Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog ulja podlanka (Camelina sativa L.)

Mijić, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:109:367906

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar

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

Ines Mijić

PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA (*Camelina sativa* L.)

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 18, 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 IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2020./2021. održanoj 24. lipnja 2021.
Mentor:	prof. dr. sc. Tihomir Moslavac
Pomoć pri izradi:	*Daniela Paulik*, tehnički suradnik

Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.)

Ines Mijić, 0113141907

Sažetak: Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja (veličina otvora glave preše, temperatura grijača preše, frekvencija elektromotora) na iskorištenje i kvalitetu ulja podlanka. Hladno prešano ulje *Camelina sative* proizvedeno je na pužnoj preši. Promjena pojedinih procesnih parametara prešanja utjecala je na prinos i kvalitetu hladno prešanog ulja. Također, ispitan je utjecaj dodatka prirodnih i umjetnih antioksidanasa te sinergista na održivost ulja podlanka. Antioksidacijsko djelovanje pojedinog antioksidansa pratilo se provedbom Schaal Oven testa tijekom pet dana, uz svakodnevno određivanje vrijednosti peroksidnog broja. Antioksidansi su spojevi koji sprječavaju ili usporavaju oksidacijske promjene unutar ulja. Sprječavaju narušavanje oksidacijske stabilnosti ulja vezanjem slobodnih radikala u stabilnije i manje reaktivne spojeve. Osnovni parametri kvalitete ulja određeni su standardnim metodama. Rezultati istraživanja pokazuju da niža frekvencija elektromotora (20 Hz), viša temperatura glave preše (100 °C) te manji promjer nastavaka za izlazak pogače (6 mm) rezultiraju većim iskorištenjem ulja. Najbolje antioksidacijsko djelovanje pokazao je ekstrakt ružmarina OxyLess CS uz dodatak sinergista askorbinske kiseline.

Ključne riječi: *Camelina sativa*, pužna preša, Schaal Oven test, antioksidansi

Rad sadrži:
66 stranica
29 slika
15 tablica
0 priloga
63 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 20. srpnja 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 18, 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. IX. held on June 24, 2021.
Mentor:	*Tihomir Moslavac*, PhD, prof.
Technical assistance:	*Daniela Paulik*, technical associate

Production and Stabilization of Cold Pressed Camelina Oil (*Camelina sativa* L.)

Ines Mijić, 0113141907

Summary:
The first objective of this study was to test how different pressing parameters affect the quality and recovery of cold pressed *Camelina sativa* oil. Cold pressed *Camelina sativa* oil was produced on a screw press. Process parameters that were changed are press heater temperature, electromotor frequency and nozzle sizes of the press. Second objective of this paper was to examine how does the addition of natural and arificial antioxidants and synergists impact oxidative stability of *Camelina sativa* oil. The antioxidant activity of individual antioxidants was determined by using the Schaal Oven test at 63 °C for five days, with daily determination od the peroxide value. Antioxidants are compounds that either prevent or slow down oxidative changes within oils by binding free radicals into stable and less reactive compounds. Basic oil quality parameters were determined by using standard methods. The test results show that the lower frequency of the electric motor (20 Hz), higher temperature of the press head (100 °C) and the smaller diameter of the oil cake outlet (6 mm) resulted in better oil recovery. OxyLess CS rosemary extract with the addition of synergist ascorbic acid showed the best antioxidant effect.

Key words: *Camelina sativa*, screw press, Schaal Oven test, antioxidans

Thesis contains:
66 pages
29 figures
15 tables
0 supplements
63 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: July 20, 2021.

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

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na izdvojenom vremenu, angažiranosti i stručnim savjetima koji su doprinjeli nastanku ovog diplomskog rada.

Veliko hvala tehničarki Danieli Paulik koja je svojim veselim duhom doprinjela provođenju eksperimentalnog dijela rada.

Posebno zahvaljujem svojim roditeljima koji su od početka do kraja studiranja vjerovali u mene te prijateljima bez kojih ovo školovanje ne bi bilo potpuno.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA 4

2.1.1. Sastav ulja i masti 4

2.1.2. Ulje podlanka 8

2.2. PRIPREMA ULJARICA ZA SKLADIŠTENJE 10

2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA 15

2.3.1. Čišćenje sjemenki 16

2.3.2. Prešanje 16

2.3.3. Pužna preša 17

2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA 19

2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi 19

2.4.2. Kemijski procesi 21

2.5. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA 24

2.5.1. Antioksidansi 25

2.5.2. Sinergisti 30

2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA 31

2.6.1. Senzorske metode 31

2.6.2. Kemijske metode 31

2.6.3. Fizikalne metode 33

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA 33

3. EKSPERIMENTALNI DIO 36

3.1. ZADATAK 37

3.2. MATERIJAL I METODE 37

3.2.1. Materijali 37

3.2.2. Metode rada 40

4. REZULTATI 49

4.1. REZULTATI UTJECAJA PROMJENE PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA 50

4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA PARAMETARA KVALITETE HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA 53

4.3. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA DODATKA ANTIOKSIDANSA I SINERGISTA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA PRIMJENOM OVEN TESTA 53

5. RASPRAVA 55

6. ZAKLJUČCI 59

7. LITERATURA 62

Popis oznaka, kratica i simbola

A• - slobodni radikal antioksidansa

Abr - anisidinski broj

AO - antioksidans

BHA - butil hidroksianisol

BHT - butil hidroksitoluen

C=O - karbonilna skupina

COOH - karboksilna skupina

$Na_2S_2O_3$ – natrijev tiosulfat

NaOH - natrijev hidroksid

NN - Narodne novine

OH - hidroksilna skupina

Pbr - peroksidni broj

PG - propil galat

R• - slobodni radikal masne kiseline

RH - nezasićena masna kiselina

ROO• - slobodni radikal peroksida

ROOH - hidroperoksid

SMK - slobodne masne kiseline

TBHQ - tercijarni butilhidrokinon

1. UVOD

Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja biljnog podrijetla mogu se razvrstati u sljedeće kategorije:

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

U ovom radu proizvedeno je hladno prešano ulje iz sjemenki podlanka (*Camelina sativa* L.*)*, uljarice poznate kao divlji lan. Ulje podlanka poznato je po visokom udjelu esencijalnih nezasićenih masnih kiselina, zbog čega se sve češće koristi u prehrani. Velika zastupljenost polinezasićenih masnih kiselina predstavlja problem kada se govori o autooksidacijskom kvarenju ulja. Naime, što je više dvostrukih veza unutar neke masne kiseline, to je ona podložnija kvarenju. Uznapredovale reakcije oksidacije dovode do užeglosti ulja i značajnog smanjenja kvalitete ulja.

Prvi zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj pojedinih parametara prešanja sjemenki podlanka na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog ulja. Hladno prešano ulje proizvedeno je na laboratorijskoj pužnoj preši, a temperatura sirovog ulja na izlazu nije prešla 50 °C.
Procesni parametri prešanja koji su se mijenjali su: veličina otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše te frekvencija elektromotora.

Drugi zadatak ovog rada bio je ispitati u kojoj mjeri pojedini antioksidansi i sinergisti utječu na oksidacijsku stabilnosti hladno prešanog ulja podlanka. Korišteni su prirodni antioksidansi (ekstrakt zelenog i rtanjskog čaja, ekstrakt kadulje, ekstrakt ružmarina OxyLess CS, ekstrakti tropa jabuke), sintetski antioksidans (propil galat) te sinergisti (limunska i askorbinska kiselina). Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja ispitana je Schaal Oven testom u sušioniku pri 63 °C i praćena svakodnevnim određivanjem vrijednosti peroksidnog broja. Test je prekinut peti dan izvođenja zbog visokih vrijednosti peroksidnog broja koje su prelazile Pravilnikom definirane maksimalno dopuštene vrijednost.

Standardnim metodama određeni su osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja podlanka (slobodne masne kiseline, peroksidni broj, netopljive nečistoće te udio vode).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Jestiva ulja su proizvodi koji se dobiju iz sjemenki ili plodova biljaka uljarica. Najvećim se dijelom sastoje od triglicerida masnih kiselina, ali sadrže i određenu količinu nekih drugih lipida (voskova, fosfolipida, neosapunjivih spojeva, mono- i diglicerida te SMK). Naziv ulje obično podrazumijeva one triacilglicerole koji su pri 25 °C u tekućem agregatnom stanju, dok se pojam mast odnosi na triacilglicerole koji su pri sobnoj temperaturi u polučvrstom ili čvrstom agregatnom stanju (Swern, 1972). Za proizvodnju jestivih biljnih ulja koriste se biljke uljarice čiji plodovi i sjemenke sadrže veću količinu ulja. Neke od najznačajnijih uljarica su: suncokret, maslina, uljana repica, lan, soja, sezam, palma uljarica te bundeva. Sva biljna ulja, uz izuzetak palminog ulja i ulja kikirikija, najvećim dijelom sadrže nezasićene masne kiseline (Čorbo, 2008). Dva osnovna postupka korištena za izdvajanje ulja iz uljarica su prešanje (mehanička ekstrakcija) i ekstrakcija ulja s otapalima. Postoje i druge metode koje se upotrebljavaju samo kada se radi o određenim sirovinama koje zahtjevaju posebnu obradu (Rac, 1964).

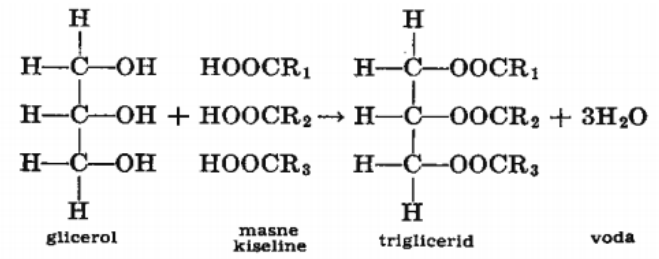
2.1.1. Sastav ulja i masti

Jestiva ulja i masti spadaju u grupu organskih spojeva zajedničkog naziva lipidi. Ovi spojevi topljivi su u organskim otapalima (heksan, kloroform, eter) i netopljivi u vodi (Sikorski, 2003). Obzirom na sastav, lipidi se prema Deuelu (1951) mogu podijeliti na:

- Jednostavne lipide (ulja, masti, voskovi);
- Složene lipide (fosfolipidi, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi);
- Derivate lipida (masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, ketoni, ugljikovodici, liposolubilni vitamini A, D, E, K itd.).

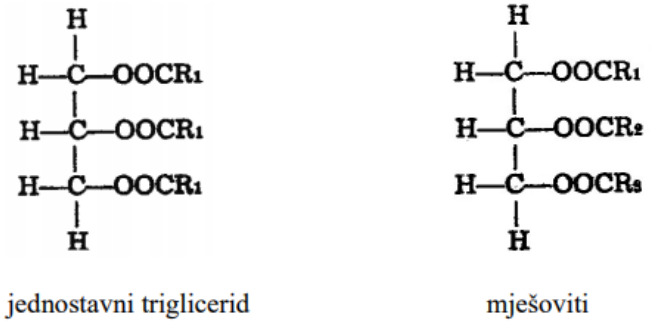
Triacilgliceroli

Triacilgliceroli ili trigliceridi su esteri trihidroksilnog alkohola glicerola i tri molekule (iste ili različite) monokarboksilnih masnih kiselina (Jašić, 2009). Reakcijom esterifikacije nastaje jedna molekula triacilglicerola i tri molekule vode, kako je prikazano na **Slici 1** (Moslavac, 2015).



Slika 1 Reakcija nastajanja triacilglicerola

Ovisno o tome koje će se masne kiseline vezati za glicerol, mogu nastati različiti trigliceridi prikazani na **Slici 2** (Moslavac, 2015). Trigliceride nastale povezivanjem tri identične masne kiseline nazivamo jednostavnim trigliceridima. Ukoliko se na molekulu glicerola vežu tri različite masne kiseline, tada nastaju mješoviti trigliceridi (Čorbo, 2008).

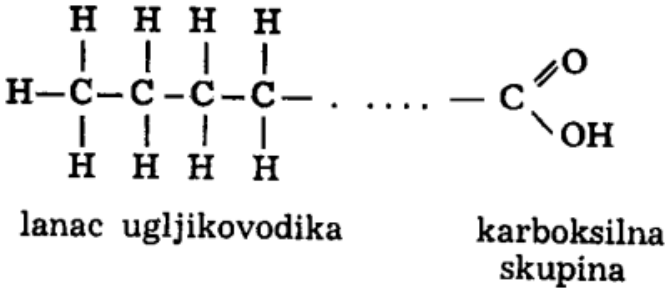


Slika 2 Jednostavni i mješoviti trigliceridi

U biljnim uljima mogu se pronaći i mono- i diacilgliceroli u neznatnim količinama (1-3 %). Ovisno o tome sastoji li se od jedne ili od dvije masne kiseline, molekula glicerola imat će jednu ili dvije slobodne hidroksilne skupine. Udio ovih spojeva u ulju ovisi o količini hidrolitičkih reakcija, jer mono- i diacilgliceroli nastaju hidrolizom triacilglicerola (Tokić, 2019). Zbog svojih emulgirajućih svojstava, monoacilgliceroli se u prehrambenoj industriji upotrebljavaju kao emulgatori (Moslavac, 2015).

Masne kiseline

Prirodna ulja i masti sadrže masne kiseline nerazgranatog ugljikovodičnog lanca s parnim brojem ugljikovih atoma i jednom karboksilnom skupinom (COOH) koju čine hidroksilna (OH) i karbonilna skupina (C=O) (Vrdoljak, 2019). Međusobno se razlikuju prema broju ugljikovih atoma u molekuli, stupnju nezasićenosti ugljikovih atoma te prema broju i položaju dvostrukih veza. Masne kiseline su gotovo u cijelosti ravnolančane alifatske karboksilne kiseline (Scrimgeour, 2005). Građa jedne masne kiseline prikazana je na **Slici 3**.



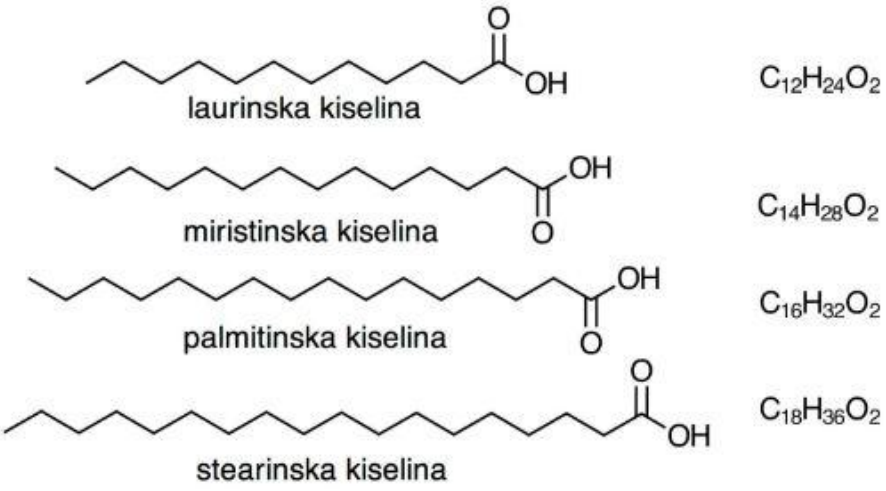
Slika 3 Građa masne kiseline

Obzirom na stupanj zasićenosti, masne kiseline mogu biti:

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

Zasićene masne kiseline

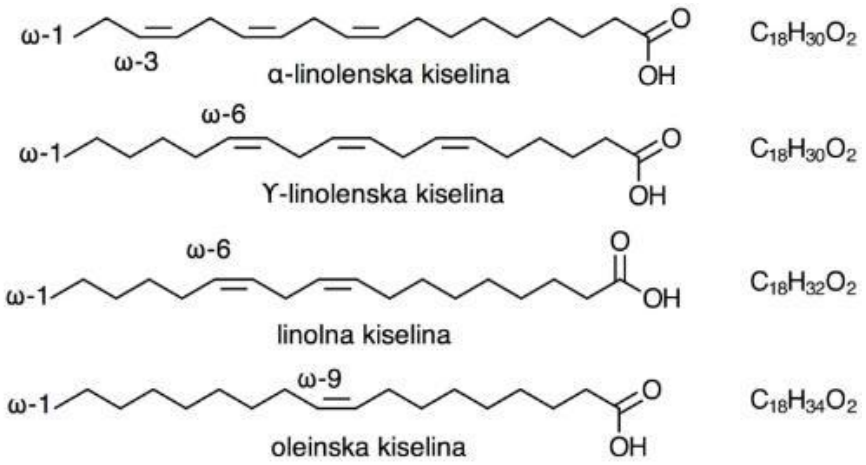
Zasićene masne kiseline su masne kiseline čiji ugljikovodični lanac ne sadrži dvostruke veze. Svi ugljikovi atomi unutar lanca zasićeni su atomima vodika, zbog čega su sve veze koje izgrađuju ove masne kiseline jednostruke (Swern, 1972). Zasićene masne kiseline koje se pojavljuju u prirodnim uljima obično sadrže od 12 do 22 atoma ugljika (Drevon; Rustan, 2005). Masne kiseline s većim brojem atoma ugljika unutar lanca imaju veću konzistenciju, sličnu voskovima. Povećanjem duljine ugljikovodičnog lanca rastu vrelište i točka topljenja, dok se vrijednost gustoće i topljivosti masti u vodi smanjuje (Hoffmann, 1989). Neke od zasićenih masnih kiselina prikazane su na **Slici 4** (Web 1).



Slika 4 Zasićene masne kiseline (Web 1)

Nezasićene masne kiseline

Ovisno o tome sadrže li jednu ili više dvostrukih veza unutar ugljikovodičnog lanca, razlikujemo mono- ili polinezasićene masne kiseline (Hoffmann, 1989). Dvostruke veze odgovorne su za sniženje tališta nezasićenih masnih kiselina, čime se trigliceridi ovih masnih kiselina pri 25 °C pojavljuju u obliku tekućine (Rac, 1964). Ulja s većim udjelom polinezasićenih masnih kiselina (linolna i linolenska) podložnija su oksidacijskom kvarenju u odnosu na ulja u čijem sastavu prevladavaju mononezasićene masne kiseline poput oleinske. **Slika 5** (Web 2) prikazuje neke od najvažnijih nezasićenih masnih kiselina, pri čemu su linolna i linolenska masna kiselina od izrazitog značaja. Zbog posjedovanja nekoliko dvostrukih veza, ljudski organizam ih nije sposoban samostalno sintetizirati te se zbog toga nazivaju esencijalnim masnim kiselinama (Odak, 2013). Nezasićene masne kiseline mogu se pojaviti u *cis* i *trans* obliku. Koji će izomer nastati, ovisi o tome hoće li se vodikovi atomi vezati s iste ili suprotne strane dvostruke veze. Ukoliko se vežu s iste strane dvostruke veze nastaju *cis* izomeri, u suprotnom nastaju *trans* izomeri. Struktura *cis* i *trans* izomera prikazana je na **Slici 6** (Web 3)**.** Iako imaju isti kemijski sastav, izomeri se znatno razlikuju prema fizikalnim svojstvima, stabilnosti i učinku na ljudsko zdravlje.



Slika 5 Nezasićene masne kiseline (Web 2)



Slika 6 Izomeri masnih kiselina (a) cis izomer, b) trans izomer) (Web 3)

2.1.2. Ulje podlanka

Camelina sativa L., poznata kao divlji lan ili podlanak, drevna je uljarica iz porodice krstašica (*Brassicaceae*) čije se sjeme prije 2000 godina koristilo kao dodatak kašama i kruhu u Europi i Skandinaviji (Hatt 1937). U današnje vrijeme se i dalje koristi u prehrani i krmivima zbog svog bogatog nutritivnog sastava te kao sirovina za proizvodnju jestivog biljnog ulja i biodizela. Ova jednogodišnja ili dvogodišnja uljarica ističe se po otpornosti na niske temperature te ne zahtijeva unos velikih količina vode, hranjivih sastojaka i pesticida na tlo na kojem raste. Preradom sjemenki koje sadrže oko 30-40 % ulja dobije se ulje izrazito bogato polinezasićenim masnim kiselinama (do 50 %) (Strasil, 1997). Sastav masnih kiselina prikazan u **Tablici 1** (Abramovič i sur., 2005) varira ovisno o načinu proizvodnje ulja, a najzastupljenije su dvije esencijalne masne kiseline: linolna (15 %) i α-linolenska (38 %) (Zubr, 1997).

Tablica 1 Masne kiseline *Camelina sativa* ulja prema različitoj literaturi (Abramovič i sur., 2005)

Masna kiselina	Sadržaj masnih kiselina (%)		
	Abramovič i sur. (2005)	Budin i sur. (1995)	Zubr i sur. (2002)
Palmitinska (16:0)	6,43 ± 0,01	5,7-8,4	5,3-5,6
Stearinska (18:0)	2,57 ± 0,01	1,4-3,5	2,3-2,7
Oleinska (18:1)	17,40 ± 0,30	14,2-3,5	14,0-16,9
Linolna (18:2) ω-6	16,90 ± 0,10	19,0-24,0	13,5-16,5
α-linoleinska (18:3) ω-3	35,20 ± 0,40	27,1-34,7	34,9-39,7
Arahidonska (20:0)	1,24 ± 0,05	2,0-8,1	1,2-1,5
Eikosadienska (20:2)	2,12 ± 0,02	2,0-8,1	1,7-2,0
Eikosatrienska (20:3)	1,61 ± 0,03	2,0-8,1	1,3-1,7
Eruka (22:1)	1,62 ± 0,03	0,0-4,0	2,6-3,0

Povoljan odnos omega-3 i omega-6 masnoća te otkriće njihovog povoljnog učinka na zdravlje krvožilnog sustava uzrokovalo je sve češće korištenje ulja *Camelina sative* u prehrani te razvoj novih obogaćenih proizvoda poput omega-3 margarina, preljeva, majoneza (Abramovič; Abram, 2005). Nusprodukt prešanja ove uljarice je pogača koja je iskoristiva kao dodatak krmivima jer u njoj preostane 10-14 % ulja te čak oko 40 % proteina. Na ovaj način se životinjski proizvodi obogaćuju esencijalnim masnim kiselinama (Pilgeram i sur., 2007). Sjeme *Camelina sative* sadrži i 25-45 % sirovih bjelančevina te oko 10 % vlakana, a njihov udio varira ovisno o okolišnim uvjetima rasta usjeva. Unatoč visokoj zastupljenosti polinezasićenih masnih kiselina, ovo ulje otporno je na oksidacijska kvarenja. Visok udio prirodnih antioksidanasa (tokoferola i fenola) zaslužan je za povećanu stabilnost ulja *Cameline* i sporije kvarenje u odnosu na neka druga polinezasićena ulja (Budin i sur., 1995; Abramovič i Abram, 2005). Udio pojedinih tokoferola u ulju prikazan je u **Tablici 2** (Zubr, 1997; Szterk i sur., 2010; Paterson, 1989).

Tablica 2 Udio tokoferola u *Camelina sativa* ulju (Zubr, 1997)

Tokoferoli u *Camelina sativa* ulju (mg/kg)	
α-tokoferol	28,07
β-tokoferol	-
γ-tokoferol	742
δ-tokoferol	20,47
Plastokromanol	14,94

Osim visokih koncentracija vitamina E, sjemenke *Cameline* izvrstan su izvor proteina, minerala, vitamina te vlakana. **Tablica 3** (Tanvar; Goyal, 2020) prikazuje udio pojedinih minerala u sjemenu *Camelina sative*.

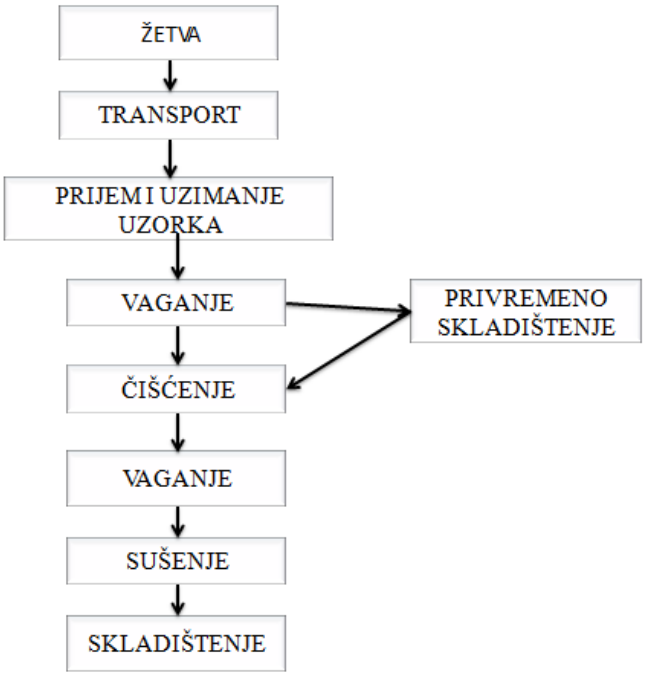
Tablica 3 Udio pojedinih minerala u sjemenu podlanka (Tanvar; Goyal, 2020)

Minerali	*Udio (µg/g)*	*Minerali*	*Udio (µg/g)*
Kalij	16,000	Natrij	600
Fosfor	14,000	Klor	400
Kalcij	10,000	Željezo	329
Magnezij	5100	Bakar	99
Sumpor	2400	Cink	69

2.2. PRIPREMA ULJARICA ZA SKLADIŠTENJE

Kako bi se proizvelo kvalitetno hladno prešano biljno ulje, sirovinu je potrebno na adekvatan način pripremiti za skladištenje. Pravilna priprema obuhvaća pažljivo izvršenu žetvu i sakupljanje plodova, detaljno čišćenje i učinkovito sušenje sirovine. Ovako pripremljenu sirovinu potom

je potrebno skladištiti pri najpogodnijim uvjetima, kako bi sačuvala svoja nutritivna svojstva sve do trenutka daljnje obrade (Dimić, 2005; Rac, 1964). Priprema sirovine za skladištenje predočena je shematski na **Slici 7**.



Slika 7 Priprema uljarice za skladištenje (Moslavac, 2015)

Žetva uljarca

Ukoliko je žetva izvršena na ispravan način kada je sjeme sirovine dovoljno zrelo, mogući gubitci i manjak kvalitete uljarice svedeni su na minimum. Branjem prezrelog sjemena ubrzavamo proces oksidacijskog kvarenja sirovine zbog većeg udjela slobodnih masnih kiselina, stoga je potrebno pomno pratiti zrelost sjemena prije same žetve. Ovisno o vrsti uljarice, održavanju žetvenih strojeva te pravilnog izbora vremena žetve mogući su određeni gubitci. Koliki će oni biti i koliko će se sačuvati kvaliteta sirovine ovisi o tri perioda žetve:

- period prije žetve (bolesti biljke, napad insekata, lom biljke, priustvo korova, klima);
- period tijekom žetve (brzina kretanja žetvenih uređaja, ručno ili strojno branje, dimenzije sita);
- period po završetku žetve (fizički čimbenici, oksidacija i hidroliza, klijanje sjemena).

Stalnim nadzorom bioloških i biokemijskih posliježetvenih reakcija unutar sjemena ograničava se mogućnost narušavanja kvalitete. Ukoliko su mehanička oštećenja sjemena i negativne promjene uvjeta skladištenja (povišenje temperature i vlage) svedena na minimum, dolazi do usporavanja rekcija koje uzrokuju kvarenje (Dimić, 2005; Moslavac, 2015).

Transport uljarice

Znatan broj uljarica moguće je transportirati i skladištiti ukoliko zbog svoje specifične građe ploda ne zahtijevaju brzu preradu. Transport treba obaviti na način da se sirovina maksimalno zaštiti od vlage, okolišnih kontaminanata i mehaničkih oštećenja prilikom utovara i istovara. Sirovinu je kamionima, brodovma i željeznicama moguće transportirati unutar vreće ili rufuze. Za transport sirovine s višeg položaja na niži koriste se okomito ili koso postavljene limene ili drvene cijevi ili elevatori. Za vodoravni transport sipkog materijala na manjim kosinama koristili su se pužni transporteri, ali su ih u današnje vrijeme najvećim dijelom zamijenile transportne trake. Osim navedenih transportnih uređaja, sirovinu je moguće transportirati i pneumatskim transportom pomoću ciklona (Rac 1964; Moslavac 2015).

Čišćenje sjemena

Čišćenje je tehnološka operacija kojom se razdvajaju poželjne (sjeme) i nepoželjne (primjese) krute čestice. Nakon žetve i transporta sjeme u sebi sadrži određeni udio nepoželjnih primjesa poput zemlje, trave, dijelova biljke i kamenja pokupljenih s tla koje mogu nepovoljno utjecati na uskladištene sjemenke. Ovisno o tome potječu li od same biljke ili iz okoline, razlikujemo vlastite i srane primjese. Uklanjanjem nečistoća povećavamo vrijednost kvalitete ulja i pogače te sprječavamo potencijalno oštećenje strojeva unutar pogona. Razdvajanje krutih čestica od sjemena provodi se prosijavanjem i rešetanjem (ravna i cilindrična sita), uporabom jakih magneta (paramagneti ili elektromagneti), pranjem i četkanjem (maslina i buča) te provjetravanjem (sortiranje na temelju različite aerodinamike). Također, moguće je koristiti triere (sortiranje sjemena po obliku) i hidrociklone koji rade na temelju razlike u specifičnoj težini (Rac 1964; Moslavac 2015).

Sušenje uljarica

Sušenje uljarica provodi se s ciljem snižavanja sadržaja vlage u sjemenkama kako bi se spriječile nepoželjne biološke i enzimske aktivnosti unutar zrna. Sirovina s visokim udjelom vlage ima manju ekonomsku vrijednost zbog manjeg udjela suhe tvari. Visok udio vode u sirovini pospješuje rast mikroorganizama i povećava kiselost ulja, čime se narušava kvaliteta ulja. Ukoliko se žetva obavlja pri adekvatnim vremenskim uvjetima i u trenutku odgovarajuće zrelosti, sjeme će se manjim dijelom samo sušiti tokom žetve te se sušenje neće morati provoditi do same prerade uljarice. U suprotnom sušenje je potrebno provesti prije samog skladištenja. Ovo ne vrijedi za proizvodnju hladno prešanih ulja, kod kojih je poželjan toplinski tretman nakon žetve. Njime se inaktiviraju enzimi te se znatno usporavaju reakcije hidrolize ulja, čime se osigurava duže skladištenje sirovine i manja kiselost ulja. Sjemenke uljarice sadrže vodu u obliku slobodne, vezane i kristalne vode, pri čemu je od spomenutih najlakše ukloniti slobodnu vodu. Učinkovito uklanjanje vezane vode ovisi o relativnoj vlažnosti zraka. Sadržaj vlage pri kojem sjeme miruje je najviše 10 % za sjeme krupnog i 6 % za sjeme sitnog zrna. Prilikom sušenja potrebno je osigurati adekvatnu temperaturu jer povišenje temperature sa sobom nosi neželjene reakcije poput denaturacije proteina, hidrolizu triglicerida, nastanak policikličkih aromatskih ugljikovodika te ubrzano oksidacijsko kvarenje ulja. **Tablica 4** prikazuje idealne temperature sušenja pojedinih sirovina (Rac 1964).

Tablica 4 Idealne temperature sušenja pojedinih sirovina (Rac 1964)

Vrsta sjemenja	*Temp. zraka (°C)*	*Temp. sjemenja (°C)*
Suncokret	200—220	50—65
Lan	140—150	50—60
Konoplja	180—190	40—50
Soja	50	25
Repica	80	40

Ovisno o principu dovođenja i predaje topline sirovini namjenjenoj za sušenje, sušenje je moguće provesti:

- Kondukcijom (kontaktom) – sirovina je u neposrednom kontaktu sa zagrijanim metalnim površinama;
- Konvekcijom – direktno zagrijavanje sirovine toplim zrakom ili sagorjevnim plinovima;
- Zračenjem – korištenjem infracrvenih zraka.

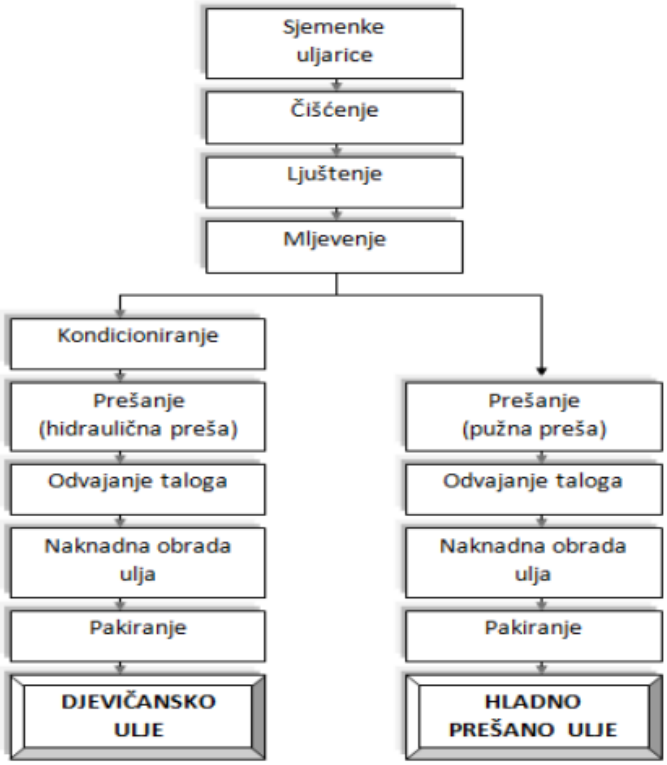
Najčešća izvedba sušare je protočna sušara koja je primjenjiva je za sve vrste sirovina, a radi na principu kondukcije i konvekcije (Rac, 1964; Dimić, 2005; Žuljević, 2015).

Skladištenje

Količina uljarice koja se smješta u skladišta (magazine) ili u silose mora zadovoljiti potrebe prerade kroz duži vremenski period, stoga je potrebno maksimalno očuvanje pojedinih korisnih sastojaka. Sitnosjemena zrna koja sadrže veći udio nezasićenih masnih kiselina poput *Camelina sative* i lana zahtjevaju što niže razine vlage za pravilno skladištenje u odnosu na uljarice krupnijeg sjemena. Ovisno o duljini vremena čuvanja sirovina se može skladištiti privremeno (kratko) ili trajno (dulji vremenski period). Glavna mjesta skladištenja sirovine su podna skladišta i silosi. Privremeno skladištenje podrazumijeva odlaganje sirovine u improvizirane prostore koji ne sadrže sušare i čistilice kroz kraći vremenski period. Sjeme uljarica nasipa se unutar vreća ili se čuva u rasutom stanju s određenim pokrovom. Stalna skladišta predstavljaju sigurniji način čuvanja sirovine te manju izloženost sjemena štetočinama i oksidacijskim promjenama. Prostori su namijenjeni isključivo čuvanju sjemenki sirovine, a mogu biti izvedeni u tipu podnih skladišta ili silosa. Silosi mogu biti izrađeni od drveta, armiranog betona, opeke, ili čelika, pri čemu su drveni silosi izrazito opasni ukoliko dođe do požara. Zbog mogućnosti samozapaljenja sirovine prilikom skladištenja postoje standardi za količinu vlage u različitim sirovinama (Rac, 1964; Dimić, 2005; Žuljević, 2015).

2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Hladno prešana ulja su proizvodi dobiveni iz odgovarajućih sirovina isključivo mehaničkim postupcima (prešanjem), bez primjene topline. Ukoliko se želi proizvesti hladno prešano ulje, temperature sirovog ulja na izlasku iz preše ne smiju prijeći 50 °C. U svrhu poboljšanja kvalitete, sirovo ulje moguće je čistiti pranjem vodom, filtriranjem, centrifugiranjem i dekantiranjem (NN 11/2019). Prije samog prešanja, potrebno je osigurati najvišu moguću kvalitetu sirovine za prešanje adekvatnim čišćenjem, sušenjem, ljuštenjem i mljevenjem sjemenki uljarice zbog odsustva procesa rafinacije sirovog ulja. Primjenom navedenih postupaka se, osim dobre kvalitete, osigurava i lakše izdvajanje ulja. Za razliku od toplog prešanja kod kojeg dolazi do znatnih gubitaka arome, hladno prešanje omogućuje očuvanje boje, mirisa i okusa ulja. Osim navedenog, hladno prešana jestiva ulja sadrže veće koncentracije esencijalnih masnih kiselina i tokoferola (Butinar i sur., 2011; Kostadinovic i sur., 2013). Upravo zbog ove činjenice, hladno prešana biljna ulja znatno su skuplja od toplo prešanih. Iako je hladno prešanje bolje po pitanju senzorskih sojstava, veća je količina zaostalog ulja u pogači, odnosno ovako prešano ulje ima manji prinos (Prce, 2014; Bockisch, 1998). Tehnološki postupak proizvodnje jestivih hladno prešanih i djevičanskih ulja prikazan na **Slici 8** (Dimić i sur., 2002) uključuje pripremu sjemenki uljarice za izdvajanje ulja te mehaničko izdvajanje ulja. Koje korake će uključivati priprema, ovisi o vrsti sirovine. Sjemenke *Camelina sative* su sitne, zbog čega je provedba mljevenja i usitnjavanja nepotrebna. Kod uljarica većih sjemenki, proces pripreme uključuje čišćenje, sušenje, ljuštenje i mljevenje.



Slika 8 Shema proizvodnje djevičanskog i hladno prešanog biljnog ulja (Dimić i sur., 2002)

2.3.1. Čišćenje sjemenki

Čišćenjem se uklanjaju sve zaostale organske i anorganske nečistoće koje mogu znatno narušiti kvalitetu hladno prešanog ulja. Za razliku od čišćenja sirovine prije skladištenja, kod čišćenja sirovine prije prešanja nedopustivo je zaostajanje bilo kakvih nečistoća (Dimić, 2005).

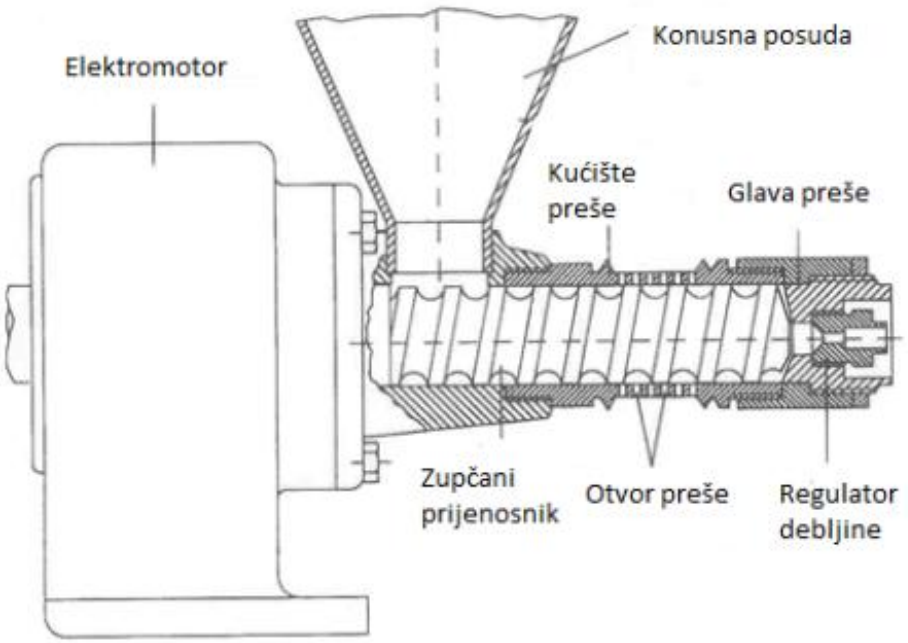
2.3.2. Prešanje

Prešanje je tehnološki postupak gdje se mehaničkom ekstrakcijom i primjenom visokog tlaka izdvaja ulje iz uljarica. Osnovni zahtjevi prešanja su zadržavanje okusa i mirisa karakterističnih za sirovinu te zadržavanje prirodnih svojstava ulja (Čorbo, 2008). Prešanje se najčešće provodi na pužnim prešama, iako je moguća primjena i hidrauličkih. Koja će preša biti korištena, ovisi o izboru same sirovine i vrste ulja koju želimo proizvesti. Prešanje sjemenki *Camelina sative* provest će se na pužnoj preši, stoga će princip njezina rada biti detaljnije objašnjen u nastavku. Početku prešanja prethodi podešavanje parametara preše

(temperatura grijača glave preše, veličina otvora preše za izlaz pogače te frekvencija elektromotora). Cilj prilagodbe parametara je dobivanje visokokvalitetnog hladno prešanog ulja sa što većim iskorištenjem sirovine (Krzalko, 2016; Dimić, 2005).

2.3.3. Pužna preša

Pužne preše sastoje se od puža s košem čvrste konstrukcije, uređaja za punjenje i doziranje sirovine, uređaja za regulaciju debljine pogače, zupčanog prijenosnika i kućišta preše, kako je prikazano na **Slici 9** (Zlosa, 2017). Koš čine štapići cjevastog oblika, a jaka konstrukcija izrazito je bitna zbog otpornosti na visoke tlakove unutar preše. Koliko brzo će se koš trošiti i mijenjati, ovisi o vrsti konstrukcijskog materija od kojeg su izrađeni, o vrsti prešane sirovine i nastalom tlaku prilikom prešanja.



Slika 9 Dijelovi kontinuirane pužne preše (Zlosa, 2017)



Slika 10 Laboratorijska pužna preša

Na **Slici 10** prikazana je laboratorijska pužna preša na kojoj je izvršeno prešanje sjemenki *Camelina sative*. Ulaskom sirovine kroz konusnu posudu za doziranje, pužnica gura i sabija sjemenke uljarice kroz koš preše. Smanjenjem promjera koša dolazi do povećanja radnog tlaka unutar preše te cijeđenja sirovog ulja izlaskom kroz uski prostor. Radni tlak i debljinu pogače moguće je regulirati promjenom promjera osovine puža. Smanjenjem promjera nastaje veći radni tlak unutar preše (Dimić i Turkulov, 2000; Rac, 1964). Postoje razne izvedbe puža i slobodnog prostora kontinuiranih pužnih preša ovisno o namjeni preše i željenom kapacitetu. Djelomičnim prešanjem, koje je ujedno i kontinuirano, zaostaje oko 20 % ulja u pogači. Za dobivanje više ulja iz pogače, provodi se ponovno prešanje uz prethodnu pripremu pogače. Stupanj djelovanja ovakvih preša iznosi 50-60 %. Postoje i završne preše kod kojih je udio ulja u pogači nakon završnog prešanja 5-7 % , a stupanj djelovanja 80-90 % (Čorbo, 2008; Dimić i Turkulov, 2000). Po završetku hladnog prešanja, u svrhu poboljšanja kvalitete i organoleptike, potrebno je ukloniti zaostale nečistoće iz sirovog ulja. Netopljive nečistoće mogu se ukloniti filtracijskim metodama, taloženjem ili sedimentacijom, dekantiranjem ili centrifugiranjem (NN 11/2019; Galović, 2018).

2.4. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

U kojoj mjeri će se biljno ulje pokvariti ovisi o nekoliko čimbenika, od kojih su najvažniji kemijski sastav ulja (udio nezasićenih masnih kiselina), vrsta uljarice te načini njezine prerade i skladištenja. Razlikujemo dvije vrste kvarenja biljnih ulja, a to su:

- Enzimsko i mikrobiološko kvarenje (hidrolitička razgradnja, β-ketooksidacija) te
- Kemijski procesi kvarenja (autooksidcija, termooksidacija i reverzija).

Negativne promjene do kojih dolazi kvarenjem biljnih ulja uključuju promjenu prehrambene vrijednosti, gubitak vitamina i esencijalnih masnih kiselina, nastanak peroksida, malondialdehida te promjenu izvornih organoleptičkih svojstava ulja. Problem ovakvog ulja nije samo niska kvaliteta, nego i opasnost za zdravlje zbog nastalih štetnih nusprodukata kvarenja (Čorbo, 2008; Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

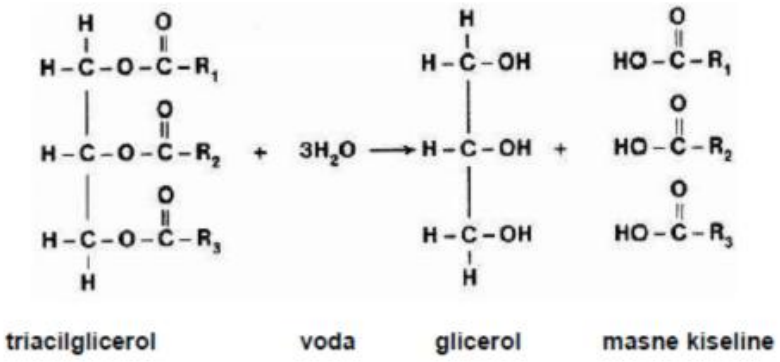
2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Do enzimskog i mikrobiološkog kvarenja biljnih ulja dolazi zbog činjenice da svaka sirovina u sebi sadrži određenu količinu mikroorganizama i enzima koji procesom prerade dospiju u ulje. Koliko će oni biti aktivni, ovisi o nizu čimbenika poput temperature, pH vrijednosti te udjela vlage odnosno vode. Povišena temperatura pospješuje aktivnost enzima poput lipaza, dok se mikrobiološka kvarenja uglavnom očekuju u proizvodima s višim udjelom ulja i masti. Ukoliko se sirovinu neadekvatno skladišti, procesi kvarenja bit će više izraženi. Enzimski i mikrobiološki procesi podrazumijevaju hidrolitičku razgradnju i β-ketooksidaciju (Čorbo, 2008).

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitičku razgradnju ulja uzrokuju enzimi lipaze, zbog čega je drugi naziv ovog kvarenja lipoliza. Izraženo svojstvo kemoselektivnosti lipaza čini ih važnim biokatalizatorom. Vrlo su stabilne unutar organskih otapala i ne zahtjevaju nikakve kofaktore kako bi katalizirali određenu reakciju (Goswami i sur., 2013). Mogućnost inaktivacije ovog enzima zahtjeva

temperature više od 80 °C i niže od -20 °C, čime se prekidaju reakcije hidrolize ulja (Rade i sur., 2001; Zlosa, 2017). Osim lipaze, za reakciju hidrolitičke razgradnje potrebna je prisutnost vlage i povišene temperature koja pospješuje reakciju. Lipaze kataliziraju hidrolizu esterskih veza unutar triacilglicerola, čime se u ulje oslobađaju slobodne masne kiseline i glicerol te dolazi do nastanka mono- i diglicerida, kako je prikazano na **Slici 11** (Drljepan, 2014).



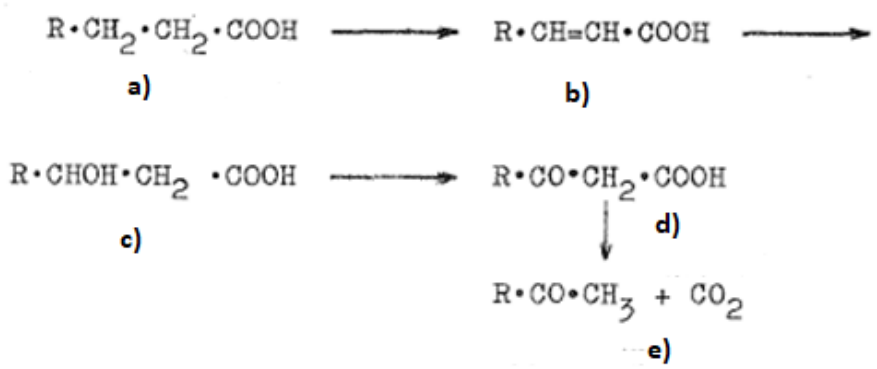
Slika 11 Hidrolitička razgradnja triacilglicerola (Drljepan, 2014.)

Određivanjem udjela SMK dobije se uvid o tome u kojoj su se mjeri unutar ulja dogodile hidrolitičke promjene. Pravilnik o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) definira najveći dopušten udio SMK u pojedinim kategorijama u jestivim biljnim uljima. Maksimalno dopuštena vrijednost SMK u hladno prešanim i djevičanskim uljima iznosi 2 % gdje su SMK izražene kao postotak oleinske kiseline. Slobodne masne kiseline se u prehrambenoj industriji koriste kao arome za mliječne i pekarske proizvode, zbog čega se lipoliza često provodi u kontroliranim uvjetima. Kao produkt hidrolitičkog kvarenja nastaju i ketoni koji su zaslužni za neugodan miris i okus ulja. Slobodne masne kiseline nisu poželjne unutar ulja zbog urokovanja povećane kiselosti, oksidacijskih reakcija koje smanjuju stabilnost ulja te mogućnosti uzrokovanja korozije strojeva (Lelas, 2008).

β-ketooksidacija

Ova vrsta kvarenja pojavljuje se kod masti i biljnih ulja s većim udjelom kratko- i srednjelančanih masnih kiselina, gdje uzokuje miris užeglosti i obojenje masti.

Mikroorganizmi koji uzrokuju β-ketooksidaciju su gljivice *Aspergillus* i *Penicillium* te bakterije *Bacillus subtilis* i *Bacillus mesentericus*. Načini sprječavanja ovog kvarenja uključuju postupke kojima će se spriječiti rast navedenih mikroorganizama. To je moguće postići pasterizacijom i sterilizacijom na odgovarajućoj temperaturi, dodatkom konzervanasa i ostalih aditiva te namještanjem pH vrijednosti nepovoljne za rast mikroorganizama. Naziv reakcije potječe od činjenice da mikroorganizmi napadaju metilensku skupinu zasićene masne kiseline u β - položaju prema karboksilnoj skupini, čime kao glavni produkt ove reakcije nastaju β-keto kiseline. Navedena reakcija prikazana je na **Slici 12** (Moslavac, 2015) događa se uz prisutnost kisika iz zraka. Sekundarni produkti β-ketooksidacije su metil ketoni koji uzrokuju neugodan miris ovako pokvarenog biljnog ulja (Čorbo, 2008).



Slika 12 Kvarenje ulja β-ketooksidacijom ((a)zasićena masna kiselina, b) β-nezasićena masna kiselina, c) β-hidroksi masna kiselina, d) β-keto kiselina, e) metil keton) (Moslavac, 2015)

2.4.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja ulja obuhvaćaju:

- autooksidaciju;
- termooksidacijske promjene te
- reverziju.

Autooksidacija

Autooksidacija je kemijski proces kvarenja ulja i masti kod kojeg se kisik iz zraka veže na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina uz nastanak slobodnih radikala. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja ponajviše ovisi o sadržaju dvostrukih veza unutar polinezasićenih masnih kiselina. Što ih je više, to će se ova reakcija brže odvijati. Lančane reakcije oksidacije započinju stvaranjem slobodih radikala, nestabilnih kemijskih spojeva čija je visoka reaktivnost posljedica posjedovanja nesparenog elektrona. Radikali nastaju homolitičkim cijepanjem kovalentne veze, prilikom čega svaki elektron pripadne jednom atomu. Autooksidacija se odvija u tri faze:

1. Inicijacija: Dolazi do stvaranja slobodnih radikala masnih kiselina (R•) vezanjem kisika iz zraka na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina (RH). Ova faza se odvija sporo zbog odsustva ili niske koncentracije hidroperoksida.

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

2. Propagacija: Vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina (R•) nastaju slobodni radikali peroksida (ROO•) koji oduzimaju vodik drugoj masnoj kiselini (RH). Na ovaj način nastaje hidroperoksid (ROOH) i još jedan slobodni radikal (R•):

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

Hidroperoksidi se smatraju katalizatorima reakcije autooksidacije. Djelovanjem povišene temperature lako se razgrađuju na slobodne radikale (RO•, ROO•) i razgradne oksidacijske produkte (ketoni, aldehidi i dr.) odgovorne za užegli miris ulja.

Razgradnja hidroperoksida:

$$ROOH \rightarrow RO\bullet + \bullet OH$$
$$2\ ROOH \rightarrow ROO\bullet + RO\bullet + H20$$
$$OH\bullet + RH \rightarrow R\bullet + H2O$$
$$RO\bullet + RH \rightarrow R\bullet + ROH$$

3. Terminacija: Međusobnim povezivanjem slobodnih radikala dolazi do stvaranja inaktivnih i stabilnih polimernih molekula:

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

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

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

Terminacija predstavlja kraj procesa autooksidacije. Reakcije autooksidacije pospješuje prisutnost prooksidansa: svjetla, iona metala (Cu, Mn, Ni) i povišene temperature, a usporava ju dodatak antioksidanasa koji na sebe vežu slobodne radikale. Dodatno usporavanje oksidacijskih reakcija moguće je postići čuvanjem biljnih ulja u tamnim bocama i prostorijama bez dnevnog svjetla (Shahidi, 1997; Galović, 2018; Moslavac, 2015; Čorbo, 2008).

Termooksidacijske promjene

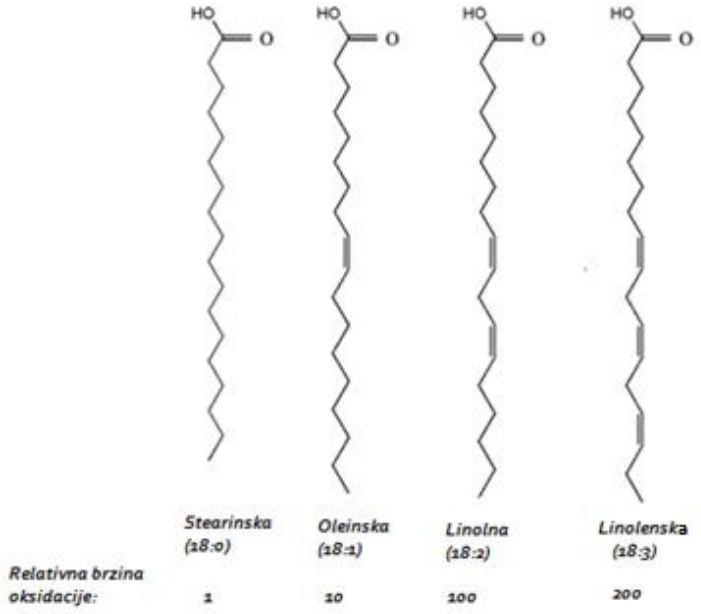
Do termooksidacijskih promjena dolazi zagrijavanjem ulja na temperaturama većim od 150 °C. U kojoj mjeri će nastupiti ove promjene ovisi o prirodnom sastavu ulja (udio antioksidanasa i nezasićenih masnih kiselina), vremenu zagrijavanja i visini temperature. Masne kiseline s većim brojem dvostrukih veza podložnije su termooksidacijskim promjenama, stoga prilikom prženja i kuhanja hrane treba izbjegavati korištenje ulja u kojima takve kiseline dominiraju. Kao zamjena se preporučuju biljne ili animalne masti u čijem sastavu prevladavaju zasićene masne kiseline. Termooksidacijskim promjenama stvaraju se nepoželjni produkti koji negativno utječu na kvalitetu ulja (hidroperoksidi, ciklične masne kiseline i dr.) uključujući i neke kancerogene spojeve te dolazi do povećanja viskoznosti i tamnjenja takvog ulja. Također, gube se nutritivne komponente poput esencijalnih masnih kiselina. Uvid u termooksidacijske promjene i nastale nusprodukte moguće je dobiti određivanjem jodnog broja, novonastalih spojeva i polimera te određivanjem indeksa refrakcije i viskoziteta (Krzalko, 2016; Prce, 2014; Galović, 2018).

Reverzija

Reverzija je kemijsko kvarenje biljnih ulja koje karakterizira neugodan okus i miris ulja (po ribi, travi), posebno naglašen prilikom zagrijavanja ulja. Ova reakcja uzrokovana je djelovanjem autooksidacijskih nusprodukata zaostalih u ulju. Reverzija se najčešće pojavljuje kod sojinog i repičinog ulja gdje nastaje razgradnjom linolenske kiseline. Nastaje tijekom kraćeg skladištenja biljnog ulja i uzrokuje smanjenu održivost takvog ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Zlosa, 2017).

2.5. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Koliko će neko biljno ulje biti termooksidacijski stabilno, ovisi o količini nezasićenih masnih kiselina u strukturi triglicerida te o sadržaju prirodnih antioksidanasa. Veći stupanj nezasićenosti masnih kiselina uzrokuje veću oksidativnu nestabilnost. Brzina oksidacije biljnih ulja proporcionalna je broju dvostrukih veza unutar nezasićenih masnih kiselina, a povećava se sljedećim redoslijedom: stearinska masna kiselina(1) < oleinska(10) < linolna(100) < linolenska(200). Na **Slici 13** (Kodali, 2002) uspoređene su relativne brzine oksidacije najzastupljenihih masnih kiselina u biljnim uljima. Očuvanje stabilnosti i produljenje kvalitete biljnih ulja moguće ostvariti dodatkom antioksidanasa i sinergista.



Slika 13 Usporedba relativnih brzina oksidacije (Kodali, 2002)

2.5.1. Antioksidansi

Antioksidansi su spojevi koji odgađaju, usporavaju ili sprječavaju autooksidacijske promjene unutar biljnih ulja na način da na sebe vežu slobodne radikale. Najbolja antioksidacijska svojstva imaju polifenolni spojevi, vitamini, karotenoidi i lecitin. Osim vezanja slobodnih radikala, u svrhu zaštite ulja od nepoželjnih promjena, mogu reagirati i s metalnim ionima te kisikom, čime ga uklanjaju iz zatvorenih sustava. Primarni antioksidansi vežu visokoreaktivne lipidne radikale čime nastaju termodinamički stabilniji spojevi. Sekundarni ili preventivni antioksidansi djeluju na način da razgrađuju hidroperokside te time koče lančane reakcije autooksidacije. Koliko je neki antioksidant aktivan, moguće je pratiti kvantitativnim određivanjem autooksidacijskih produkata (Shahidi, 1992). Visok udio antioksidanasa u ulju ne mora nužno značiti i visoku oksidacijsku stabilnost takvog ulja. Ovo proizlazi iz činjenice da pojedini antioksidansi u velikim količinama unutar biljnih ulja djeluju prooksidativno (Bandoniene i sur., 2000). Dodatkom u odgovarajućim količinama, antioksidansi mogu usporiti oksidacijske promjene i održivost ulja za tri do šest puta (Yanishlieva i Marinova, 2001). Ulje u svom prirodnom sastavu sadrži određenu količinu prirodnih antioksidanasa poput tokoferola i fenolnih spojeva. Neki od čimbenika koji izravno utječu na antioksidativno djelovanje prikazani su **Tablici 5** (Shahidi, 2005).

Tablica 5 Faktori koji utječu na antioksidacijsku aktivnost (Shahidi, 2005)

Antioksidans	**Sastav hrane koju se želi stabilizirati**	**Uvjeti skladištenja i termičke obrade**
Kemijska struktura Redoks porencijal Polarnost Topljivost Koncentracija	Prisutnost antioksidanasa Prisutnost sinergista Prisutnost prooksidanasa Udio masne i vodene faze	Vrijeme skladištenja Temperatura skladištenja Dostupnost kisika Temperatura zagrijavanja Vrijeme zagrijavanja

Antioksidansi korišteni u ljudskoj prehrani trebaju zadovoljavati sljedeće uvjete: dobra topljivost u uljima i mastima, postizanje željenog djelovanja primjenom malih koncentracija (0,005-0,02 %), cjenovna prihvatljivost, njihova laka identifikacija unutar proizvoda, primjenjivost na proizvode, a ne samo na ulja i masti, nemogućnost promjene boje, mirisa i okusa proizvoda nakon termičke obrade ili skladištenja (Čorbo, 2008). Postoje prirodni i sintetski antioksidansi, a u praksi se najčešće koriste njihove mješavine. Usporedba prednosti prirodnih antioksidanata u odnosu na sintetske prikaza je **Tablicom 6** (Shahidi, 2005).

Tablica 6 Prednosti i nedostaci prirodnih antioksidanasa u odnosu na sintetske (Shahidi, 2005)

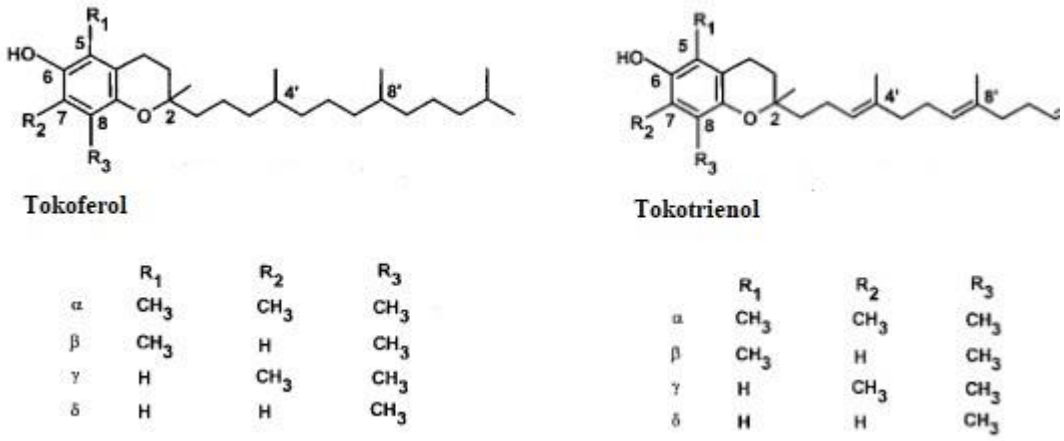
Prednosti	Nedostaci
Prihvatljivost kod potrošača	Promjenjiv sastav i aktivnost
Velik izbor antioksidanasa	Prisutnost drugih tvari
Prihvaćaju zdravstveni službenici	Niže antioksidativno djelovanje
Zamjenjiv sastojcima hrane	Potreban dodatak velikih količina
Mogućnost označavanja kao arome	Mogućnost negativnog utjecaja na senzorska
Pozitivan ztjecaj na senzorska svojstva	svojstva
Djeluju kao zaštitni agensi	Manje dostupni u odnosu na sintetske

Prirodni antioksidansi

Pod prirodne antioksidanse spadaju brojni pigmenti (karotenoidi, likopen i dr.), tokoferoli, vitamin A, C, minerali (Se, Zn), biljni ekstrakti bogati polifenolnim spojevima (ekstrakt zelenog i rtanjskog čaja, kadulje, ružmarina) te određene aminokiseline i dipeptidi. Neki od navedenih antioksidanasa dospjevaju u ulje iz same uljarice, a ostali se mogu dodavati u koncentracijama dobre proizvođačke prakse.

Tokoferoli

Tokoferoli su antioksidansi prirodno sadržani u gotovo svim biljnim uljima. Mogu se pronaći u udjelima 0,03-0,1 %, a čine neosapunjivu komponentu biljnih ulja. **Slika 14** (Shahidi, 2005) prikazuje kemijsku strukturu tokola (tokoferola i tokotrienola). Kemijski gledano, to su molekularni ciklički alkoholi koji se mogu pojavljivati u u α, ß, γ i δ oblicima.



	R_1	R_2	R_3
α	CH_3	CH_3	CH_3
β	CH_3	H	CH_3
γ	H	CH_3	CH_3
δ	H	H	CH_3

	R_1	R_2	R_3
α	CH_3	CH_3	CH_3
β	CH_3	H	CH_3
γ	H	CH_3	CH_3
δ	H	H	CH_3

Slika 14 Kemijska struktura tokola (lijevo- tokoferol, desno- tokotrienol) (Shahidi, 2005)

Svaki tokoferol ima različito antioksidacijsko i biološko djelovanje, pri čemu su se kao najbolji antioksidansi pokazali γ-tokoferol i δ-tokoferol (Gunstone, 2004). α-tokoferol poznat je pod nazivom vitamin E zbog svog dobrog vitaminskog djelovanja. Tokoferoli imaju povoljan utjecaj na ljudsko zdravlje, naročito u kombinaciji s nekim drugim antioksidansima (Sabilov i sur., 2009). **Tablica 7** prikazuje udio pojedinih tokoferola u različitim vrstama ulja (Gunstone, 2008; Dundović, 2020). Ukupna količina tokola u biljnim uljima raste porastom stupnja nezasićenja ulja (Shahidi, 2005).

Tablica 7 Udio pojedinih tokoferola u različitim vrstama ulja

VRSTA ULJA	α-tokoferol (ppm)	β-tokoferol (ppm)	γ-tokoferol (ppm)	δ-tokoferol (ppm)
Repičino ulje	179	0	415	10
Palmino ulje	190	0	0	0
Sojino ulje	120	10	160	190
Suncokretovo ulje	610	10	30	10

Sintetski antioksidansi

Najčešće korišteni sintetski antioksidansi su butilhidroksianisol (BHA), butilhidroksitoluen (BHT), TBHQ (tercijarni butilhidrokinon), dodecil galat (DG) butil galat (BG), OG (oktil galat) i

propil galat (PG). Dobiveni su kemijskim putem te se svrstavaju pod aditive, a prema kemijskom sastavu pripadaju fenolnim spojevima (Volmut, 2010). Pravilnik o prehrambenim aditivima (NN 81/2008) definira u kojoj količini ih je moguće dodati u ulja i masti. Većinom se dodaju u količinama 0,01 do 0,02 % (Čorbo, 2008). Količina njihove prisutnosti može se utvrditi primjenom plinske kromatografije. Kemijski dobiveni antioksidansi su u prehrambenoj industriji dostupniji i jeftiniji, ali se unatoč tome prirodni antioksidansi češće primjenjuju zbog bolje učinkovitosti. Neka od svojstava sintetskih antioksidanasa prikazana su u **Tablici 8** (Shahidi, 2005).

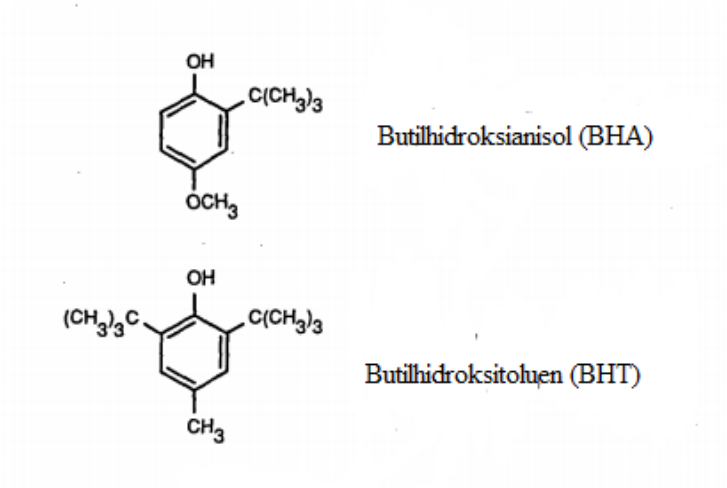
Tabela 8 Svojstva sintetskih antioksidanasa (Shahidi, 2005)

	Butilhidroksianisol (BHA)	**butilhidroksitoluen (BHT)**	**Propil galat (PG)**	**Dodecil galat (DG)**	**tercijarni butilhidrokinon (TBHQ)**
Talište	50-52	69-70	146-148	146-148	126-128
Konzistencija	Voštane pahuljice	Kristalna,bijela	Kristalna,bijela	Kristalna,bijela	Žuto smeđi kristali
Sinergizam	BHT, galati	BHA	BHA	BHA	-
Topljivost u:					
Vodi	0	0	<1	<1	<1
Propilen glikolu	50	0	6,5	4	30
Glicerolu	1	0	25	-	<1
Svinjskoj masti	30-40	50	1	-	5-10
Kukuruznom ulju	30	40	0	0	10

Butilhidroksianisol (BHA)

BHA dolazi kao voštane pahuljice bijele boje izuzetno topljive u mastima i netopljive u vodi. Najučinkovitiji je antioksidans korišten u hrani te čuva boju i okus esencijalnih ulja.

Butilhidroksitoluen (BHT) dolazi kao kristalni spoj bijele boje, topljiv u mastima i netopljiv u vodi. Učinkovitiji je kod sprječavanja oksidacijskih procesa u životinjskim mastima nego u biljnim uljima. **Slika 15** prikazuje kemijsku strukturu BHA i BHT (Shahidi, 2005).



Slika 15 Kemijska struktura BHA i BHT (Shahidi, 2005)

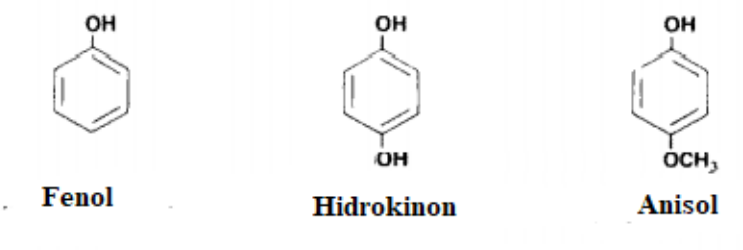
Mehanizam djelovanja antioksidansa

Antioksidansi (AH) mogu usporiti lančane reakcije autooksidacije na nekoliko načina, ovisno o njihovom kemijskom sastavu. Jedan od njih je doniranje atoma vodika (H) slobodnom radikalu masne kiseline ili radikalu peroksida (ROO·) čime ih inaktiviraju.

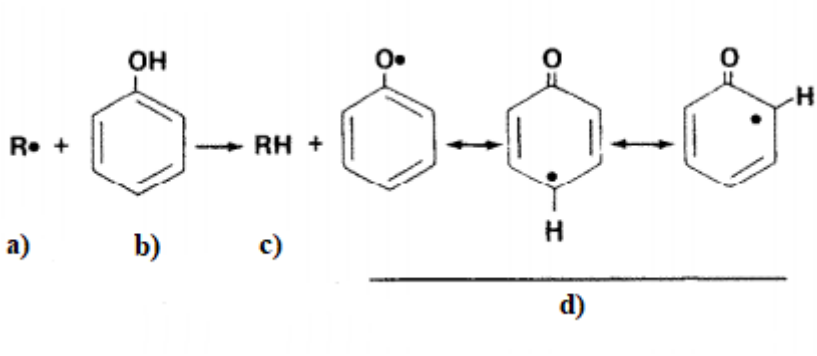
$$AH + R\bullet \rightarrow RH + A\bullet$$

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

Na ovaj način radikale inaktiviraju fenolni spojevi, prijenosom atoma vodika s hidroksilne skupine. Tipične fenolne strukture prikazane su na **Slici 16** (Sherwin, 1978), a njihov mehanizam antioksidativnog djelovanja na **Slici 17** (Sherwin, 1978). Općenito, da bi neki spoj bio antioksidans, mora posjedovati sposobnost lakog otpuštanja atoma vodika.



Slika 16 Tipični fenolni spojevi (Sherwin, 1978)



Slika 17 Mehanizam djelovanja fenolnih antioksidanasa u biljnim uljima (a- slobodni radikal masne kiseline, b- fenolni spoj, c- molekula ulja, d- slobodni radikal antioksidansa - stabilni rezonancijski hibrid) (Sherwin, 1978)

Drugi način usporavanja lančanih reakcija autooksidacije uključuje reakciju slobodnog radikala antioksidansa (A•) sa slobodnim radikalima masne kiseline (R•) ili peroksida (ROO•) (Krzalko, 2016; Moslavac, 2015).

A • + R• → RA

A • + ROO• → ROOA

2.5.2. Sinergisti

Sinergisti se definiraju kao tvari koje pospješuju djelovanje antioksidansa iako sami nemaju antioksidacijsku aktivnost (Shahidi, 2005). Najčešće korišteni sinergisti u prehrambenoj industriji su lecitin, limunska, octena, vinska i askorbinska kiselina te askorbil palmitat i neke anorganske kiseline. Zakonski propisi reguliraju u kojoj se koncentraciji mogu dodati u biljna ulja i masti. Obično se dodaju u količinama 0,005 - 0,02 % (Čorbo, 2008). Unutar masti i ulja vežu i inaktiviraju ione metala, čime sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje te regeneriraju molekule antioksidansa na način da radikalima antioksidansa doniraju vodik. Poznati su još i kao sekundarni antioksidansi jer neposredno doprinose oksidacijskoj stabilnosti ulja. Svaki antioksidans ima svoj sinergist koji mu pospješuje djelovanje, a koji sinergist je najprikladniji za pojedini antioksidans moguće je utvrditi raznim ispitivanjima. Sinergisti koji pospješuju antioksidativno djelovanje tokoferola su limunska i askorbinska kiselina (Čorbo, 2008).

2.6. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

Oksidacijsko kvarenje lipida predstavlja najveći problem kada se govori o kvaliteti jestivih biljnih ulja. Uzrokuje značajne negativne promjene kemijskog sastava ulja, čime se gube važne nutritivne komponente i nastaju primarni i sekundarni oksidacijski produkti odgovorni za loša senzorska svojstva takvog ulja. Analizirajući u kojoj mjeri su prisutni nuspodukti ovih reakcija, dobije se uvid o oksidacijskoj stabilnosti takvog ulja. Detekcija oksidacijskih nusprodukata vrši se korištenjem raznih senzorskih, kemijskih i fizikalnih metoda. Na temelju podatka o njihovoj prisutnosti u ulju, moguće je utvrditi upotrebljivost, kvalitetu te duljinu vremena skladištenja takvog ulja. Pojedine metode mogu dati cjeloviti uvid u oksidacijsku stabilnost ulja samo ako se zajedno analiziraju jer pojedinačni rezultati mogu dati krivu sliku o stvarnom oksidacijskom stanju (Čorbo, 2008; Crapiste i sur., 1999).

2.6.1. Senzorske metode

Senzorske metode funkcioniraju principom određivanja u kojoj mjeri su nastupile promjene mirisa i okusa uslijed nastanka neželjenih oksidacijskih nusprodukata. Užegli miris uzrokuju sekundarni oksidacijski produkti, posebice aldehidi i ketoni. Rezultati senzorske metode često nisu pouzdani jer se temelje na subjektivnim dojmovima ispitivača, ali se metoda i dalje primjenjuje za procjenu kvalitete ulja. Korištenjem plinske kromatografije moguće je zamijeniti senzorske metode (Dundović, 2020; Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

2.6.2. Kemijske metode

Kemijskim metodama određuju se primarni produkti oksidacije, hidroperoksidi te sekundarni produkti koji nastaju njegovom razgradnjom (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Najčešće korištene kemijske metode za procjenu stupnja oksidacijske stabilnosti ulja i masti te oksidacijski produkti koji se njima određuju prikazani su **Tablicom 9** (Dimić i Turkulov, 2000).

Tablica 9 Kemijske metode za procjenu stupnja oksidacijske stabilnosti ulja i ispitivani parametri (Dimić i Turkulov, 2000)

Kemijska metoda	Ispitivani produkti oksidacije
Peroksidni broj (PV)	Peroksidi
TBK test	Malonaldehidi
Karbonilni broj	Karbonilni spojevi
Anisidinski broj (AV)	Nehlapljivi karbolnilni spojevi
Kreis broj	Epoksialdehidi i acetali
Oksidacijska vrijednost (OV) ili Totox broj	Ukupna prisutnost primarnih i sekundarnih produkata oksidacije

Peroksidni broj (Pbr)

Određivanjem peroksidnog broja dobije se uvid u količinu nastalih primarnih oksidacijskih produkata u uljima i mastima izraženih u mmol O_2/kg. Ukoliko se uzorkovanje provodi u više paralela, potrebno je određivanje peroksidnog broja uz što manji vremenski razmak između pojedinih određivanja. Ovo proizlazi iz činjenice da je vrijednost peroksidnog broja vrlo promjenjiva. Najčešće korištene metode za određivanje su jodometrijske metode (Lea i Wheeler metoda) koje se temelje na titracijskom određivanju prisutnosti joda oslobođenog iz kalijeva jodida djelovanjem peroksida. Peroksidni broj moguće je odrediti i kolorimetrijskim metodama, praćenjem intenziteta razvijene boje prilikom oksidacije fero soli u feri soli. Pravilnik o jestivim uljima i mastima definira najveće dopuštene vrijednosti peroksidnog broja za pojedina ulja. Granična vrijednost peroksidnog broja za hladno prešana i djevičanska ulja iznosi 7 mmol O_2/kg (NN 11/19; Dimić, 2005; Lukac 2018).

Anisidinski broj (Abr)

Pomoću anisidinskog broja moguće je direktno odrediti sekundarne oksidacijske produkte, najčešće neisparljive karbonilne spojeve. Sekundarni oksidacijski produkti nastaju nizom reakcija iz nestabilnih primarnih produkata (peroksidi i hidroperoksidi). Vrijednost Abr za kvalitetna ulja iznosi <10. (Čorbo, 2008; Rade i sur., 2001; Dimić i Turkulov, 2000).

Totox broj (Oksidacijska vrijednost, OV)

Totox broj ukazuje u kojoj količini su u ulju prisutni primarni i sekundarni oksidacijski produkti. Dobije se zbrajanjem vrijednosti Pbr i Abr na sljedeći način:

$$OV = 2Pbr + Abr$$

gdje je:

Pbr- peroksidni broj;

Abr- anisidinski broj

(Čorbo, 2008; Galović, 2018).

2.6.3. Fizikalne metode

Neke od fizikalnih metoda koje se koriste za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja su:

- Metode polarografije i kulometrije korištene za određivanje hidroperoksida;
- Kromatografija u koloni (određivanje polarnih i polimernih spojeva) i plinska kromatografija (određivanje isparivih komponenti);
- IR spektrofotometar i metode index refrakcije za određivanje produkata oksidacije;
- UV- spektrofotometar koji utvrđuje prisutnost konjugiranih diena triena;
- HPLC za određivanje malonaldehida i sekundarnih produkata;
- Fluorescencija kojom se određuju karbonilni spojevi i dr. (Dimić i Turkulov, 2000).

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA

Održivost ulja predstavlja vremenski interval tijekom kojeg unutar ulja ne dolazi do oksidacijskih promjena. Poznavanjem vrijednosti održivosti (u satima) moguće je utvrditi duljinu skladištenja pojedinih biljnih ulja i masti. Analitičke metode za utvrđivanje održivosti temelje se na namjernom izazivanju oksidacije. Ubrzana oksidacija može se postići primjenom visoke temperature i namjernom izlaganju zraku. Koliko brzo će doći do autooksidativnih promjena unutar biljnog ulja ovisi o stupnju nezasićenosti, prisutnosti antioksidanasa, prooksidanasa te uvjetima skladištenja. Najčešće metode korištene za

određivanje održivosti ulja prikazane su u **Tablici 10** (Dimić i Turkulov, 2000; Prce, 2014; Polvillo, 2004; Čorbo, 2018).

Tablica 10 Analitičke metode za utvrđivanje održivosti masti i ulja (Dimić i Turkulov, 2000)

Analitička metoda	Ispitivani parametar
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava
AOM test (engl. Active Oxygen Method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Niže masne kiseline, provodljivost
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske promjene

Oven test (Schaal Oven test)

Princip rada ovog testa je zagrijavanje uzoraka ulja u sušioniku pri konstantnoj temperaturi od 60 °C ili 63 °C. Svaka 24 h uzorak se promatra kako bi se uočile moguće senzorske promjene te se određuje peroksidni broj radi uvida u oksidacijsko stanje analiziranog ulja. Jedan dan provedbe ovog testa ekvivalentan je održivosti ulja pri 25 °C tijekom jednog do dva tjedna (Dimić i Turkulov, 2000). Rezultate ovog testa moguće je izraziti kao:

- vrijeme (dani) tijekom kojeg Pbr doseže određenu vrijednost;
- dani tijekom kojih natupi užeglost ulja ili
- vrijednost Pbr nakon određenog vremena provedbe testa (Čorbo, 2018).

Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method)

Test se provodi u Swift uređaju gdje se uzorak ulja zagrijava na temperaturu od 98 °C pri konstantnom propuhivanju zraka. Kao i kod Oven testa, određuje se vrijednost Pbr u jednakim vremenskim intervalima. Ukoliko analizirano ulje nakon 8h provođenja testa ima vrijednost peroksidnog broja nižu od 5 mmol O_2/kg, radi se o kvalitetnom biljnom ulju dobre održivosti (Rade i sur., 2001).

Rancimat test

Rancimat test koristi Rancimat uređaj za indirektno određivanje oksidacijske stabilnosti ulja. On radi pri temperaturi od 100 °C, 110 °C i 120 °C uz uvođenje zraka kako bi se ubrzale reakcije oksidacije. Za razliku od ostalih metoda koje prate porast peroksidnog broja, ovaj test temelji se na praćenju udjela hlapljivih niskomolekularnih masnih kiselina u ulju koje nastaju kao sekundarni produkti oksidacije. One mijenjaju elektrovodljivost deioniziranoj vodi u koju se unose. Konduktometrijska svojstva očitavaju se pomoću mjernih uređaja, čime se može lako pratiti tijek oksidacije. Niskomolekularne kiseline koje se detektiraju su mravlja, octena, propionska kiselina i dr. (Čorbo, 2008; Krzalko, 2016).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak rada bio je utvrditi:

- Utjecaj promjene pojedinih procesnih parametara prešanja (frekvencija elektromotora preše, promjer nastavka za izlazak pogače, temperatura grijača glave preše) na iskorištenje hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.);
- Osnovne parametre kvalitete hladno prešanog *Camelina sativa* ulja (Pbr, udio vode i netopljivih nečistoća, SMK);
- Djelovanje prirodnih antioksidanasa, umjetnog antioksidansa te sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka.

Za hladno prešanje sjemenki podlanka korištena je laboratorijska pužna preša. Oksidacijska stabilnost ulja odredila se primjenom Schaal Oven testa ubrzane oksidacije pri 63 ˚C na uzorcima s dodatkom antioksidansa, kombinacije antioksidansa i sinergista te na uzorku bez dodatka antioksidansa. Uzorci su postavljeni u sušionik gdje su im svakih 24h određivani parametri oksidacije (Pbr). Usporedbom vrijednosti peroksidnog broja uzorka bez dodataka i uzoraka s dodacima za produljenje oksidacijske stabilnosti uočeno je u kojoj mjeri pojedini antioksidans utječe na održivost ulja *Camelina sative.*

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Materijali

Sjemenke podlanka (*Camelina sativa* L.)

Hladno prešano ulje na kojem su provedena ispitivanja dobiveno je iz sjemenki divljeg podlanka (*Camelina sativa* L.). Sirovina je porijeklom s obiteljskog poljoprivrednog gospodarstva Vučemilović. **Slika 18** prikazuje *Camelina sativa* sjemenke prije postupka hladnog prešanja. Sjemenke *Camelina sativa* L. korištene za proizvodnju hladno prešanog ulja u ovom ispitivanju sadrže 34,17 % ulja te 7,20 % vode.



Slika 18 Sjemenke podlanka (*Camelina sativa* L.)

Antioksidansi

U ovom istraživanju korišten je sintetski antioksidans propil galat (PG) 0,01% te sljedeći prirodni antioksidansi:

- Ekstrakt zelenog čaja 0,2 %;
- Ekstrakt rtanjskog čaja 0,2 %;
- Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) 0,2 %;
- Ekstrakt kadulje 0,2 %;
- Ekstrakt tropa jabuke (24h, 65 % EtOH);
- Ekstrakt tropa jabuke (96h, 96 % EtOH).

Ekstrakti zelenog i rtanjskog čaja proizvedeni su maceracijom listića čaja u etanolu 24h, miješanjem i čuvanjem u tami pri 25 °C. Etanol je otparen u rotavaporu. Zeleni čaj dobiven iz listiva biljke *Camellia sinensis* L. trpkog je mirisa i sadrži epigalokatehin galat, kofein i katehin. Oba ekstrakta korištena su u udjelu od 0,2 %.

Ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS ekstrahiran je u Francuskoj firmi NATUREX iz listova ružmarina (*Romarinus officinalis* L.). Dolazi u obliku praha s 92 – 98 % suhe tvari ekstrakta i 18 - 22 % karnosolne kiseline. Zaštitni faktor je veći od 12 %. Korišten je u udjelu od 0,2 % samostalno te u kombinaciji sa sinergistima (limunska i askorbinska kiselina).

Propil galat (PG) je sintetski antioksidans bijele boje, propilni ester galne kiseline. Bolji antioksidativni učinak ima u kombinaciji s nekim drugim sintetskim antioksidanskom, a razgrađuje se na visokim temperaturama. Korišten je u koncentraciji od 0,01 %.

Ekstrakt kadulje dobiven je ekstrakcijom osušenih listova biljke kadulje (*Salvia officinalis* L.)

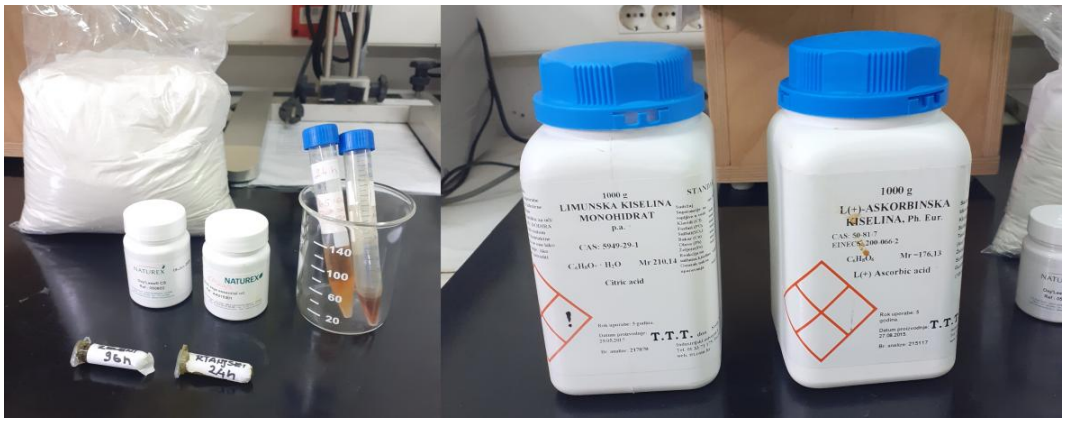
sa 65 % EtOH tijekom 96 sati i naknadnim isparavanjem otapala u rotavaporu. Korišten je u koncentraciji od 0,2 % i ima veoma izražen miris. Promijenio je boju ulja u zelenkasto-žutu.

Limunska i askorbinska kiselina korištene su kao sinergisti uz ekstrakt ružmarina OxyLess CS. Dolaze kao bijeli prah i kristalna tvar dobre topljivosti u vodi. Proizvodi ih T.T.T. d.o.o. u Hrvatskoj.

Ekstrakt tropa jabuke (65 % EtOH, 24h) i ekstrakt tropa jabuke (96 % EtOH, 96h) dobiveni su maceracijom tropa jabuke u tamnom prostoru pri 25°C, tijekom 24h i 96 sati. Otapala su pripremljena na sljedeći način:

- 65 % EtOH: 182,2 mL 99% EtOH + 67,82 mL H_2O
- 96 % EtOH: 245,2 mL 99% EtOH + 4,91 mL H_2O

Antioksidansi i sinergisti korišeni u ovom istraživanju prikazani su na **Slici 19.**



Slika 19 Antioksidansi (lijevo) i sinergisti (desno) korišteni u ispitivanju

3.2.2. Metode rada

Prešanje na kontinuiranoj pužnoj preši

Neoljuštene sjemenke podlanka prešane su korištenjem laboratorijske pužne preše tipa SPU 20 na kojoj su podešavani procesni parametri. **Slika 20** prikazuje proces proizvodnje hladno prešanog ulja podlanka te dobiveno sirovo ulje i pogače. Mijenjanjem procesnih parametara prešanja (frekvencija elektromotora preše, veličina otvora za izlazak pogače, temperatura grijača glave preše) u svakom pokusu prešanja dobivena je različita količina sirovog ulja (mL) te debljina i masa pogače (g).



Slika 20 Hladno prešanje sjemenki podlanka te nastalo sirovo ulje i pogače za pojedine procesne parametre

Dobiveno sirovo ulje se nakon prešanja skladištilo u tamnoj prostoriji 7 dana, gdje je došlo do izdvajanja taloga na dno. Potom su se vakuum filtracijom uklonile netopljive nečistoće. **Slika 21** prikazuje izdvojeni talog iz zamućenog sirovog ulja nakon 7 dana sedimentacije te vakuum filtraciju sirovog ulja.



Slika 21 Lijevo - izdvajanje taloga iz zamućenog sirovog ulja, desno- vakuum filtracija

Određivanje udjela vode u sjemenu i pogači

Udio vlage u sjemenkama i pogači podlanka određuje se standardnom metodom (ISO 665:1991) u sušioniku na temperaturi od 103 °C ± 2 °C, pri čemu dolazi do isparavanja vode. 5g sjemena ili usitnjenih uzoraka pogače stavljani su u sušionik na 103 ˚C u pojedinačno osušene i izvagane posudice s podignutim poklopcem, kako je prikazano na **Slici 22**.



Slika 22 Određivanje udjela vlage u sjemenu i pogači

Po završetku sušenja (2h) posudice se zatvaraju s poklopcima i hlade do sobne temperature u eksikatoru. Nakon hlađenja slijedi ponovno vaganje te sušenje 1h s podignutim poklopcem.

Postupak se ponavlja do konstantne mase, a gubitak uzoraka na masi izražava se u % prema formuli **(1)** :

$$\%\, vode = \frac{m^1 - m^2}{m^1 - m0}\, x\, 100 \qquad \textbf{(1)}$$

gdje je:

m0 – masa prazne posudice (g);

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

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

Određivanje udjela ulja u sjemenu i pogači

Udio ulja u sjemenkama i pogači podlanka određen je metodom po Soxhlet-u. Ova metoda temelji se na ekstrakciji ulja organskim otapalom u Soxhlet aparaturi prikazanoj na **Slici 23** sastavljenoj od tikvice s okruglim dnom i kuglicama za vrenje, ekstraktora i hladila. Prije provedbe metode uzorci su samljeveni u laboratorijskom mlinu, a potom ekstrahirani petroleterom. Uzorak pogače ili sjemena stavlja se u tuljak, kojeg se potom zatvara vatom i smješta u ekstraktor. Ekstrakcija započinje dodavanjem 150 mL otapala i spajanjem hladila na tikvicu. Utvrđivanje kraja ekstrakcije provodi se nanošenjem kapi uzorka na filter papir te praćenjem prisutnosti masnog traga. Njegova odsutnost predstavlja kraj ekstrakcije. Petroleter se potom predestilira, a ulje koje je preostalo na dnu tikvice se suši, hladi i važe. Udio ulja računa se prema formuli **(2)** :

$$Udio\ ulja = \frac{(a-b)}{c}\, x\, 100 \qquad \textbf{(2)}$$

gdje je:

a – masa tikvice sa uzorkom (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 23 Soxhlet aparatura

Izračunavanje stupnja djelovanja prešanja

Ukoliko je poznat podatak o udjelu ulja unutar sirovine i pogače, moguće je dobiti podatak o prinosu isprešanog ulja. Količina isprešanog sirovog ulja može se izračunati prema izrazu **(3)** :

$$U = Uo - Up\ x\ \frac{a}{b}\ (\%) \qquad \textbf{(3)}$$

gdje je:

U - količina prešanog ulja (%);

Uo - udio ulja u sirovini (%);

Up – udio ulja u pogači (%);

a - suha tvar u sirovini (%);

b - suha tvar u pogači (%).

Stupanj djelovanja preše (P) računa se prema formuli **(4)** :

$$P = \frac{U}{Uo}\, x\, 100\ (\%) \qquad \textbf{(4)}$$

gdje je :

U - količina prešanog ulja (%);

Uo - udio ulja u sirovini (%).

Određivanje netopljivih nečistoća

Netopljive nečistoće karakteristične su za sirova biljna ulja. Njihov najveći dopušten udio u hladno prešanom i djevičanskom ulju reguliran je Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. Ulje dobre kvalitete sadrži manje od 0,03 % netopljivih nečistoća, uglavnom dijelova sjemenke. Netopljive nečistoće određuju se standardnom metodom ISO 663:1992. Odvagani uzorak miješa se s organskim otapalom (heksanom ili petroleterom) te se dobivena otopina filtrira kroz stakleni lijevak perforiranog dna. Talog se u nekoliko navrata ispire korištenim otapalom. Netopljivi talog zaostao na filter papiru suši se do konstantne mase te se potom važe. **Slika 24** prikazuje pojedine korake određivanja udjela netopljivih nečistoća. Udio ovih nečistoća računa se prema formuli **(5)** :

$$\%\ \text{net. nečistoća} = \frac{\mathrm{m^2 - m_1}}{\mathrm{m0}}\ \mathrm{x}\ 100 \qquad \textbf{(5)}$$

gdje je:

m0 – masa uzorka (g);

m_1- masa osušenog filter-lijevka (g);

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



Slika 24 Određivanje netopljivih nečistoća u ulju (A- vaganje uzorka, B-filtracija, C-sušenje, D- hlađenje u eksikatoru

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Slobodne kiseline u mastima i uljima predstavljaju one masne kiseline koje nisu dio triacilglicerola. Izražavaju se kao kiselinski broj, kiselinski stupanj ili kao postotak oleinske kiseline. U 5g izvaganog uzorka ulja dodaje se smjesa etera i EtOH, nakon čega se tikvica promućka te se doda indikator fenolftalein. Sadržaj tikvice titrira se s 0,1 M otopinom NaOH do promjene boje. Promjena boje vidljiva je na Slici **25**. Razlika korištenog volumena NaOH između dvije paralele ne smije biti veća od 1 mL. Udio SMK izražen kao % oleinske kiseline se izračunava prema formuli **(6)** :

$$SMK(\%\ oleinske\ kiseline) = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} \qquad \textbf{(6)}$$

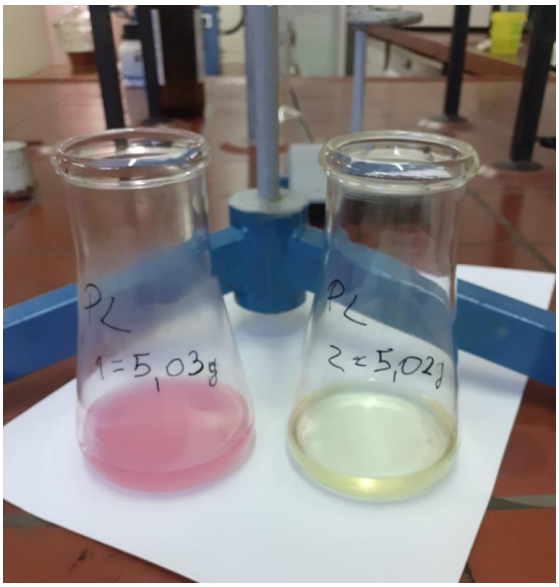
gdje je:

V – količina utrošene otopine NaOH za titraciju (mL);

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

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

m – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 25 Određivanje slobodnih masnih kiselina

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj daje podatak o oksidacijskoj stabilnosti ulja. Peroksidi predstavljaju primarne produkte oksidacije, odgovorne za daljnje lančane reakcije autooksidacije i nastanak sekundarnih produkata koje uzrokuju užeglost ulja. Peroksidi u ulju određuju se jodometrijskom metodom na temelju njihove sposobnosti oslobađanja joda iz kalijevog jodida. U tikvicu s 1g odvaganog uzorka dodaje se smjesa ledene octene kiseline i kloroforma te se nakon miješanja dodaje otopina kalij-jodida. Slijedi mučkanje koje traje jednu minutu te razrjeđivanje prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Količina oslobođenog joda određuje se titracijom s 0,01 M otopinom natrijeva tiosulfata ($Na_2S_2O_3$) uz škrob kao indikator. Promjena boje prilikom titracije prikazana je na **Slici 26**. Rezultat se izražava kao mmol aktivnog O_2 nastalog iz peroksida prisutnih u kilogramu ulja (mmol O_2/kg) prema formuli **(7)** :

$$Pbr = \frac{(V_1 - V0) \times 5}{m} \qquad (7)$$

gdje je:

V_1 - mL 0,01 M $Na_2S_2O_3$ utrošenih za glavnu probu;

V0 - mL 0,01 M $Na_2S_2O_3$ utrošenih za slijepu probu;

m - masa uzorka (g).



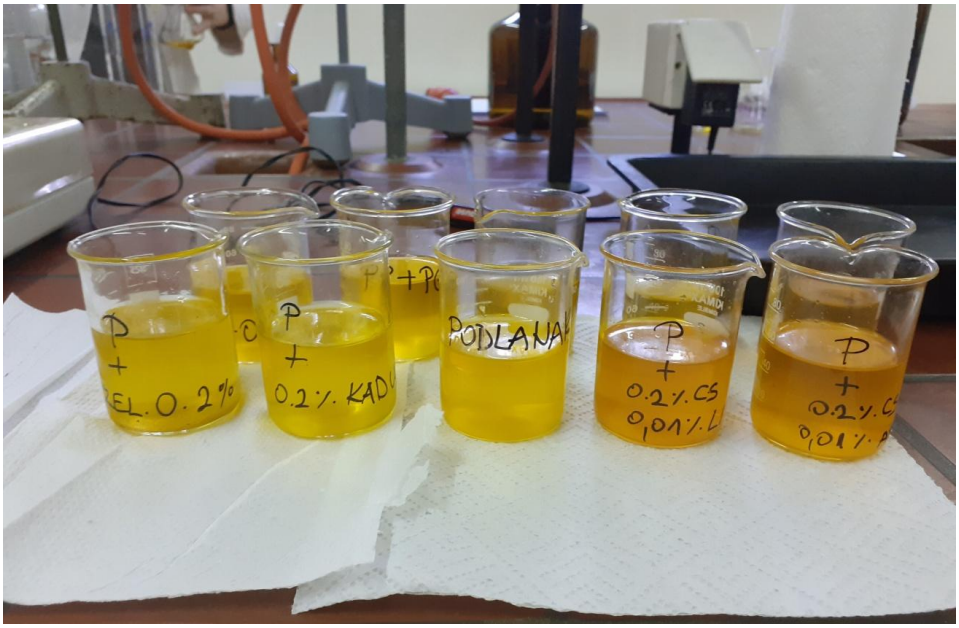
Slika 26 Određivanje Pbr (desno - uzorak prije titracije, lijevo- nakon)

Oven test

Oven testom određena je oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja divljeg podlanka izazivanjem ubrzane oksidacije ulja u sušioniku. Uzorci ulja s antioksidansima i sinergistima zagrijavani su 30 min na konstantnoj temperaturi od 70 °C uz miješanje kako bi se uzorak homogenizirao. Po završetku 30 min uzorci su prebačeni u AI-01-04 sušionik te su im se svakih 24h pratile Pbr vrijednosti i senzorske promjene. **Slika 27** prikazuju polaganje uzoraka u sušionik te nastale promjene u boji kod uzoraka s dodatkom ekstrakta ružmarina OxyLess CS (**Slika 28**)



Slika 27 Provedba Oven testa na 63 °C



Slika 28 Promjena boje kod uzoraka s ekstraktom ružmarina (OxyLess CS)

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI UTJECAJA PROMJENE PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA

Tablica 11 Utjecaj veličine otvora glave preše za izlazak pogače (N) na iskorištenje hladno prešanog ulja podlanka

Parametri prešanja	Ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (^oC)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
N= 6 mm T=100 ^oC F= 25 Hz t= 7:19 min	655	42	570	1425,20	13,96	7,57	58,97
N= 8 mm T=100 ^oC F= 25 Hz t= 7:26 min	635	42	560	1425,80	14,96	7,49	56,07
N= 10 mm T=100 ^oC F= 25 Hz t= 7:17 min	630	45	560	1441,30	16,04	8,06	52,62

N - promjer otvora glave pužne preše (mm); F – frekvencija elektromotora (Hz); T - temperatura grijača glave preše (^oC); t – vrijeme prešanja (min).

Tablica 12 Utjecaj temperature grijača glave preše na iskorištenje hladno prešanog ulja podlanka

Parametri prešanja	Ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (^oC)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
N= 8 mm **T=70 ^oC** F= 25 Hz t= 7:12 min	550	39	490	1490,24	17,54	7,80	48,35
N= 8 mm **T=80 ^oC** F= 25 Hz t= 7:07 min	590	41	530	1461,05	15,93	7,64	53,15
N= 8 mm **T=90 ^oC** F= 25 Hz t= 7:09 min	630	44	560	1441,80	15,26	7,58	55,17
N= 8 mm **T=100 ^oC** F= 25 Hz t= 7:26 min	635	42	565	1425,30	14,96	7,49	56,07

N - promjer otvora glave pužne preše (mm); F– frekvencija elektromotora (Hz); T - temperatura grijača glave preše (^oC); t – vrijeme prešanja (min).

Tablica 13 Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje hladno prešanog ulja podlanka

Parametri prešanja	Ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (^oC)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
N= 8 mm T=100 ^oC **F= 20 Hz** t= 9:03 min	650	45	580	1411,20	13,49	8,33	60,02
N= 8 mm T=100 ^oC **F= 25 Hz** t= 7:26 min	635	42	560	1425,80	14,96	7,49	56,07
N= 8 mm T=100 ^oC **F= 30 Hz** t= 5:36 min	590	45	530	1461,13	14,27	7,70	58,00
N= 8 mm T=100 ^oC **F= 35 Hz** t= 5:25 min	580	45	500	1487,50	15,38	7,47	54,87

N - promjer otvora glave pužne preše (mm); F– frekvencija elektromotora (Hz); T - temperatura grijača glave preše (^oC); t – vrijeme prešanja (min).

4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA PARAMETARA KVALITETE HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA

Tablica 14 Usporedba parametara kvalitete hladno prešanog *Camelina sativa* ulja s najvećim dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19)

Parametri kvalitete	Rezultati	Najveća dopuštena vrijednost prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima
Pbr (mmol O_2/kg)	0,25	7
SMK (% oleinske kiseline)	0,90	2
Udio vode (%)	0,014	0,4
Udio netopljivih nečistoća (%)	0,36	0,05

Pbr- peroksidni broj (mmol O_2/kg); SMK- slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline)

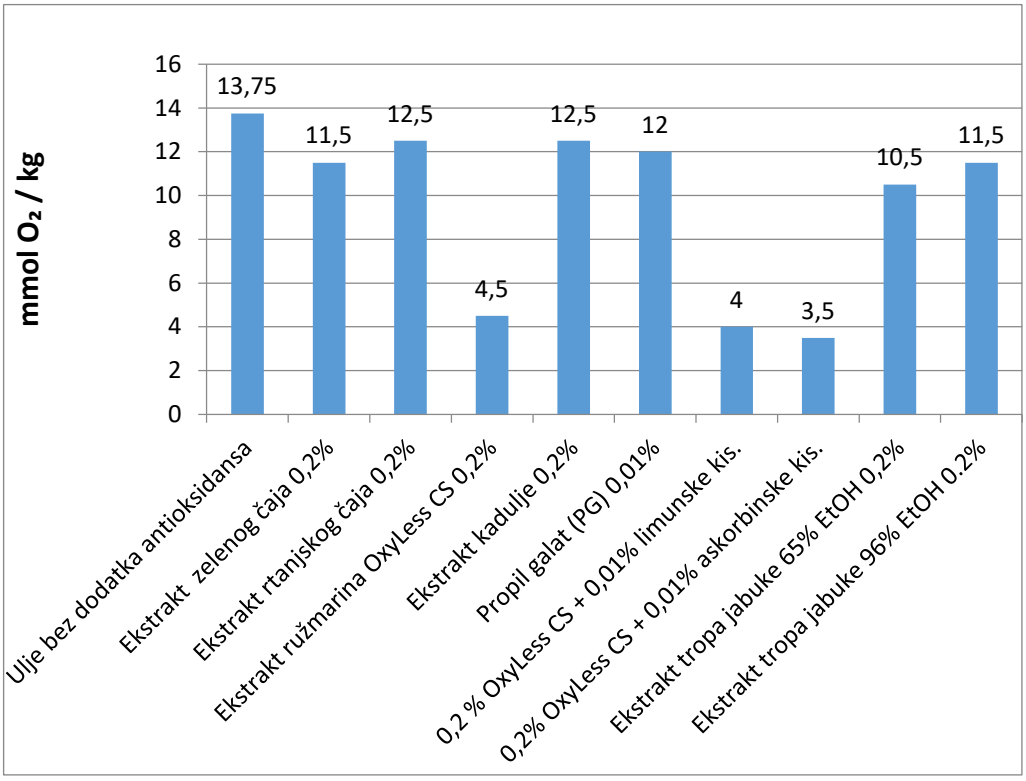
4.3. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA DODATKA ANTIOKSIDANSA I SINERGISTA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA PRIMJENOM OVEN TESTA

Sinergisti korišteni u ovom ispitivanju su askorbinska i limunska kiselina koje su dodane ekstraktu ružmarina OxyLess CS u udjelu od 0,01%

Tablica 15 Utjecaj dodatka prirodnih i sintetskih antioksidanasa te sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka

Uzorci	Udio AO (%)	Pbr (mmol O_2 / kg)			
		0. DAN	3.DAN	4.DAN	5.DAN
Ulje bez dodanog antioksidansa	-	0,25	8,00	9,00	13,75
Ekstrakt zelenog čaja	0,2		7,50	10,50	11,50
Ekstrakt rtanjskog čaja	0,2		6,47	8,50	12,50
Ekstrakt ružmarina (OxyLess CS)	0,2		2,48	3,00	4,50
Ekstrakt kadulje	0,2		7,50	10,50	12,50
Propil galat (PG)	0,01		7,04	10,00	12,00
OxyLess CS + 0,01% limunska kis.	0,2		2,49	3,00	4,00
OxyLess CS + 0,01% askorbinska kis.	0,2		1,99	2,50	3,50
Ekstrakt tropa jabuke 24h, 65% EtOH	0,2		6,25	9,00	10,50
Ekstrakt tropa jabuke 96h, 96% EtOH	0,2		6,97	9,50	11,50

Pbr – peroksidni broj (mmol O_2/kg); AO – antioksidans, PG – propil galat (sintetski antioksidans)



Slika 29 Utjecaj dodatka prirodnih i sintetskih antioksidanasa te sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka nakon 5. dana provedbe Oven testa

5. RASPRAVA

Procesu proizvodnje hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) prethodilo je određivanje udjela vlage i udjela ulja u sjemenkama. Udjeli su izračunati prethodno objašnjenim standardnim metodama prema formulama **(1)** i **(2)**. Udio ulja u sjemenkama iznosi 34,17 %, a udio vode 7,20 %. Pojedini uzorci ulja i pogače dobiveni su hladnim prešanjem 2 kg sirovine. Rezultati ispitivanja utjecaja promjene procesnih parametara prešanja (veličina otvora glave preše, temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora) na prinos i kvalitetu hladno prešanog ulja *Camelina sativa* prikazani su **Tablicama 11-13.**

Tablica 11 Prikazuje utjecaj različitih veličina otvora glave preše za izlazak pogače (N) na iskorištenje hladno prešanog ulja. Promjer nastavka glave preše (N) je promjenjiva veličina, a korišteni su nastavci sljedećih promjera: 6, 8 i 10 mm. Konstantni parametri su temperatura grijača glave preše (T) koja iznosi 100 °C te frekvencija elektromotora (F) koja iznosi 25 Hz. Primjenom najmanjeg nastavka glave preše (N= 6 mm) dobiven je najveći volumen sirovog i finalnog hladno prešanog ulja. Primjena nastavka najvećeg promjera rezultirala je najmanjim volumenom sirovog ulja, dok je volumen finalnog ulja jednake vrijednosti kao kod srednje veličine nastavka (N= 8 mm). Sukladno tome, primjena najmanjeg nastavka rezultirala je najvećom vrijednosti stupnja djelovanja preše u iznosu od 58,97 %, a primjena najvećeg nastavka najmanjom vrijednosti stupnja djelovanja preše u iznosu od 52,62 %. Ovakvi rezultati proizlaze iz činjenice da najmanji otvor glave preše urokuje najveći porast tlaka unutar preše, čime dolazi do najvećeg izdvajanja ulja iz sirovine. Zbog toga masa pogače te udio ulja i vode u pogači imaju najmanje vrijednosti kod primjene nastavka glave preše najmanjeg promjera, a najveće kod primjene nastavka najvećeg promjera.

Tablica 12 prikazuje utjecaj različitih temperatura grijača glave preše (T) na iskorištenje hladno prešanog Camelina sativa ulja. Temperatura grijača glave preše je promjenjiva veličina i iznosi 70, 80, 90 i 100 °C za pojedine pokuse. Konstantni parametri su promjer nastavka glave preše (N) koji iznosi 8 mm te frekvencija elektromotora (F) koja iznosi 25 Hz. Prema dobivenim rezultatima ispitivanja, primjena temperature glave preše 100 °C rezultirala je najvećim volumenom sirovog ulja i finalnog ulja. Najniža temperatura glave preše (70 °C) ima najmanju vrijednost volumena sirovog i finalnog ulja. Sukladno tome, primjenom najniže temperature glave preše nastaje pogača najveće mase, s najviše

zaostalog ulja u pogači. Najmanja masa pogače dobivena je primjenom najviše temperature glave preše (100 °C), gdje je i najmanje zaostalog ulja u pogači. Najveći stupanj djelovanja preše u iznosu od 56,07 % izračunat je kod primjene najveće temperature grijača glave preše (100°C), a najmanji primjenom najniže temperature (70°C) i iznosi 48,35 %. Temperatura sirovog ulja na izlasku iz preše je u svim pokusima bila niža od 50 °C.

Tablica 13 prikazuje podatke utjecaja frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje hladno prešanog Camelina sativa ulja. Frekvencija elektromotora (F) je promjenjiva veličina i iznosi 20, 25, 30 i 35 Hz za pojedine pokuse, a konstantni parametri su temperatura glave preše (T) u iznosu od 100 °C te promjer nastavka glave preše (N) od 8 mm. Primjena najveće frekvencije elektromotora u iznosu od 35 Hz rezultirala je najmanjim volumenom sirovog i finalnog ulja. Najmanja frekvencija elektromotora (20 Hz) rezultirala je najvećim volumenog sirovog i finalnog ulja. Sukladno tome, najviši postotak zaostalog ulja prisutan je u pogači najveće mase koja je nastala primjenom najveće frekvencije elektromotora (35 Hz). Najmanje zaostalog ulja u pogači i pogača najmanje mase nastaju primjenom najmanje frekvencije elektromotora. Najveći stupanj djelovanja preše u iznosu od 60,02 % izačunat je kod primjene najniže frekvencije elektromotora (20 Hz), a najmanji primjenom najviše frekvencije (35 Hz) i iznosi 54,87 %. Dobiveni rezultati ukazuju na to da primjenom nižih frekvencija elektromotora nastaju veći procesni tlakovi koji rezultiraju većim cijeđenjem ulja iz sirovine.

Dakle, najveći stupanj djelovanja preše u iznosu 60,02 % dobiven je primjenom frekvencije elektromotora 20 Hz, temperature grijača glave preše 100 °C i promjera nastavka glave preše 8 mm.

Tablica 14 prikazuje rezultate ispitivanja osnovnih parametara kvalitete hladno prešanog *Camelina sativa* ulja. Vrijednosti peroksidnog broja (0,25 mmol O_2/kg), slobodnih masnih kiselina (0,90 % oleinske kiseline) i udjela vode (0,014 %) ne prelaze maksimalno dopuštene vrijednosti Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Udio netopljivih nečistoća iznosi 0,36 %, što je više od 0,05 % definiranih Pravilnikom. Ove nečistoće moguće je ukloniti primjenom centrifugalnih separatora, filtracijom ili produženim vremenom taloženjenja.

Tablica 15 i **Slika 29** prikazuju utjecaj dodatka prirodnih i sintetskih antioksidanasa te sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka. Djelovanje

antioksidanasa, sinergista i oksidacijska stabilnost ulja ispitani su primjenom Schaal Oven testa pri 63 ˚C, praćenjem porasta peroksidnog broja (Pbr) kroz pet dana. Vrijednost Pbr nulti dan iznosila je 0,25 mmol O_2/kg, nakon čega je ponovno određena nakon trećeg dana Schaal Oven testa, a prekinut je nakon petog dana zbog visokih vrijednosti Pbr. U testu su sudjelovali sljedeći uzorci: uzorak bez dodanog antioksidansa, uzorak ulja u koje je dodano 0,2 % ekstrakta zelenog čaja, ulje s 0,2 % ekstrakta rtanjskog čaja, ulje s 0,2 % ekstrakta ružmarina OxyLess CS, ulje s 0,2 % ekstrakta kadulje, ulje s 0,01 % propil galata (sintetski antioksidans), ulje s 0,2 % ekstrakta tropa jabuke 24h, 65% EtOH, ulje s 0,2 % ekstrakta tropa jabuke 96h, 65% EtOH te uzorci s dodatkom sinergista (limunska i askorbinska kiselina): uzorak s 0,2 % OxyLess CS + 0,01 % limunske kiseline te ulje s 0,2 % OxyLess CS i 0,01 % askorbinske kiseline. Najbolje antioksidacijsko djelovanje tijekom pet dana provedbe Oven testa imali su uzorci ulja s ekstraktom ružmarina OxyLess CS te kombinacija ovog ekstrakta sa sinergistima. OxyLess CS uz dodatak askorbinske kiseline nakon petog dana testa imao je najnižu vrijednost Pbr, dok je isti ekstrakt uz dodatak limunske kiseline kao sinergista imao malo višu vrijednost peroksidnog broja. Vrijednost Pbr ekstrakta ružmarina OxyLess CS bez dodatka sinergista nakon 5. dana ispitivanja iznosila je 4,50 mmol O_2/kg. Najmanje učinkovito antioksidacijsko djelovanje imao je uzorak bez dodanog antioksidansa koji je nakon provedbe testa imao najvišu vrijednost peroksidnog broja. Najlošije antioksidacijsko djelovanje nakon zadnjeg dana ispitivanja imali su uzorci s dodatkom ekstrakta kadulje i ekstrakta rtanjskog čaja. Dodatak ekstrakta tropa jabuke neznatno je usporio oksidacijsko kvarenje ulja, ali je bio učinkovitiji od sintetskog antioksidansa PG (propil galat).

6. ZAKLJUČCI

Analizom rezultata ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na prinos i kvalitetu hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) te utjecaja dodatka antioksidansa i sinergista na oksidacijsku stabilnost ulja dobiveni su sljedeći zaključci:

1. Promjenom procesnih parametara hladnog prešanja (veličina otvora glave preše, temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora) mijenja se iskorištenje hladno prešanog ulja podlanka.
2. Korištenjem manjih promjera nastavka glave preše postiže se veći stupanj djelovanja preše te veći volumen sirovog i finalnog ulja. Nastavci većih promjera rezultiraju manjim volumenom sirovog ulja, manjim stupnjem djelovanja preše te većim udjelom zaostalog ulja u pogači.
3. Manji otvor glave preše za izlaz pogače uzrokuje veći radni tlak tijekom prešanja i bolje cijeđenje ulja iz sirovine.
4. Više temperature grijača glave preše rezultiraju većim stupnjem djelovanja preše i većim volumenom sirovog i finalnog ulja nego niže temperature. Što je niža temperatura glave preše, to je više zaostalog ulja u pogači.
5. Niža frekvencija elektomotora (20 Hz) daje veći volumen sirovog ulja i finalnog ulja te manje zaostalog ulja u pogači.
6. Osnovni parametri kvalitete ulja koji su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima su peroksidni broj, slobodne masne kiseline i udio vode u ulju. Udio netopljivih nečistoća prelazi maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku.
7. Dodatak ispitivanih antioksidanasa poboljšao je oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka.
8. Najveći peroksidni broj, a time i najnižu oksidacijsku stabilnost imao je uzorak bez dodatka antioksidansa.
9. Najlošije antioksidacijsko djelovanje nakon provedbe Schaal Oven testa pokazali su ekstrakt rtanjskog čaja i ekstrakt kadulje koji su vrlo malo usporili oksidacijsko kvarenje ulja podlanka.

10. Najbolje antioksidacijsko djelovanje pokazao je ekstrakt ružmarina OxyLess CS, čija je vrijednost peroksidnog broja nakon petog dana provedbe testa bila niža u odnosu na primjenu drugih antioksidanasa.
11. Dodatak askorbinske i limunske kiseline kao sinergista poboljšala je antioksidacijsko djelovanje ekstrakta ružmarina OxyLess CS i oksidacijsku stabilnost ulja. Najnižu vrijednost peroksidnog broja imao je uzorak s dodatkom ekstrakta ružmarina OxyLess CS i sinergista askorbinske kiseline.
12. Ekstrakt zelenog čaja je nakon provedbe testa pokazao jednaku vrijednost peroksidnog broja kao ekstrakt tropa jabuke (96% EtOh, 96h). Oba ekstrakta nisu u dovoljnoj mjeri doprinjela oksidacijskoj stabilnosti ulja podlanka.
13. Ekstrakt tropa jabuke dobiven maceracijom s 65% EtOH, 24h ima bolja antioksidacijska svojstva od ekstrakta tropa jabuke dobivenog maceracijom s 96% EtOH, 96h.
14. Ekstrakti tropa jabuke su sve dane provedbe testa pokazali bolje antioksidacijsko djelovanje od sintetskog antioksidansa propil galata.

7. LITERATURA

Abramovič H, Abram V: Physico-chemical properties, composition andoxidative stability of Camelina sativa oil. Food Technology and Biotechnology, 43: 63–70, 2005.

Bandoniene D, Pukalskas A, Venskutonis P, PR and Gruzdiene: Preliminary screening of antioxidant stability in canola oil. Journal of the American Oil Chemists Society 80, 2000.

Bockisch M: Fats and oils handbook. AOCS Press Champaign Illinois, str. 56, 1998.

Budin JT, William Breene M, Putnam DH: Some Compositional properties of Camelina (Camelina sativa L.Crantz) seeds and oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 72: 309-315, 1995.

Butinar B, Bučar Miklavčić M, Raspor P: New vitamin E isomers (gammatocomonoenol and alpha-tocomonoenol), in seeds, roasted seeds and roasted seed oil from the Slovenian pumpkin, variety 'Slovenska golica'. Food Chem. 128:505-512, 2011.

Crapiste GH, Brevedan MIV, Carelli AA: Oxidation of Sunflower Oil during Storage. Journal of the American Oil Chemists' Society, 76: 1437-1443, 1999.

Čorbo S: Tehnologija ulja i masti. Univerzitetski udžbenik. Sarajevo, 2008.

Deuel HJ: The Lipids. Interscience publishers, New York, str. 10, 1951.

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.

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

Drevon C, Rustan A: Fatty Acids: Structures and Properties, University of Oslo, 2005.

Drljepan A: Postupci prerade maslina u ulje. Završni rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2014.

Dundović S: Utjecaj dodatka antioksidansa na održivost ulja noćurka. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2020.

Galović M: Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja biljke Camelina sativa. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.

Goswami D, Basu JK, De S: Lipase applications in oil hydrolysis with a case study on castor oil: a review. Critical Reviews in Biotechnology, Indian Institute of Technology Kharagpur, India. 33(1): 81–96, 2013.

Gunstone FD: Oils and fats in the Food Industry. Dundee, UK, 2008.

Gunstone FD: The Chemistry of Oils and Fats. Blackwell Publishing, UK, str. 55, 2004.

Hatt G: Landbrug i danmarks oldtid (Danish), Udvalget for folkeoplysnings-fremme, Copenhagen, pp. 30-31. 1937.

Hoffmann G: The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products. Academic Press, London, 1989.

Budin JT, Breene WM, Putman DH: Some compositional properties of camelina (*Camelina sativa* L. Crantz) seeds and oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 72, 309–315, 1995.

Jašić M: Kemija hrane – Lipidi. Tehnološki fakultet, Tuzla, 2009.

Kodali DR: High Performance Ester Lubricants from Natural Oils**,** Industrial Lubrication and Tribology. Vol. 54, No. 4, 165 – 170, 2002.

Kostadinovic S, Mitrev S: Characterization of fatty acid profile, polyphenolic content and antioxidant activity of cold pressed and refined edible oils from Macedonia. Journal of Food Chemistry and Nutrition. VL1 2307-4124, Stip, Macedonia, 2013.

Krzalko S: Utjecaj parametara prešanja i skladištenja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.). Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2016.

Lelas V: Procesi pripreme hrane. Tehnička knjiga, Zagreb, 2008.

Lukac M: Utjecaj prešanja i ekstrakta kadulje na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja gorušice. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2018.

Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima. Narodne novine 11/19, 2019.

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

MZSS, Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi : Pravilnik o preh.aditivima. Narodne novine 81/08, 2008.

Odak I: Utjecaj antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2013.

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

Paterson HBW: Handling and storage of oilseeds, fats and meal.Food Chemistry, 52: 249-253, 1989.

Pilgeram AL, Sands DC, Boss D, Dale N, Wichman D, Lamb P, Lu C, Barrows R, Kirkpatrick M, Thompson B, Johnson DL: Camelina sativa, A Montana Omega-3 and Fuel Crop, 2007. pilgeram129-131.pdf (purdue.edu) (23. lipnja 2021)

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.

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

Rac M: Tehnologija biljnih ulja. Industrijska knjiga, Beograd, 1964.

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

Sabilov CM, Fronczek C, Astete CE, Khachaturyan L, Leonardi C: Effects of Temperature and UV Light on Degradation of α-Tocopherol in Free and Dissolved Form. J. Am. Oil Chem. Soc., 86:895-902, 2009.

Scrimgeour C: Chemistry of Fatty Acids, Scottish Crop Research Institute. Dundee, Scotland, 2005.

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

Shahidi F, Janitha PK, Wanasundara PD: Phenolic antioxidants, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 32:1, 67-103, 1992.

Shahidi F: Natural antioxidants: an overview. In: Natural Antioxidants. Chemistry, Health Effects, and Applications. AOCS Press, Champaign, Illinois, str. 1-11, 1997.

Sherwin ER: Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol 55, 1978.

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

Strasil Z: Content of oil and individual fatty acids in some species of alternative oil-bearing crops, Rost. Vybroba, 43 59–64, 1997

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

Szterk A, Roszko M, Sosinska E, Derewiaka D, Lewicki PP: Chemical Composition and Oxidative Stability of Selected Plant Oils.Journal of theAmerican Oil Chemists' Society, 87:637-645, 2010.

Tanwar B, Goyal A: Oilseeds: Health Attributes and Food Applications, Singapore, 2020.

Tokić M: Utjecaj antioksidansa i sinergista na održivost konopljinog ulja. Diplomski rad. Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2019.

Tot N: Stabilizacija hladno prešanog ulja kukuruzne klice. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2019.

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

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

Web 1, Web 2: https://www.plantagea.hr/aromaterapija/kemizam-masnih-kiselina/ (23. lipnja, 2021.)

Web 3: https://courses.lumenlearning.com/suny-mcc-organicchemistry/chapter/geometric-stereoisomers-cistrans/ (23. lipnja, 2021.)

Web 4: https://www.shutterstock.com/ (23. lipnja, 2021.)

Web 5
https://www.researchgate.net/publication/345660508_Oilseeds_Health_Attributes_and_Food_Applications (20.lipnja, 2021.)

Zlosa T: Proizvodnja ulja podlanka (Camelina sativa L.) hladnim prešanjem i utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i antioksidanasa na stabilizaciju ulja. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2017.

Zubr J: New source of protein for laying hens, Feed Compounder, 1993.

Zubr J: Oil-seed crop: Camelina sativa. Industrial Crops and Products, 1997.

Zubr J: Qualitative variation of Camelina sativa seed from different locations, Department of Agricultural Sciences, The Royal Veterinary and Agricultural University, Agrovej 10, DK 2630 Taastrup, Denmark. Industrial Crops and Products journal 17 161/169, 2002.

Žuljević R: Utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki maka na iskorištenje i kvalitetu ulja. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2015.