. Udio vode iznosio je 3,10 % također izražen kao srednja vrijednost.

U **Tablicama 7-9** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog lješnjakovog ulja.

**Tablica 7** prikazuje utjecaj veličine otvora glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Korišteni su nastavci sljedećih promjera: 12 mm, 10 mm i 8 mm. Temperatura glave preše iznosila je 85 °C, a frekvencija elektromotora 27 Hz.

Tijekom korištenja nastavka veličine 12 mm volumen proizvedenog sirovog ulja iznosio je 220 mL, a temperatura 42 °C. Nakon provedene sedimentacije u trajanju od 2 dana i vakuum filtracije dobiveno je 140 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Udio ulja zaostalog u pogači iznosio je 37,59 %, a udio vode 6,15%.

Primjenom nastavka manjeg promjera N=10 mm, uz jednake vrijednosti temperature i frekvencije, proizvedena je veća količina sirovog ulja u odnosu na nastavak promjera 12 mm. Volumen dobivenog sirovog ulja iznosio je 270 mL, a temperatura 43 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije dobiveno je 190 mL hladno prešanog ulja. Udio vlage u pogači iznosio je 7,29 %, dok je udio zaostalog ulja u pogači iznosio 27,54 %.

Posljednja je korištena najmanja veličina nastavka za izlaz pogače promjera 8 mm. Tijekom primjene navedene veličine nastavka dobivena je najveća količina sirovog ulja u odnosu na prethodne nastavke od 12 i 10 mm. Dobiveno je 380 mL sirovog ulja čija je temperatura bila 44 °C. Sedimentacijom i vakuum filtracijom dobiveno je 280 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Udio ulja zaostalog u pogači bio je manji u odnosu na prethodno korištene nastavke i iznosio je 13,94%, dok je udio vlage u pogači iznosio 8,31 %.

Dakle, primjenom najmanjeg nastavka N=8 mm dobivena je najveća količina hladno prešanog ulja dok je udio ulja zaostalog u pogači bio najmanji. Primjenom nastavka manjeg promjera stvorili su se veći tlakovi tijekom prešanja te kao rezultat toga dolazi do izdvajanja veće količine ulja uz zaostajanje manje količine ulja u pogači (Rac, 1964.; Moslavac i sur., 2014.).

U **Tablici 8** prikazani su rezultati utjecaja frekvencije elektromotora preše na iskorištenje ulja. Frekvencije koje su korištene tijekom prešanja su 20 i 27 Hz uz konstantne ostale parametre: nastavka za izlaz pogače 10 mm i temperatura grijača glave preše 85°C.

Veći volumen sirovog ulja (380 mL) i hladno prešanog lješnjakovog ulja (300 mL) dobiven je pri manjoj frekvenciji elektromotora 20 Hz. Također, korištenjem manje frekvencije u pogači je zaostao manji udio ulja (17,93 %) u odnosu na primjenu frekvencije 27 Hz.

Primjenom manje frekvencije elektromotora brzina okretaja pužnice je manja, materijal se vremenski duže zadržao u preši te se u skladu s time ulje više izdvojilo (Kartika i sur., 2010).

**Tablica 9** prikazuje utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja jezgre lješnjaka. Ispitivane temperature bile su 85 °C, 95 °C i 105 °C, a ostali parametri su konstantni i iznosili su N= 10 mm i F= 27 Hz.

Tijekom zagrijavanja glave preše na 85 °C, proizvedeno je 270 mL sirovog ulja te 190 mL hladno prešanog lješnjakovog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 27,54 %, a udio vlage 7,29 %. U tablici je vidljivo da se primjenom veće temperature (T= 95 °C) proizvela veća količina sirovog i hladno prešanog ulja (260 mL) dok je udio zaostalog ulja u pogači manji (20,83 %).

Primjenom najveće temperature grijača glave preše od 105 °C dobiveno je najviše (410 mL) sirovog ulja, temperature 52 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije volumen hladno prešanog lješnjakovog ulja iznosio je 310 mL. Udio ulja zaostalog u pogači, primjenom najveće temperature, bio je najmanji (16,77 %). Vidljivo je viša temperatura zagrijavanja glave preše značajno utječe na iskorištenje ulja, a razlog tome je što se povećanjem temperature glave preše, povećava i radni tlak prilikom čega dolazi do cijedenja ulja iz uljarica (Martinez i sur., 2013).

Početne, osnovne vrijednosti parametara kvalitete dobivenog hladno prešanog ulja, ispitane primjenom standardnih metoda prikazane su u **Tablici 10**. Ispitivano lješnjakovo ulje ima peroksidni broj 0 mmol O<sub>2</sub>/kg, udio slobodnih masnih kiselina 0,31%, udio vlage 0,069% te udio netopljivih nečistoća 0,16%. Svi ispitivani parametri ukazuju na to da je proizvedeno ulje dobre kvalitete te u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).

U **Tablici 11** i na **Slici 13** prikazana je oksidacijska stabilnost proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja, bez i s dodatkom prirodnih i sintetskih antioksidanasa, primjenom testa

održivosti na 98 °C. Uzorci koji su bili ispitivani su sljedeći: hladno prešano lješnjakovo ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak), hladno prešano lješnjakovo ulje s dodatkom 0,2 % ekstrakta ružmarina, hladno prešano lješnjakovo ulje s dodatkom 0,2 %  $\alpha$ -tokoferola, hladno prešano lješnjakovo ulje s dodatkom 0,2 % ekstrakta kadulje i hladno prešano lješnjakovo ulje s dodatkom 0,01 % oktil galata. Tijekom 16 sati provedbe testa određivana je vrijednost peroksidnog broja (Pbr) te je iz rezultata vidljivo da je došlo do određenog porasta Pbr ovisno o antioksidansu koji je dodan u hladno prešano ulje.

Početni peroksidni broj ispitivanog lješnjakovog ulja iznosio je 0 mmola  $O_2$ /kg. Nakon jednog sata testa Pbr je imao istu vrijednost. Sljedeće određivanje provedeno je nakon petog sata Pbr je tada iznosio 0,48 mmola  $O_2$ /kg. Nakon šestog sata vrijednost Pbr praćena je svakih dva sata te je postepeno rasla da bi u konačnici nakon 16. sata iznosila 3,43 mmola  $O_2$ /kg. Na temelju dobivenih rezultata vidimo da lješnjakovo ulje pokazuje dobru oksidacijsku stabilnost. Razlog tome je visok udio oleinske kiseline. Oleinska kiselina je mononezasićena masna kiselina te je u odnosu na polinezasićene masne kiseline manje reaktivna.

Dodatkom ekstrakta ružmarina u koncentraciji od 0,2 % postignuta je najbolja zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja sudeći prema najnižoj vrijednosti Pbr nakon 16 sati provođenja testa. Pbr je tada iznosio 1,47 mmola  $O_2$ /kg. Također, jako dobru zaštitu pokazao je dodatak oktilgalata u koncentraciji 0,01 %, gdje je vrijednosti Pbr nakon 16 sati iznosila 1,94 mmola  $O_2$ /kg. Dodatak 0,2 % ekstrakta kadulje pružio je nešto slabiju zaštitu u usporedbi s ekstraktom ružmarina i oktilgalata. Vrijednost Pbr nakon 16 sati iznosila je 3,37 mmola  $O_2$ /kg. Iako je vrijednost Pbr veća u odnosu na prethodna dva antioksidansa ekstrakt kadulje se može smatrati kao dobrim prirodnim antioksidansom za stabilizaciju ovog ulja. Najslabiju zaštitu od oksidacijskog kvarenja, u odnosu na ostale korištene antioksidanse, imao je  $\alpha$ -tokoferol. Vrijednost peroksidnog broja je počela rasti već nakon 5. sata testa, u odnosu na prešano lješnjakovo ulje bez dodatka antioksidansa te je nakon 16 sati iznosila 6,44 mmola  $O_2$ /kg. Iz dobivenih rezultata zapažamo da dodatak  $\alpha$ -tokoferolane pokazuje antioksidacijsko djelovanje u ispitivanom ulju.

Dodatak antioksidanasa u ulje ne bi smjelo utjecati na senzorske karakteristike samog ulja, poput boje, mirisa i okusa. Međutim, nakon 16 sati provođenja testa vidljive su promjene nekih karakteristike ulja nakon što su uzorci uspoređeni s kontrolnim uzorkom bez dodanog antioksidansa. Razlog tome je primjena relativno visoke temperature kod provedbe ovog

testa oksidacijske stabilnosti ulja. No, promjena nije bilo prilikom samog dodatka antioksidansa u lješnjakovo ulje.

## **6. ZAKLJUČCI**

Na temelju rezultata istraživanja dobivenih tijekom rada, dolazimo do sljedećih zaključaka:

- Uzorci jezgre lješnjaka sadržavali su 60,48 % ulja i 3,10 % vlage.
- Procesni parametri hladnog prešanja lješnjaka utječu na iskorištenje ulja.
- Primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 8 mm proizvedena je veća količina sirovog i hladno prešanog ulja u odnosu na nastavke većeg promjera 10 mm i 12 mm. Također, kod najmanjeg promjera nastavka manji je i udio zaostalog ulja u pogači.
- Brzina okretaja pužnice (frekvencija elektromotora) utječe na količinu proizvedenog ulja. Primjenom frekvencije od 20 Hz dobivena je veća količina ulja nego primjenom frekvencije od 27 Hz.
- Primjenom veće temperature glave preše veći je i volumen sirovog te hladno prešanog ulja. Sukladno tome, udio ulja zaostalog u pogači se smanjivao.
- Dobiveno hladno prešano lješnjakovo ulje je dobre kvalitete, sadrži malu količinu vlage, netopljivih nečistoća i slobodnih masnih kiselina, a po vrijednosti peroksidnog broja vidi se da u ulju nije započeo proces oksidacijskog kvarenja.
- Nakon provedenog testa održivosti na 98 °C tijekom 16 sati, može se zaključiti da hladno prešano lješnjakovo ulje ima dobru oksidacijsku stabilnost.
- Test održivosti na 98 °C pokazao je da najbolje oksidacijsko djelovanje u lješnjakovom ulju pokazuje dodatak ekstrakta ružmarina 0,2 %.
- Dobro antioksidacijsko djelovanje pokazuje i sintetski antioksidans oktil galat 0,01 % te ekstrakt kadulje.
- $\alpha$ -tokoferol (0,02 %) ne pokazuje antioksidacijsko djelovanje u ovom ulju, ne dolazi do stabilizacije ulja. Peroksidni broj, tijekom 16 sati provedbe testa bio je veći nego kod hladno prešanog lješnjakovog ulja bez dodanog antioksidansa.

## **7. LITERATURA**



- Abramović H, Abram V: *Physico-chemical properties, composition and oxidative stability of Camelina sativa oil*. Food Technology and Biotechnology, 43: 63–70, 2005.
- Alasalvar C, Amaral JS, Shahidi F: Functional lipid characteristics of Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Journal of Agricultural Food Chemistry* 54:10177-10183, 2006.
- Alasalvar C, Plvan E., Topal B: Effects of roasting on oil and fatty composition of Turkish hazelnut varieties (*Corylusavellana* L.). *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 61(6):630-642, 2010.
- Bockisch M: *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
- Grün I: Fats: Edible Fat and Oil Processing. U *Food Processing: Principles and Applications*, str. 353-360. Blackwell Publishing, 2004.
- Hoffmann G: The Chemistry of Edible Fats. U *The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products*, str. 1-28. Academic Press, 1989.
- Karleskind A: *Oils and fats Manual*, Volumen 1. Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996
- Kartika A, Pontalier P.Y, Rigal L: Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: *Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step*. *Industrial Crops and Products*, 72: 297-304, 2010.
- Martinez M, Penci C, Marin A, Ribotta P: *Screw press extraction of almond: Oil recovery and oxidative stability*. *Journal of Food Engineering*, 72: 40-45, 2013
- Miljković I: *Suvremeno voćarstvo*, Nakladni zavod „Znanje“, Zagreb, 1991
- Moslavac, T., Jokić, S., Šubarić, D., Aladić, K., Vukoja, J., Prce, N. (2014). *Pressing and Supercritical CO2 extraction of Camellina sativa oil*. *Ind. Cro. Prod.*, 54, 122-129.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*, Interna skripta. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- O'Brien RD: *Fats and Oils: Formulating and Processing for Application*. CRC Press, Washington, 2004.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.

Pine SH.: *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.

Rac M: *Ulja i masti*, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, 1964.

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

Sadadinović J: *Organska tehnologija*, Ars grafika, Tuzla, 2008.

Shahidi F: Antioxidants in food and food antioxidants. *Molecular Nutrition & Food Research* 44:158-163, 2000.

Sikorski ZE: *Chemical and functional properties of food componensts*. CRC Press, USA, 2003

Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti*. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1972.

Teh S. S., Birch J: *Physicochemical and quality characteristics of cold-pressen hemp, flax and canola seed oils*. *Journal of Food Composition and Analysis*, 30 (26-31), 2013.

Wang ZX, Zhuge J, Fang H, Prior BA: Glycerol production by microbial fermentation; A review, *Biotechnology Advances*, 19, 201-223, 2001.

Web 1: Oleinska kiselina, strukturna formula [https://sh.wikipedia.org/wiki/Oleinska\\_kiselina](https://sh.wikipedia.org/wiki/Oleinska_kiselina) (9.10.2018.)

Web 2: Struktura fosfolipida <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/lipidi> (11.10.2018.)

Wijerante SKS, Amarowicz R, Shahidi F: Antioxidant Activity of almonds and Their By – products in Food Model Systems. *Journal of the American Oil Chemists Society* 83, 2006.

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

Zlatanov MD, Antova GA: Lipid composition of nuts from almond, hazelnut and walnut. *Scientific Works HFFI-Plovdiv* Vol. XLII:1-5, 1998.