Utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost palmine masti

Palameta, Anđelka

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:109:913387

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Anđelka Palameta

UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST PALMINE MASTI

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJAKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambene tehnologije

Katedra za prehrambeno inženjerstvo

Franje Kuhača 20,31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na VIII. Sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno – tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 26. svibnja 2015.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavec

UTJECAJ DODATKA ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST PALMINE MASTI

Anđelka Palameta; 214- DI

Sažetak:

U ovome radu je ispitan dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost palmine masti. Osnovni parametri kvalitete palmine masti su peroksidni broj (Pbr) i slobodne masne kiseline (SMK). Od antioksidansa korišteni su ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina (Oxy 'Less CS), ekstrakt maslinovog lista, ekstrakt nara u koncentraciji 0,1 i 0,3 %, te eterična ulja bosiljka, majčine dušice i rtanjskog čaja u koncentraciji 0,05%.Održivost palmine masti prikazana je kroz Pbr tijekom 4 dana provedbe Oven testa i Testa održivosti na 98°C. .Najveća razina zaštite palmine masti od oksidacijskog kvarenja postiže se dodatkom ekstrakta ružmarina(Oxy 'Less CS) kod obje koncentracije. Primjena sinergista limunske kiseline s ekstraktom ružmarina (Oxy 'Less CS),postignuta je dodatna zaštita palmine masti od oksidacijskog kvarenja. Eterično ulje rtanjskog čaja (0,05%) pokazuje veću zaštitu palmine masti od oksidacije u odnosu na eterično ulje bosiljka i majčine dušice.

Kljucne riječi: palmina mast, oksidacijska stabilnost, antioksidansi, sinergisti

Rad sadrži: 72 stranica

44 literaturna referenca

18 slika

6 tablica

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	izv. prof. dr. sc. Andrija Pozderović	presjednik
2.	izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac	član-mentor
3.	izv. prof. dr. sc. Vedran Slačanac	član
4.	izv. prof. dr. sc. Jurislav Babić	zamjena člana

Datum obrane: 30.rujan 2015.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of Food Technologies

Subdepartment of Food Engineering

Franje Kuhača 20, HR- 31000 Osijek, Croatica

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific filed: Food technology

Course title: Food Engineering

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty Technology Osijek at its session no.VII. held on May 26, 2015.

Mentor: Tihomir Moslavac , PHD , associate prof.

THE IMPACT OF ANTIOKSIDANTS ON THE OXIDATIVE STABILITY OF PALM GREASE

Anđelka Palameta 214 – DI

Summary:

In this study is monitored the influence of antioxidants on oxidative stability of palm fat. The basic parameters of quality palms fats are: peroxide value and free fatty acids.The antioxidants used in this study are: green tea extract, rosemary extract (Oxy 'Less CS),olive leaf extract, pomegranate extract, at concentractions of 0,1% and 0,3%, thyme and basil volatie oil as well as sovary tea volatile oil at concntraction of 0,05 %. Sustanbility of palm grease is show trough the peroxide value, during the four days of the implementation of the Oven test and oxidation stability test 98 The higest efficiency of palm fat is shown on the rosemary extract (Oxy 'Less CS)at the both of concentraction. Application synergist of citric acid with rosemary extract (Oxy 'Less CS), additional protection palm fats from oxidative deterioration.The essential oil of sovary tea shows greater protection palm fat from oxidation in relation to the essential oil of basil and thyme.

Key words: palm grease, , oxidation stability, antioxidants, synergists

Thesis contains: 72 pages

18 figures

6 tables

44 references

Orginal in: Croatian

Defense committee:

1. Andrija Pozderović, Phd, associate prof. chair person
2. Tihomir Moslavac, Phd, associate prof. supervisior
3. Vedran Slačanec, Phd, associate prof. member
4. Jurislav Babić , Phd, associate prof. .stand-in

Defense date: 30. september 2015.

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

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na pomoći pri izvršavanju eksperimentalnog dijela i pisanju diplomskog rada.
Velika zahvala i tehničarki Danieli Paulik, koja je svojom pomoći prilikom izvršavanja eksperimentalnog dijela pokazala koliko je predana svom poslu i studentima.
Posebno zahvaljujem mojoj obitelji, koji su mi omogućili školovanje i pružali podršku tijekom studija.
Također, zahvaljujem svojoj kolegici i prijateljici Eleni Sušac, te ostalim prijateljima i prijateljicama koji su mi uljepšali boravak u Osijeku, osobito mojim prijateljicama u Hercegovini na podršci tijekom studiranja.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU PALMINOG ULJA 4

2.1.1. Plod plame 4

2.1.2. Sastav i svojstva palminog ulja i frakcija 5

2.1.3. Fizikalne karakteristike ulja i proizvoda 16

2.2. PROIZVODNJA PALMINOG ULJA 19

2.2.1. Proizvodnja palminog ulja i ulja palminih koštica 19

2.2.2. Rafinacija palminog ulja 21

2.2.3. Frakcioniranje palminog ulja 24

2.2.4. Primjena palminog ulja 26

2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA 29

2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi 29

2.3.2. Kemijski procesi 30

2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA 33

2.4.1. Antioksidansi 33

2.4.2. Sinergisti 38

2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA 39

2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA 41

2.6.1. Schaal Oven test 41

2.6.2. AOM test 41

2.6.3. Racimat test 41

3. EKSPERIMENTALNI DIO 43

3.1. ZADATAK 44

3.2. MATERIJALI I METODE 44

3.2.1. Materijali 44

3.2.2. Metode rada 48

3.2.2.1 Određivanje parametara kvalitete ulja……49

3.2.2.2. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja……..51

(Schaal Oven test, test na 98 °C)

4. REZULTATI 53

5. RASPRAVA 59

6. ZAKLJUČCI 63

7. LITERATURA 67

Popis oznaka, kratica i simbola

NMK – nezasićene masne kiseline

MK - masne kiseline

SMK – slobodne masne kiseline

MPOB - Malezijski odbor za palmino ulje

POP i PPO – dvostruko zasićeni trigliceridi

POO i OPO – jednostruko zasićeni trigliceridi

DSC - diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

C15 – ugljikovodik seskviterpen

C20 - ugljikovodik diterpen

PPP- tripalmitin

SMP – točka tališta

PMF – srednja frakcija palminog ulja

PFAD – destilat palmine kiseline

AMF- eutektičke interakcije između bezvodne mliječne masti

KOH- Kalijev hidroksid

Cu- bakar

Ni – nikal

Fe- željezo

UV- ultraljubičasto svjetlo

AO – antioksidans

ROO •- slobodni radikal peroksida

R•- slobodni radikal masne kiseline

A•- slobodni radikal antioksidansa

BHA- butilhidroksianisol

BHT- butilhidroksitoluen

PG- propil galat

BG- butil galat

OG – oktil galat

DG- dodecil galat

TBHQ – tercijarni butilhidrokinon

Pbr- peroksidni broj

Tbr – tiobarbiturni broj

Abr – ansidinski broj

OV- oksidacijska vrijednost

KOH – kalijev hidroksid

NaOH – natrijev hidroksid

KI – kalij jodid

$Na_2S_2O_3$ – natrijev tiosulfat

1. UVOD

Uljna palma (*Elaeis guineensis jacquin L.*) porijeklom je iz Južne Afrike. U Istočnu Aziju uvedena je kao ukrasna biljka te je 1884. godine zasađena u Botaničkom vrtu Bogor na otoku Javi (Indonezija). Potomci palme proširili su se u različite dijelove svijeta kao sorta *Deli duras* te su korišteni za D x P proizvodnju sjemena. To je glavni palmin materijal uzgajan u Maleziji i Indoneziji. Malezijski odbor za palmino ulje (MPOB), nekada znan pod imenom PORIM, posjeduje najveću kolekciju germplazme uljne palme na svijetu.

Sadašnji sadni materijal uglavnom je *dura* x *pisera* (D x P) (*tenera*). Komercijalne sadnice u Maleziji temeljene su na ovom D x P materijalu jer daje najveći prinos ulja po grozdu (22,5 - 25,5%). Druga sorta uljne palme, *Elaeis oleifera*, potječe iz Srednje i Južne Amerike. Njeno je ulje nezasićenije, ali omjer je ulja po grozdu vrlo nizak, što ju čini neekonomičnom za sadnju na komercijalnoj razini.

Uljna palma je najučinkovitija biljka za proizvodnju ulja s oko 4,5 tona ulja po hektaru na godinu (Robbelen 1990.). Palma urodi plodom u trećoj godini nakon sadnje u polju te nastavlja rađati otprilike 25 godina. Dvije vrste ulja dobivaju se od ploda uljne palme: palmino ulje mesnatog dijela i ulje koštice dobivenog od koštice unutar jezgre.

Grozdovi plodova beru se redovito tijekom godine prema standardima žetve koje određuju plantaže. Tada se prevoze u mlinove palminog ulja gdje se u mehaničkom i fizičkom procesu ekstrakcije proizvode sirovo ulje i koštice palme. Kvaliteta ulja održava se pomnom žetvom plodova na optimalnom stupnju zrelosti, minimalnom rukovanju plodova tijekom prijevoza i prikladnim uvjetima obrade tijekom ekstrakcije ulja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU PALMINOG ULJA

2.1.1. Plod plame



Slika 1 Plod palme

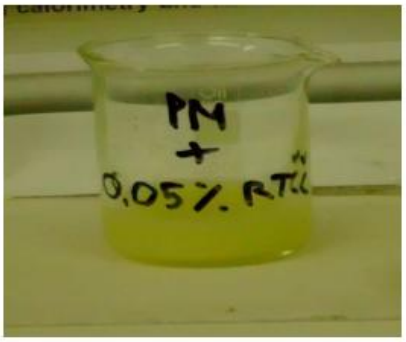


Slika 2 Sjemenka(koštica) palme

Palmino ulje dobiva se od mesnatog dijela plodova palme sorte *Elaeis guineensis*. Najobrađivanija sorta u Maleziji je visokorodna tenera, koja je hibrid sorti dura i pisifera. Malezijsko palmino ulje čini oko 13% ukupne svjetske proizvodnje biljnog ulja u 2011. godini. Dva su glavna proizvoda industrije palminog ulja - palmino ulje i ulje palmine koštice. Mnogi se proizvodi mogu dobiti od ta dva proizvoda. Sirovo palmino ulje obično je obrađeno u procesu rafiniranja tijekom kojeg se ulje pretvara u tamnožuto rafinirano ulje namijenjeno za daljnju krajnju upotrebu.

2.1.2. Sastav i svojstva palminog ulja i frakcija

Palmino ulje



Slika 3 Palmino ulje

Palmino ulje ima uravnotežen sastav masnih kiselina u kojem je razina zasićenih masnih kiselina gotovo jednaka razini nezasićenih masnih kiselina (Tablica 1). Palmitinska (44-45%) i oleinska kiselina (39-40%) najzastupljenije su uz linolnu kiselinu (10-11%) i linolensku kiselinu u tragovima. Niska razina linolne kiseline i gotovi izostanak linolenske kiseline čine ulje relativno postojanim uslijed oksidacijskog propadanja. Malezijska uljna palma ima uzak sastavni raspon, kao što je vidljivo u nekoliko istraživanja provedenih između 1977. i 1997. godine. Rana istraživanja sirovog i rafiniranog palminog ulja proveli su Chin i suradnici 1982. godine na 215 uzoraka te Tan i Oh (1981a). King i Sibley (1984) proveli su istraživanje o uljima sakupljenim s raznih geografskih lokacija (Malezija, Obala Bjelokosti, Nigerija, Papua Nova Gvineja, Salomonski Otoci i Sumatra).

U pogledu sastava masnih kiselina, jodnog broja (IV) i tališta krutine uglavnom nema značajnih razlika između ulja s različitih lokacija. Vrijednosti jodnog broja su u rasponu od 50 do 55 J_2 / 100g ulja. Brazilska se uljna palma čini više nezasićenom, s obzirom na to da sadrži prosječno 43,2% oleinske i 11,5% linolne kiseline uz jodni broj od 58 g J_2 / 100g ulja **(Tablica 1).**

Tablica 1 Udio masnih kiselina i trigliceridnih komponenti u palminom ulju (a-Tan 1981. b-Sur 1990 c- Tavares i Barberio 1995.)

	Malezija (1981)a		Malezija (1990)b		Brazil (1993)c	
	Srednja vrijednost	Opseg 215 vrsta	Srednja vrijednost	Opseg 244 vrste	Srednja vrijedost	Opseg 73 vrste
Udio MK (%)						
12:0	0,2	0,1- 1,0	0,2	0,1- 0,4	0,2	Tr- 26
14:0	1,1	0,9-1,5	1,1	1,0- 1,4	0,8	Tr- 1,3
16:0	44,0	41,8- 46,8	44,1	40,9-47,5	39,0	31,9- 57,3
16:1	0,1	0,1- 0,3	0,2	0- 0,4	0,03	Tr – 0,4
18:0	4,5	4,2 – 5,1	4,4	3,8- 4,8	5,0	2,1- 6,4
18:1	39,2	37,3 – 40,8	39,0	36,4 – 41,2	43,2	33,8 – 47,5
18:2	10,1	9,1 – 11,0	10,6	9,2- 11,6	11,5	6,4 – 14,8
18:3	0,4	0- 0,6	0,3	0- 0,6	0,4	Tr-0,7
20:0	0,4	0- 0,7	0,2	0- 0,4	0,01	Tr-0,3

Triglyceridi s ugljikohidratnim brojem						
C_{46}	0,8	0,4 – 1,2	1,2	0,7 – 2,0		NA
C_{48}	7,4	4,7 – 10,8	8,1	4,7- 9,7		NA
C_{50}	42,6	40,0- 45,2	39,9	38,9- 41,6		NA
C_{52}	40,5	38,2- 43,8	38,8	37,1- 41,1		NA
C_{54}	8,8	6,4 – 11,4	11,4	10,3 – 12,1		NA
C_{56}	ND	ND	0,6	0,5- 0,8		NA
Jodni broj	53,3	51,0- 55,3	52,1	50,1- 54,9	58,0	50,3- 62,9
SMP(°C)	36,0	32,3- 39,0	36,7	33,0- 39,0	NA	NA

NA – nedostupno

Tr – u tragovima

MK – udio masnih kiselina (%)

SMP – točka taljenja

Profil triglicerida (TAG) palminog ulja karakterizira se plinskom kromatografijom broja ugljika. Trigliceridi palminog ulja sastoje se od molekula C46 do C56 u gotovo normalnoj raspodjeli, pri čemu su glavni trigliceridi C50 i C52. Ovi brojevi ugljika predstavljaju broj atoma ugljika u tri acilna lanca te isključuju atome ugljika glicerola. Palmino ulje ima visok sadržaj dvostruko zasićenih (POP i PPO) i jednostruko zasićenih (POO i OPO) triglicerida. Analiza pozicije 2 triglicerida hidrolizom pankreatičnog enzima lipaze otkriva kako su masne kiseline na ovoj poziciji uglavnom nezasićene (oleinske) (Tan, 1979).

Palmino ulje jedinstveno je među biljnim uljima po tome što ima značajnu količinu zasićenih kiselina (10-15%) na poziciji 2 triglicerida. Primjetne količine dvostruko zasićenih (POP i PPO) i jednostruko zasićenih (POO, OPO i PLO) kiselina vidljive su kao frakcije visokog i niskog tališta u termogramima diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Ulje se može lako razdijeliti na dva proizvoda palmin olein i palmin stearin.

Palmin olein



Slika 4 Palmin olein (tekuća frakcija palminog ulja)

Palmino ulje, polukrutina na sobnoj temperaturi (25-30°C), može se frakcionirati na tekuću frakciju (olein) i na krutiju frakciju (stearin). Olein sadrži veće količine oleinske (39-45%) i linolne kiseline (10-13%) u odnosu na ulje (Tablica 2). Palmin olein ostaje bistar na sobnoj temperaturi od 25°C. Daljnjim frakcioniranjem oleina dobiva se nezasićenija frakcija, često zvana super olein ili dvostruko frakcionirani olein. Oni imaju veće udjele oleinske i linolne kiseline, u rasponu od 43-49%, odnosno 10-15%, što rezultira jodnim brojem od 60-67 g J_2 / 100g ulja (Tang i sur. 1995) te nižom točkom zamućenja pri otprilike 2-5°C. Nasuprot tome, oleini jodne vrijednosti manje od 60 imaju točku zamućenja pri 6-10°C. Kako se vrijednost jodnog broja povećava, točka zamućenja se snižava, ali ne linearno. Točka zamućenja niža od 0°C može se dobiti samo s oleinom jodnog broja iznad 70. Količina palmitinske kiseline trebala bi biti niža od 35%, po mogućnosti ispod 31%, kako bi palmin olein ostao bistar na 10°C. Frakcije s jodnim brojem višim od 70 i točkom zamućenja od -4°C (Deffense 1995) opisuju se kao top oleini. Ovaj olein može zadovoljiti test hladnoće u kojem ulje mora ostati bistro nakon 5,5 sati pri 0°C.

Tablica 2 Udio masnih kiselina i trigliceridnih komponenti u palminom ulju(ND- nije otkriveno; NA- nedostupno; [a] Siew et al. 1990., [b] Tang et al. 1995.,[c] Deffense 1995.)

	Palmin olein (IV < 60)[b]		Super olein (IV > 60)[b]		Top olein (IV 70- 72)[c]
Masne kiseline(%)					
12:0	0,3	0,2-0,4	0,3	0,2- 0,4	-
14:0	1,1	0,9-1,2	1,0	0,9- 1,1	1,0
16:0	40,9	36,8-43,2	35,4	30,1-37,1	28,8
18:0	4,2	3,7-4,8	3,8	3,2- 4,3	2,5
18:1	41,5	39,8-44,6	45,1	43,2-49,2	52,0
18:2	11,6	10,4-12,9	13,4	10,7- 15,0	14,6
18:3	0,4	0,1-0,6	0,3	0,2-0,6	0,4
20:0	0,4	0,3- 0,5	0,3	0,0-0,4	0,2
Jodni broj	56,8	55,6-61,9	61,9	60,1-67,5	70-72
Točka taljenja	21,5	19,2-23,6	15,1	12,9- 16,6	NA
Trigliceridi s ugljikohidratnim brojem					
C_{44}	0,1	0,0-0,5	ND	ND	NA
C_{46}	0,8	0,4-1,4	0,2	0,1-0,2	NA
C_{48}	3,3	2,4- 3,9	1,9	1,7-2,6	NA
C_{50}	39,5	37,9-40,9	30,8	23,0-34,2	NA
C_{52}	42,7	41,9-43,7	53,4	50,2-59,6	NA
C_{54}	12,8	11,8-13,5	13,6	11,6-15,9	NA
C_{56}	0,7	0,5-1,1	0,2	0,1-0,4	NA

Razlike u sastavu triglicerida između oleina čija je jodna vrijednost manja od 60 i onih čija je jodna vrijednost veća od 60 detaljno su prikazane u Tablici 2. Glavne razlike odnose se na udjele PLO-a (srednja vrijednost od 11,8% odnosno 13,6%), POO-a (26,8% i 30,2%) i POP-a (26,6% i 19,1%). Drugačije rečeno, esteri glicerola rastu s 44,7 na 51,4%, dok SUS esteri glicerola padaju s 42,0 na 33,6% (S = zasićeni i U = nezasićeni acilni lanci). Omjer POP/PPO-a utječe na kristalizaciju palminog ulja kao što je prikazano u Tablici 3.

Tablica 3: Omjer dvostruko zasićenih i jednostruko zasićenih triglicerida koji utječu na kristalizaciju palminog ulja

IV olein	POP/POO omjer	Test nukleacije (11°C)
59,3 ± 3,0	0,89±0,24	< 1h
61,4 ± 2,9	0,83 ± 0,22	1-6 h
63,6 ± 2,8	0,56± 0,20	>6 h

Zasićeni trigliceridi kao što su PPP, MPP i PPS sjeme su kristalizacije (Mohd Zaki i sur. 1997). Drugi pobuđivači kristalizacije su diacilgliceroli kao što je dipalmitoil-glicerol. Siew i Ng (1996a) pronašli su visoke koncentracije 1,3-dipalmitoil-glicerola u kristalima iz palminog oleina putem kaljenja oleina kroz naizmjenični temperaturni ciklus pri 28°C i 10°C. Značajno je kako su diacilgliceroli prvenstveno raspoređeni u oleinsku fazu tijekom frakcioniranja. Viša koncentracija diacilglicerola pronađena je u nezasićenijim oleinima.

Udio nezasićenih kiselina u super oleinu iznosi oko 59% u usporedbi sa samo 53% u jednostruko frakcioniranom oleinu. Jasno je da jodna vrijednost oleina mora biti 62 ili više kako bi ostala bistra na nižim temperaturama.

Palmin stearin



Slika 5 Palmin mast

Palmin stearin, čvršća frakcija palminog ulja, sadrži zasićenije masne kiseline i trigliceride. Opsežno istraživanje frakcioniranih proizvoda palminog ulja (Tan i Oh 1981b) ukazalo je na širi sastavni raspon stearina, u suprotnosti s oleinom. Širok raspon jodne vrijednosti (21-49) odražava se u točkama tališta (44-56°C). Udio palmitinske kiseline u stearinu varira od 47 do 74%, dok udio oleinske kiseline iznosi 15-37%. Autori su utvrdili kako je raspodjela dosta asimetrična te nisu izračunali srednje vrijednosti. Kasnije istraživanje (Siew, 1990) pokazalo je udio palmitinske kiseline u rasponu od 49-68% i udio oleinske kiseline od 24-34%.

Puno čvršći stearin također je dostupan s čak 79% palmitinske kiseline. Ovaj stearin sadrži količinu tripalmitin-triglicerida (PPP) od 60% te se koristi kao čvrsta sirovina za mekane margarine i mliječne formule za dojenčad. Napredak u dizajnu kristalizatora, programa za hlađenje i tehnologije filtracije omogućio je proizvodnju šireg raspona stearina. Drugi stearin, proizveden iz drugog frakcioniranja oleina, naziva se srednja frakcija palminog ulja. Ovo ulje sadrži visoki triglicerid C50 (POP) te se koristi u proizvodnji zamjenskog kakaovog maslaca.

Tan i suradnici (1981) okarakterizirali su srednje frakcije palminog ulja i predložili sljedeće specifikacije: omjer C50/C48 + C54od najmanje 4, udio triglicerida C52 od najviše 43%, jodnu vrijednost od 32-55 te talište od 23-40°C.

Raspon jodnog broja i tališta, iako reprezentativni za srednje frakcije, previše odstupaju da bi predstavljali dobru kvalitetu srednjih frakcija palminog ulja. Srednja frakcija palminog ulja često se ponovno frakcionira kroz proces otapanja kako bi se POP esteri dodatno obogatili.

Sada su dostupni procesi suhog frakcioniranja koji mogu proizvesti visokokvalitetne srednje frakcije palminog ulja (Tan, 2001). Korištenje visokotlačne membranske filtracije pomoglo je poboljšati kvalitetu srednjih frakcija palminog ulja. Proizvodi jodne vrijednosti od otprilike 33-35, prije dostupni samo putem frakcioniranja otapalom, sada mogu biti proizvedeni putem procesa suhog frakcioniranja.

Negliceridni sastojci

Sirovo palmino ulje bogato je minornim sastavnicama kao što su karotenoidi, tokoferoli, tokotrienoli, steroli, fosfolipidi, triterpenski alkoholi, skvalen, alifatski alkoholi i alifatski ugljikovodici (Goh i sur., 1985). Glavni sastavni dijelovi od interesa su karoteni, tokoferoli, tokotrienoli, steroli i skvalen (Tablica 4). Karoteni i tokoferoli su antioksidansi koji stabiliziraju ulje protiv oksidacije. Tijekom rafiniranja, procesi bijeljenja i dezodoriranja vodenom parom djelomično uklone neke od ovih vrijednih sastojaka. Količine zadržane u rafiniranim uljima ovise o uvjetima procesa rafiniranja.

Tablica 4 Negliceridni sastojci palmine masti

Negliceridini sastojci	Kruto palmino ulje (ppm)	Rafinirano palmino ulje (ppm)
Karotenoidi		
(Jacobsberg 1974)	500 – 700	ND
Tokoferoli i tokotrienoli (Abdul Gapor et.al. 1981)	600- 1000	350- 630
Steroli	326- 527	NA
(Rossell et.al.1983)		
(Siew)	210- 620	70-316
Skvalen	200-500	NA
(Goh and Gee,1984)		
(Abdul Gapor 2000)	421-979	184-791
Fosfolipidi		
(Goh et al. 1982)	5-130	NA
Triterpenski alkoholi		
(Itoh et al. 1973a)	40-80	NA
Metil steroli	40 -80	NA
(Itoh et al. 1973b)		
Alifatski alkoholi		
(Jacobsberg 1974)	100-200	NA

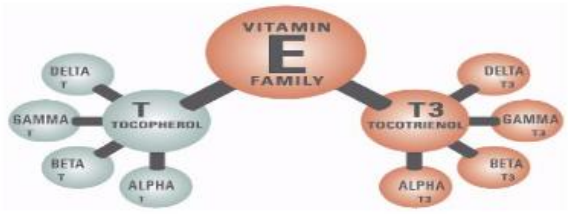
Karoteni

Visoka koncentracija karotenoida i antocijana zaslužna je za tamno crvenkasto-narančastu boju ulja palminog ploda. Sirovo palmino ulje, ekstraktirano u komercijalne svrhe putem sterilizacije i preše, sadrži 400-1000 ppm karotenoida, pri čemu razlike ovise o uvjetima prerade, vrsti palminog ulja te razini oksidacije. Karotenoidi u palminom ulju su α-karoten, β-karoten, fitoen, fitofluen, cis β-karoten, cis α-karoten, δ-karoten, γ-karoten, ζ-karoten, neurosporen, β-zeakaroten, α-zeakaroten i likopen. Profili karotenoida sirovog oleina i stearina slični su profilu sirovog ulja. Sva tri sadržavaju osnovnu skupinu spojeva: neurosporen, α-, β-, γ-karotene i likopen. Glavni sastavni dijelovi su α-karoten i β-karoten.

Sirovo palmino ulje u nekim se zemljama konzumira kao izvor vitamina A. Da bi se ti karoteni zadržali u ulju, koriste se procesi za proizvodnju crvenog palminog ulja. To su molekularna destilacija (Ooi i sur. 1992) ili kemijska neutralizacija popraćena modificiranim rafiniranjem. Palmini karotenoidi izvor su provitamina A, a njihova narančasto-crvenkasta boja korisna je kao prirodni pigment za pripremu hrane, margarina, keksa i bombona. Osim što se koriste kao izvor vitamina, smatra se da karotenoidi imaju antikancerogena svojstva.

Tokoferoli i tokotrienoli

Sirovo palmino ulje, osim što je bogato vitaminom A, također ima visok udio vitamina E, prisutnog u obliku tokoferola i tokotrienola (Abdul Gapor 1990; Abdul Gapor i sur., 1988), od čega se 70%odnosi na tokotrienole (Hashimoto i sur., 1980). Sirovi palmin olein ima viši udio tokoferola i tokotrienola. Rafinirana ulja zadržavaju otprilike 70% tokola, s time da količina ovisi o uvjetima rafiniranja. Većina gubitaka nastaje prilikom dezodoriranja, zbog čega destilat palmine masne kiseline (PFAD) ima pet do deset puta veću količinu u sirovom ulju te je dobar početni materijal za dobivanje vitamina E. Postoji značajan interes za nutricijska i fiziološka svojstva vitamina E u palminom ulju, naročito tokotrienole.



Slika 6 Vitamin E i tokoferoli

Uz antikancerogene učinke, frakcije palminog ulja bogate tokotrienolom imaju hipokolesterolemične učinke za ljude te pružaju zaštitu od srčanih bolesti (Qureshi i sur., 1991, Serbinova i sur., 1993). Tokotrienoli razlikuju se od tokoferola po stupnju zasićenosti bočnih lanaca; smatra se da je bočni lanac odgovoran za diferencijalnu distribuciju membrane i metabolizam tokotrienola u usporedbi s tokoferolima.Uloge i mehanizmi svakog tokotrienola i njihove interakcije s drugim minornim sastavnicama kao što su karotenoidi u sprječavanju razvoja raka kao i zaštiti protiv drugih bolesti vezanih uz starosnu dob, danas predstavljaju važna područja istraživanja.

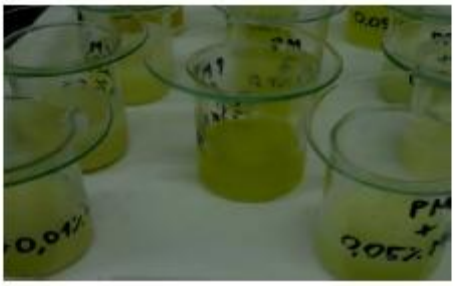
Steroli, skvalen i drugi ugljikovodici

Steroli čine veliki dio neosapunjive frakcije palminog ulja. Obični steroli biljnog ulja također se mogu naći u proizvodima palminog ulja. To su sitosterol, stigmasterol i kampesterol dok je kolesterol samo minorni sastavni dio. Sirovo palmino ulje sadrži 210-620 ppm sterola (Siew, 1990). Frakcioniranje i rafiniranje mijenjaju sadržaj i sastav sterola u ulju. Destilat palmine masne kiseline dobar je izvor sterola jer sadrži 1500-20000 ppm s prosječnom količinom od 6500 ppm (Abdul Gapor i sur. 1988).

Ugljikovodik skvalen C30 prisutan je s otprilike 200-500 ppm u sirovom palminom ulju; ugljikovodici seskviterpen (C15) i diterpen (C20) prisutni su u manjim količinama. Abdul Gapor i Hazrina (2000) zabilježili su visoke količine skvalena od 979 ppm u nekim sirovim uljima i 791 ppm u rafiniranim uljima. Takve količine obično su više od onih u biljnim uljima s izuzetkom maslinovog ulja. Destilat palmine masne kiseline sadrži 5000 ppm do 8000 ppm skvalena. Sirovo palmino ulje također ima 10-80 ppm ubikinona 10 (Hazura i sur., 1996).

2.1.3. Fizikalne karakteristike ulja i proizvoda

Palmino ulje



Slika 7 Palmino ulje

Palmino ulje je polukrutina na sobnoj temperaturi (28 °C), čiji je raspon tališta 32-40 °C. Točka tališta SMP (eng. Slip Melting Point) najčešće se koristi za mjerenje ovog parametra. Putem metode diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, mast se u potpunosti otopi pri 39-40 °C, s time da se zagrijava pri 5 °C/min, iz ulja koje se brzo hladi na -40 °C pri 5 °C/min.

Na talište utječe udio slobodnih masnih kiselina i diacilglicerola. Prema tome, sirova ulja imaju malo više talište od rafiniranih ulja.

Udio čvrste masti određuje primjenu i upotrebu masti. Kao ulje sa zasićenim i nezasićenim masnim kiselinama u ugrubo jednakim omjerima, krutine postoje od 50 °C do 10 °C. Pri temperaturi od 10 °C, udio krutine iznosi oko 50%, s tim da se taj udio napola smanjuje pri 20 °C. Varijacija između uzoraka proizlazi iz razlika u sastavu masnih kiselina i triglicerida, kao i iz udjela diacilglicerola u ulju. Siew i Ng (1999) utvrdili su da 10% dodanog diacilglicerola smanjuje udio krutina za 20%.

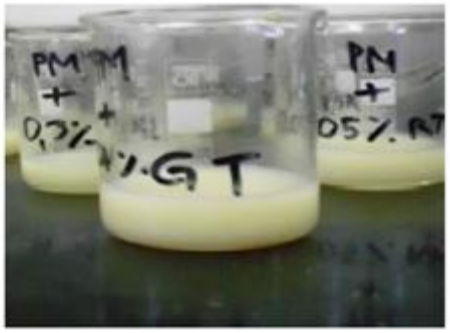
Karakteristike taljenja i kristalizacije ulja mogu se pratiti koristeći tehniku diferencijalne skenirajuće kalorimetrije. Termogrami taljenja i hlađenja pokazuju dvije glavne endoterme/egzoterme tipične za visoke i niske frakcije taljenja ulja. Prema ovim termogramima jasno je kako je palmino ulje izvrsno za frakcioniranje. Prikladni programi hlađenja proizvode oleine i stearine različitih sastava koji odgovaraju tržišnim zahtjevima. Činjenica da se palmino ulje kristalizira u obliku β pomaže u procesu frakcioniranja i filtracije kada se oblikuju veliki kristali, omogućavajući jednostavnu filtraciju.

Palmin olein

Palmin olein, kao tekuća frakcija palminog ulja, bistar je na sobnoj temperaturi od 28 °C. Njegova bistrina ovisi o jodnoj vrijednosti, sastavu triglicerida i udjelu diacilglicerola. Na bistrinu oleina značajno može utjecati udio diacilglicerola. Diacilgliceroli dobiveni od palminog ulja utječu na hladnu stabilizaciju palminog oleina. Dok dipalmitoil-glicerol (PP) uzrokuje ubrzanu kristalizaciju oleina, drugi diacilgliceroli kao što je palmitolen-glicerol (PO) i dioleoil-glicerol (OO) ne utječu značajno na hladnu stabilizaciju. Fizikalne karakteristike palminog oleina usko su povezane s njegovim kemijskim sastavom.
Udjeli čvrstih masti su niski, iznose 37% pri 10 °C za normalni olein i samo 17% za super oleine. Pri 25 °C većina oleina u potpunosti je u tekućem stanju. Super oleini spadaju u dvije kategorije. Oni s jodnom vrijednosti ispod 61,5 imaju veće udjele krutina od 40-52% pri 2,5 °C i 31-42% pri 5 °C, a oni s jodnom vrijednosti koja premašuje 61,5 imaju znatno niže udjele krutina od 0,5-17% pri 2,5 °C i 0-16% pri 5 °C (Tang i sur., 1995). Prema tome, kod takvih ulja može se očekivati poboljšana hladna stabilizacija.

U suprotnosti s termogramima palminog ulja, termogrami palminog oleina otkrivaju samo jedan široki vrh kristalizacije. Ovaj egzoterm uglavnom je oštriji kod oleina s višom jodnom vrijednosti. Egzoterm je blago pomaknut s 2,8 na 0,2 °C u kretanju prema nezasićenijem oleinu, s jodne vrijednosti 56 na 65. Pomak najviše temperature je minimalan. U termogramima taljenja za oleine jodne vrijednosti 56, 60 odnosno 65, promjena najviše temperature varira od 6,9, do 5,7, do 4,4 °C, dok se temperatura taljenja mijenja od 24, do 15, do 13 °C.

Palmin stearin



Slika 8 stearin (mast)

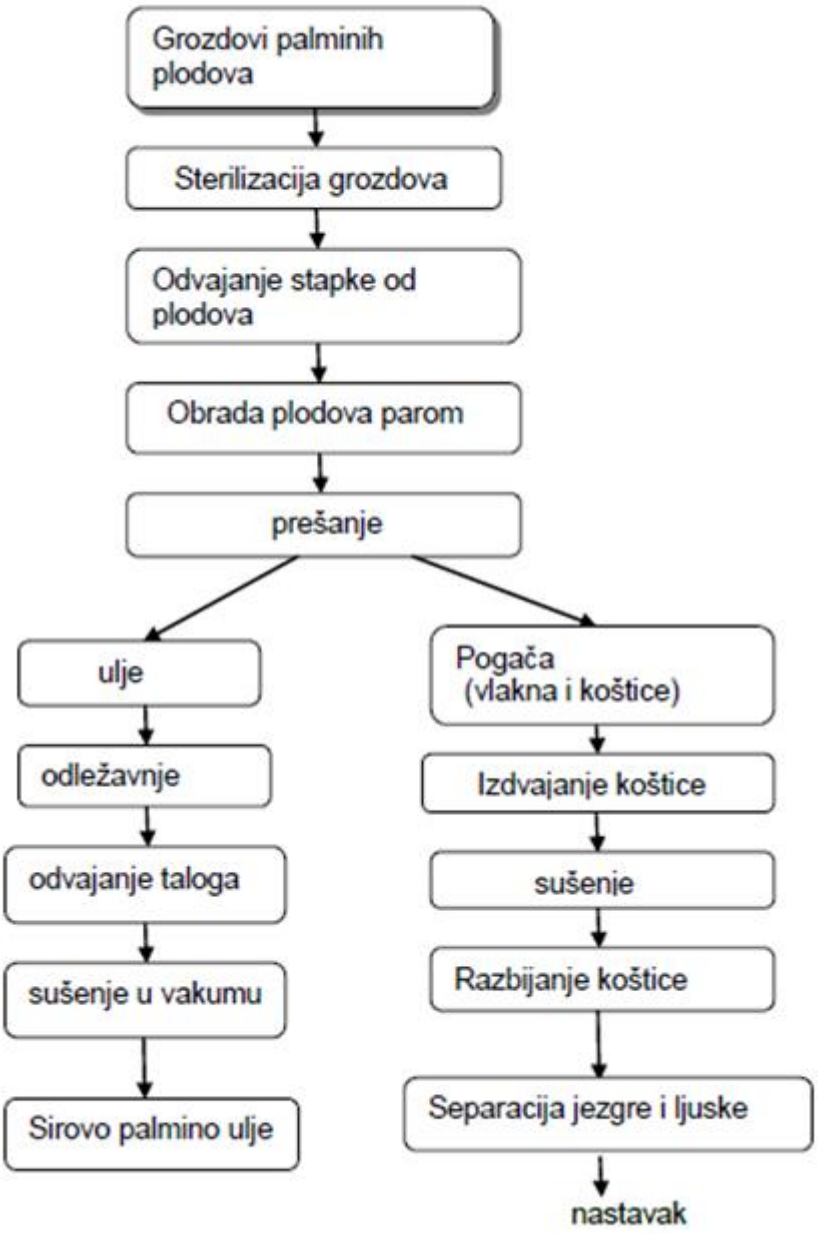
Palmin stearin, zasićenija frakcija palminog ulja, promjenjivijeg je sastava pa tako i fizikalnih karakteristika. Širok raspon udjela čvrstih masnoća dosljedan je sa širokim rasponom jodne vrijednosti ulja. Varijacija u sastavu prehrambenim proizvođačima omogućava širok izbor materijala za njihove formulacije. Zapravo, mnoge formulacije proizvoda zahtijevaju nekakav materijal koji osigurava krutine potrebne u određenom temperaturnom rasponu. Palmin stearin može osigurati potrebne krutine u mješavinama s nezasićenim biljnim uljem.

Ponašanje palminog stearina prilikom kristalizacije i taljenja ovisi o njegovom sastavu. Srednje frakcije palminog ulja (PMF) pokazuju kristalizacijske egzoterme koji se preklapaju u nekoliko vrhova, dok termogram taljenja pokazuje jedan glavni endoterm s obrubom koji se napokon topi pri 31 °C. Druga dva stearina (jodne vrijednosti 35 i 44) imaju različite profile taljenja i kristalizacije, iako oba imaju značajne razmjere nezasićenijih triglicerida. Neke polimorfne transformacije također su primijećene kod oba stearina. Također je primijećena frakcija visokog tališta što rezultira taljenjem ulja pri 55 °C. U suprotnosti s tim, čvrsti stearin jodne vrijednosti 11 pokazuje samo jedan egzoterm i endoterm ukazujući kako su frakcije nižeg tališta očigledno uklonjene tijekom frakcioniranja.

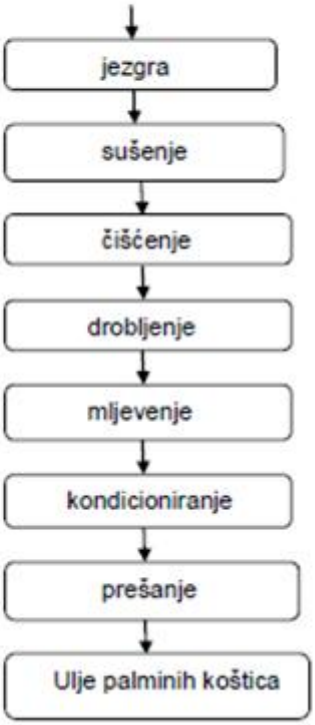
2.2. PROIZVODNJA PALMINOG ULJA

2.2.1. Proizvodnja palminog ulja i ulja palminih koštica

Slika 9 Blok shema procesa proizvodnje palminog ulja i ulja palminih koštica



Nastavak blok sheme



Tablica 5 Sastav masnih kiselina palminog ulja i uplja palminih koštica

Masne kiseline (%)	Palmino ulje	Ulje palminih koštica
Kaprilna	-	2-7
Kaprinska	-	6-7
Laurinska	-	46-52
Miristinska	1-4	13-15
Palmitinska	36-43	8-9
Stearinska	2-6	1-2
Oleinska	39-51	16-19
Linolna	5-11	1-2

2.2.2. Rafinacija palminog ulja

Cilj rafinacije je uklanjanje sastojaka koji umanjuju senzorska svojstva i održivost ulja.
Ovi nepoželjni sastojci su različitog podrijetla i mogu biti:

a) Sastojci topljivi u ulju i svojstveni za to ulje (proteini, fosfolipidi, steroli, pigmenti, sumporni spojevi itd.).

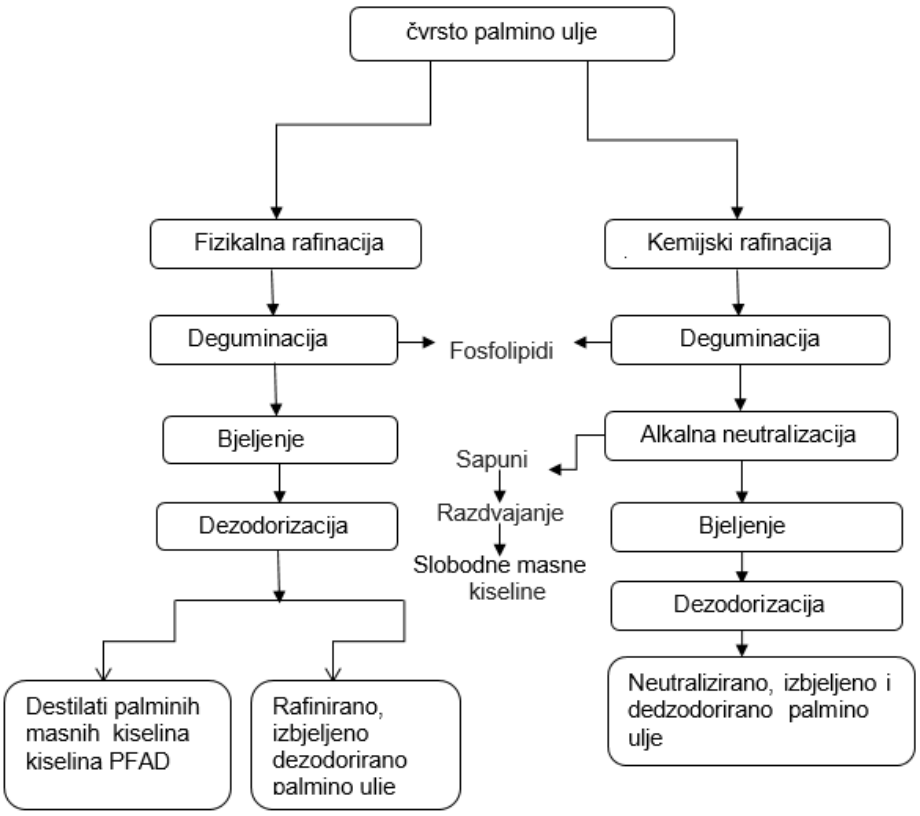
b) Razgradni produkti koji nastaju još u zrnu ili tijekom skladištenja sjemena (slobodne masne kiseline, peroksidi, ketoni, aldehidi, nehidratibilni fosfolipidi itd.).

c) Ostatak kemikalija dodanih za vrijeme rasta biljke i tijekom prerade, razgradni produkti i derivati tih kemikalija, onečišćenja iz opreme ili drugih ulja (pesticidi, otapala, tragovi metala, sapuni, fosfatna kiselina, limunska kiselina itd.).

d) Djelomično se uklanjaju i vrijedni sastojci iz sirovog ulja (vitamni, provitamini, antioksidansi i dr.)

Važno je proces rafinacije voditi vremenski što kraće,pri što nižoj temperaturi i kod visokog vakuma.

Slika 10 Proces rafinacije krutog palminog ulja



Deguminacija

Degumiranje je postupak kojim se iz ulja uklanjaju fosfolipidi, bjelančevine, lipoproteini i drugi spojevi, koji stvaraju poteškoće zbog:

- taloženja
- zbog emulgatorskih svojstava uzrokuju visoke rafinacijske gubitke
- kod povišene temperature u pojedninim fazama rafinacije došlo bi do njihove razgradnje i nastajanja nepoželjnih produkata koji mjenjaju okus, miris i boju ulja
- proizvodi lecitin (uglavnom iz sojinog ulja).

Neutralizacija

Neutralizacijom se iz sirovog ulja uklanjaju slobodne masne kiseline koje su nastale hidrolizom triaciglicerola, obično još u samom sjemenu.
Kiselost ulja, koja je rezultat hidrolize triacigleicerola može se izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj, udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK).

Kiselinski broj označava mg KOH potrebne za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina (SMK) u 1g ulja ili masti.
Kiselinski stupanj označava mL otopine natrij-hidroksida c= 1mol/L koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100 g ulja ili masti.

Udjel slobodnih masnih kiselina (SMK) predstavlja maseni udjel slobodnih masnih kiselina izražen kao % masne kiseline koja je dominantna u analiziranom ulju. Za najveći broj ulja se izražava kao % oleinske kiseline (M=282), a za ulje kokosa i palminih koštica (s velikim udjelom laurinske kiseline) izražava se kao % laurinske kseline (M=200).

Neutralizacija se može provesti:

a) Lužinom (natrijevom, kalijevom, sodom)

b) Destilacijom slobodnih masnih kiselina

c) Esterifikacija SMK dodatkom glicerola

d) Esterifikacija sa selektivnim otapalima

Bijeljenje(dekoloracija)

Bijeljenjem se iz ulja uklanjaju prevenstveno pigmenti, ali i fosfolipidi i tragovi metala,hidroperoksidi,preostali sapuni i drugi nepoželjni sastojci, kao i neki korisni spojevi (vitamini, antioksidansi). Sredstva za bijeljenje mogu biti:

a) prirodno aktivne zemlje – posjeduju svojstvo izbjeljivanja već u prirodnom stanju, zbog velike površine i moći izbjeljivanja.To su alumosilkati: bentonit, atapulgit i dr .

b) aktivirane zemlje- aktivnije od prirodno aktivnijih zemalja.

Dobiju se složenim kemijskim procesom s mineralnim kiselinama, uglavnom iz bentonita (čiji je glavni sastavni dio montmorliont).

c) aktivni ugljen i neki drugi adsorbensi.

Uspiješnost bijeljenja ovisi o:

a) vrsti i količini adsorbensa (0,3-3%)

b) vremenu kontakta (5-40 min)

c) temperaturi (80-120℃)

d) vlažnosti zemlje (9-12%)

Nepoželjne reakcije do kojih može doći tijekom bijeljenja:

1. Hidroliza triacigliecrola
2. Oksidacija ulja
3. Izomerizacija (trans masne kiseline, konjugirani dieni i triel)

Dezodorizacija

Dezodorizacija je proces kojim se destilacijom, vodenom parom iz ulja uklanjaju hlapljivi sastojci (SMK, aldehidi, ketoni, peroksidi, razgradni produkti) koji daju ulju neugodan okus i miris.

2.2.3. Frakcioniranje palminog ulja

Srednja frakcija palminog ulja, je frakcija palminog ulja koja je visoka sa POP trigliceridima. Dobiva se kroz refrakcioniranje, bilo iz palminog oleina ili palminog stearina. Visoki sadržaj POP triglicerida, rezultat je oštrog oblika topljenja i točke tališta 35℃- 36℃.To omogućuje da se ulje koristi u konditorskoj industriji.

Ulje palmine koštice

Ulje palmine koštice dobiva se iz koštica ploda palme. Njegov sastav i svojstva znatno se razlikuju od palminog ulja. Ulje palminih koštica je slično kokosovom ulju u smislu sastava, a dobivaju se mehaničkom ekstrakcijom jezgre, koje su prethodno osušene preko djelomičnog vakuum procesa. Kvaliteta ulja je izvrsna, s udjelom slobodnih masnih kiselina u čvrstom ulju ispod 2%. Svijetlo žute je boje, a fizikalnom rafinacijom može se proizvesti ulje puno svijetlije boje, a oba se koriste u jestive i nejestive svrhe. Oštar oblik topljenja pokazuje da je to ulje pogodno za konditorske svrhe.

Olein palmine koštice

Olein palmine koštice je tekuća frakcija koštica palminog ulja, dobiva se frakcioniranjem ulja. Točka taljenja oleina je oko 25℃, u odnosu na ulja palminih sjemenki čija je točka taljenja 28-30℃.Ulje može biti hidrogenizirano, ima oštriju točku taljenja, što omogućuje njegovo korištenje u premazima masti.

Stearin palmine koštice

Stearin palmine koštice je vrhunski proizvod, dobiven frakcioniranjem koštica palminog ulja. To je oblik čvrste masti, te pokazuje njenu prikladnost za upotrebu u konditorske masti. Stearin palmine koštice kao i drugi proizvodi palminih koštica, čine eutektične smjese s čistim kakao maslacem, i na taj način može se miješati s njim u konditorskim proizvodima u malim količinama.



Slika 11 stearin palmine koštice; vrsta: Elaeis guineeensis



Slika 12 Linijski dijagram frakcioniranja palminog ulja

2.2.4. Primjena palminog ulja

Palmino ulje jedno je od glavnih ulja na svjetskom tržištu ulja i masnoća. Gotovo 90% ovog ulja koristi se kao jestivi proizvod u mnogim primjenama kao što su ulja za kuhanje/prženje, margarini, masnoće za pekarstvo, vanaspati, posebne masti i proizvodi dobiveni sušenjem s raspršivanjem. Raznovrsne formulacije proizvoda moguće su samo s palminim uljem ili u kombinaciji s uljem/frakcijama palmine koštice, odnosno drugim biljnim uljima. Njegov sastav omogućava oksidacijsku stabilnost zbog vrlo male količine polinezasićenih masnih kiselina. Kako je po prirodi polukrutina, nema potrebe za hidrogenacijom.

Ulje za kuhanje/prženje

Palmin olein često se koristi kao ulje za kuhanje kako u domaćinstvima tako i u industriji. Palmino ulje i njegove frakcije prihvaćeni su kao ulje za prženje prehrambenih proizvoda poput čipsa, krekera, keksa, peciva, krafni, krumpira i instant rezanaca. Kako je prženje termički proces, rezultira brzim propadanjem ulja. Oksidacijska stabilnost palminog ulja, oleina i stearina glavna je prednost ovih ulja. Palmin olein ima najduži indukcijski period 44 sata pri 100 °C. Miješanje manje stabilnih biljnih ulja s palminim oleinom poboljšava njihovu stabilnost (Teah 1988; Razali i Badri 1993). Poboljšanja se mogu vidjeti u smanjenoj količini primarnih i sekundarnih oksidacijskih produkata te u formaciji masnih kiselina, hlapljivih tvari i polimera. Također, točke zamućenja većine biljnih ulja blago se povećavaju miješanjem s palminim oleinom. Sastav slobodnih masnih kiselina jedan je od parametara koji se koristi za procjenu kvalitete ulja za prženje. Tijekom prženja, slobodne se kiseline formiraju u manjoj mjeri kada se koristi palmin olein ili je pomiješan s drugim biljnim uljima (Teah 1988). Osim toga, količina polimera je niža te se stoga primjećuje manja promjena u viskoznosti. Da bi se koristila kao ulja za prženje, većina polinezasićenih ulja mora biti hidrogenirana kako bi se smanjilo formiranje polimera i viskoznost tijekom prženja.

Margarini i biljne masti

Margarin je aromatizirani proizvod koji sadrži 80% masti pomiješane s vodom te vitamine i druge sastojke. Prvotno zamišljen kao zamjena za maslac, danas se pojavljuje u raznim oblicima kao što je obični, tučeni, mekani, tekući, dijetni, namazni, niskokalorični, pekarski i posebni. Današnji margarini imaju nutritivna i funkcionalna svojstva te zadovoljavaju potrebe raznih potrošača. Svojstva margarina ovise o karakteristikama ulja koje je glavni sastojak proizvoda. Udio čvrste masnoće u ulju na raznim temperaturama pokazatelj je kristalizacijskih svojstava završnog proizvoda.

Masnoće za pekarstvo

Masnoće za pekarstvo (eng. shortenings) pojam je koji se koristio za opis funkcije koju obavljaju prirodne masnoće, kao što je obična mast ili maslac, kod pečene hrane. Sada se obično primjenjuje na masnoće koje djeluju na emulgiranje, podmazivost, strukturu, aeraciju, aromu i prijenos topline pripremljene hrane. Palmino ulje, koje je polukruta mast, vrlo je pogodno za ovu svrhu, a njena sklonost formiranju β kristala je prednost jer takvi kristali omogućuju bolju aeraciju tijesta nego β forme. Za razliku od margarina, masnoće za pekarstvo u potpunosti su ulja i masnoće (100%), iako neke mogu imati male količine dodanog emulgatora. Mješavine mekanog stearina i palminog ulja daju proizvode s udjelom krutog sadržaja koji je potreban za dobivanje masnoća za pekarstvo.
Masnoće za pekarstvo napravljene od proizvoda palminog ulja opsežno su proučavane (Nor Aini i sur., 1989, 1995; Nor Aini, 1988). Mekanije masnoće za pekarstvo prave se od palminog ulja, hidrogeniziranog palminog ulja, palminog stearina, bezvodne mliječne i mliječne masti te od frakcija mliječne masti niskog tališta. Ove biljne masti iskazuju kristalne strukture u polimorfnom β obliku. Masnoće za pekarstvo s osnovom od hidrogeniziranog palminog ulja su čvršće, ali se plastičnost i mazivost mogu poboljšati dodavanjem bezvodne mliječne masti. Interesterifikacija pomaže u poboljšanju kremastosti masnoća za pekarstvo budući da se time uklanjaju problemi nakon očvršćavanja koji se opažaju kod masnoća za pekarstvo dobivenih od palminog ulja.

Ekvivalenti kakao maslaca

Ovdje se radi o masnoćama bogatim simetričnim dvostruko zasićenim trigliceridima koje se u svakom pogledu ponašaju poput kakaovog maslaca te se mogu miješati s kakaovim maslacemu svim razmjerima. Za poželjne karakteristike kakaovog maslaca odgovorni su SOS trigliceridi (S = zasićeni, eng. saturated) koji imaju prikladno talište i udio čvrste masnoće što omogućuje brzo topljenje u ustima i osjećaj rashlađivanja. Srednja frakcija palminog ulja (PMF), koja ima visok udio POP-a, lako se formulira s ostalim SOS masnoćama za čokoladne proizvode (Berger, 1981).

Oko 70-80% PMF-a s 20-30% shea ili sal stearina, odnosno 60%-65% PMF-a s 20%-30% shea ili sal stearina i 15%-20% illi pea prikladni su za običnu ili mliječnu čokoladu s 15% mliječne masti. Na kompatibilnost kakaovog maslaca i ekvivalenta kakao maslaca utječe se dodavanjem mliječne masti i njegovih frakcija u proizvod (Sabariah i sur. 1998).
Eutektičke interakcije između bezvodne mliječne masti (AMF), ekvivalenta kakaovog maslaca i kakaovog maslaca primjetne su zbog različitih polimorfizama u ovim masnoćama.
Masnoće nalik kakaovom maslacu također se mogu formulirati s interesterificiranim uljima. Mješavine prikladne za punjenje keksa kremom na bazi maslaca (eng. butter cream) mogu se formulirati od palminog stearina/oleina palmine koštice (25:75) ili palminog stearina/oleina palmine koštice/ulja palmine koštice (25:37,5:37,5) (Noor Lida i sur., 1997).

2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Jestiva biljna ulja vrlo brzo podliježu nepoželjnim promjenama, te zbog toga imaju ograničenu trajnost. Procesi koji dovode do kvarenja ulja su kemijski, enzimski i mikrobiološki. Bez obzira do kojeg kvarenja dođe, posljedice su iste, a kako će se odvijati proces ovisi o vrsti ulja i uvjetima čuvanja. Razgradni produkti koji nastaju daju uljima neugodan miris i okus, te time postaju neprihvatljiva u ljudskoj prehrani. Neki spojevi, kao npr. peroksidi i polimeri, su štetni za zdravlje. Osim što nastaju nepoželjni spojevi, kvarenjem biljnih ulja dolazi i do gubitka jednog dijela bioloških aktivnih tvari kao što su esencijalne MK, vitamini, provitamini i dr., a time i do promjene prehrambene vrijednosti biljnih ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Da bi došlo do ovih procesa neophodno je prisustvo enzima i mikroorganizama, odgovarajuća sredina, te uvjeti za njihov razvoj. Enzimski procesi karakteristični su za ulje u sirovini, jer se disanjem sjemena oslobađa toplina što povećava temperaturu, a time se pojačava i aktivnost autohtonih enzima, a čime se vraćamo na početak koliko je važno pravilno skladištiti sirovinu. Procesi uzrokovani MO su karakteristični za neke vrste ulja i proizvode koje sadrže ulja u svom sastavu. Enzimske i MB procese kvarenja možemo podijeliti na hidrolitičku razgradnju i β-keto oksidaciju.

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja je proces oslobađanja MK iz molekule triglicerida, u prisutnosti vode i enzima lipaze. Posljedica je povećanja udjela SMK u ulju i nastajanja novih proizvoda razgradnje (mono i digliceridi, glicerol). Povišena temperatura (>80°C) i snižena temperatura (<-20°C) znatno usporavaju hidrolitičke promjene, jer inaktiviraju enzim lipazu (Rade i sur.,2001.).

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

β – ketooksidacija

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

Metil ketoni imaju neugodan miris, pa kod ulja izazivaju neugodan miris i okus poznat kao „miris užeglosti", njihova prisutnost narušava organoleptička svojstva ulja već u malim koncentracijama.

2.3.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja dijele se na:

1. Autooksidacija
2. Termooksidacijske promjene
3. Reverzija

Autooksidacija ulja

Autooksidacija je najčešća vrsta kvarenja ulja, do nje dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene MK. Autooksidaciju ubrzava povišena temperatura i veći broj prooksidanasa (temperatura, svjetlo, tragovi metala i dr.), a usporavaju je antioksidansi. Ispitivanja su pokazala da svjetlo kraće valne duljine ($\lambda<380$ nm) u većoj mjeri ubrzava oksidaciju, jer pospješuju i autooksidaciju i razgradnju hidroperoksida, ali za odživost je važan i vidljivi dio spektra. Tragovi metala (Cu, Fe, Ni, i dr.) su izraziti prooksidansi već u malim koncentracijama, ali oni djeluju samo kad su hidroperoksidi već nastali. Njihov utjecaj se spriječava dodatkom inaktivatora metala (limunska, askorbinska i fosforna kiselina, lecitin i dr.), koji ih vežu u kompleks.

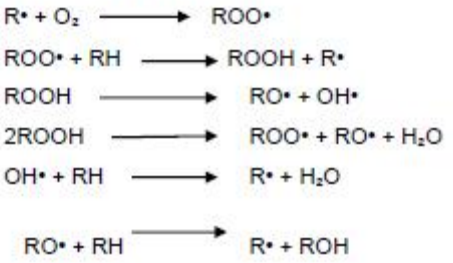
Tijek autooksidacije se može prikazati:

Tijek autooksidacije se može prikazati:

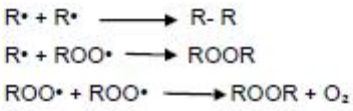
- Početak reakcije – indukcija:



- Tijek reakcije – propagacija:



3. Završetak reakcije – terminacija:



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

Termooksidacijske promjene ulja

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

Termooksidacija uzrokuje izrazite promjene izgleda i sastava ulja od kojih su neke promjene odmah uočljive kao tamna boja i porast viskoziteta, a neke se moraju odrediti kemijskim i fizikalnim metodama. Fizikalna svojstva koja se mijenjaju tijekom prženja su: indeks refrakcije, specifična težina, viskozitet i boja po Lovibondu. Dolazi i do porasta udjela SMK broja osapunjenja i peroksidnog broja. Kod ulja koje sadrži prirodni i dodani AO ne dolazi do velikih promjena tijekom prženja, a jodni broj se smanjuje (Tyagi i Vasistha, 1996.). Kada antioksidans bude potrošen, ulje postaje nezaštićeno na oksidacijsko kvarenje.

Reverzija

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

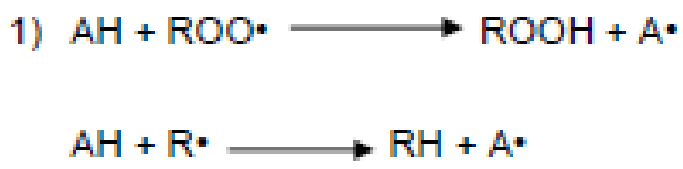
2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

2.4.1. Antioksidansi

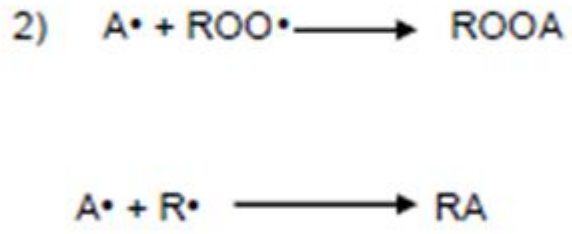
Antioksidansi (AO) su molekule sposobne za inhibiciju oksidacije drugih molekula. Oksidacija je kemijska reakcija u kojoj dolazi do prijenosa elektrona ili vodika sa tvari na oksidacijski agens, kojom mogu nastati slobodni radikali. Oni mogu započeti lančanu reakciju, a kada dođe do lančane reakcije u stanici, može biti prouzročena razgradnja ili može doci do njenog uništenja. Iako su reakcije oksidacije neophodne za život, jednako tako mogu biti i štetne. U biljnom i životinjskom svijetu nalazimo čitav niz različitih vrsta antioksidanasa. Neki od njih su vitamin C, vitamin E, polifenoli i flavonoidi. Čak i enzimi kao što su katalaza i superoksid dismutaza spadaju u red antioksidanasa. Antioksidansi su široko rasprostranjenji u industriji dodatka prehrani čiji je cilj prevencija različitih bolesti, od srčanih oboljenja pa sve do liječenja različitih vrsta raka. Iako su početna istraživanja utjecaja antioksidansa u dodacima prehrani na prevenciju i liječenje raznih vrsta oboljenja dala pozitivne rezultate, pretjerana upotreba može imati štetan utjecaj na zdravlje. Osim u farmaceutskoj industriji, antioksidanse koriste u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji u svrhu dulje trajnosti proizvoda. Antioksidansi dodani u malim koncentracijama sprječavaju proces oksidacijskog kavrenja i produžuju održivost ulja i masti.

Mehanizam djelovanja

Mehanizam djelovanja antioksidanasa objašnjava se preko dvije reakcije:



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



Druga reakcija: slobodni radikal antioksidansa se veže na slobodni radikal peroksida ili slobodni radikal masne kiseline. Ove dvije reakcije prekidaju lančanu reakciju oksidacije masti i ulja, te na taj način produžuju njihovu održivost. Ulje kojem se dodaju antioksidansi mora biti peroksidnog broja manjeg od 1, samo na taj način će uspješno djelovati. Koliko dugo će djelovati ovisi o vrsti, koncentraciji u kojoj je dodan, vrsti ulja i uvijetima čuvanja. Koncentracije dozvoljene za sintetske antioksidanse u jestivim uljima su 0,005 – 0,02 %. U prosjeku antioksidansi povećavaju održivost ulja 3-6 puta.

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

$$PF = IPx/IPk$$

IPx – indukcijski period uzorka ulja s dodatkom AO (h)
IPk – indukcijski period uzorka ulja bez dodanog AO (h)

IP predstavlja broj sati potreban da ulje dosegne peroksidni broj 5 mmol O_2/kg.

Vrste antioksidanasa

Iako postoji veliki broj antioksidanasa, ne koriste se svi za stabilizaciju biljnih ulja i masti. Najbolja opcija u tom slučaju je mješavina nekoliko različitih anitioksidanasa, jer postoji djelovanje jednog antioksidansa na drugi, odnosno sinergizam. Postoje prirodni i sintetski antioksidansi koji se koriste za stabilizaciju ulja i masti.

a) Sintetski antioksidansi

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

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

b) Prirodni antioksidansi

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

Prirodni AO koriste se za stabilizaciju ulja i masti u koncentarciji DPP (dobra proizvođačka praksa).

Tokoferoli

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

Lecitin

Lecitin je prirodni fosfolipid (fosfatidilkolin). Dobivanjem sirovog ulja, zajedno sa uljem izlaze i fosfolipidi, koji se uklanjaju postupkom degumiranja, a oni su upravo razlog zašto su sirova ulja stabilnija od rafiniranih ulja. Međutim uklanjanje se vrši jer bi tijekom rafinacije došlo do velikih gubitaka ukoliko su fosfolipidi još uvijek prisutni. Ima veliku površinsku aktivnost, komercijalno se proizvodi iz soje te suncokreta i žumanjka jajeta. Lecitin je prvi prirodni spoj koji je predložen kao antioksidans. Zbog velike površinske napetosti koristi se i kao emulgator u proizvodnji čokolade i drugoj prehrambenog industriji.

Začinsko bilje

Veliki broj začinskih biljaka sadrži kemijske spojeve koji imaju antioksidacijska svojstva. Prirodni antioksidansi mogu se naći u brojnim dijelovima biljaka, kao što su sjemenke, lišće, korijen i kora. Najvažnije grupe prirodnih antioksidanata u voću i povrću su tokoferoli, flavonoidi, fenolne kiseline, terpenoidi i karotenoidi. Najčešće se koriste začinske biljke iz obitelji Lamiaceae, poput ružmarina, kadulje, origana i timijana, dodaju se u obliku ekstrakta.

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

kiselina. Antioksidansi u ružmarinu sposobni su prekinuti proces oksidacije ulja i masti predajući vodik nastalim slobodnim radikalima.

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

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

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

Otkiveno je da ružmarinska kiselina, kao glavna komponenta bosiljka, ima jače antioksidacijsko djelovanje od vitamina E.

2.4.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodani u određenoj količini uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje. Jestivim uljima se redovito dodaju sinergisti na kraju procesa dezodorizacije. Sinergisti odgovaraju određenim antioksidansima a ne svaki svakom. Sinergisti koji se najviše koriste su limunska kiselina, askorbinska i octena kiselina, askorbil palmitat, lecitin. Sinergisti se još nazivaju i sekundarnim antioksidansima jer posredno pridonose usporavanju kvarenja, a ne prevode izravno radikale u stabilne molekule. Sinergisti imaju tri načina djelovanja:

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

2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

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

a) Senzorske (organoleptičke) metode

Senzorsko ocjenjivanje sastoji se od određivanja neugodna, užegla mirisa i okusa ulja, koji se javljaju zbog nastanka razgradnih, sekundarnih produkata oksidacije.

b) Kemijske metode

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

Peroksidni broj (Pbr)

Ovom metodom određuje se količina hidroperoksida i peroksida kao primarnih produkata oksidacije ulja. Najviše se primjenjuje Lea i Wheeler metoda, koja je jodometrijska metoda, a zasnivaju se na određivanju količine joda kojeg iz kalij – jodida oslobađaju peroksidi sadržani u ulju i mastima.

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

Tiobarbiturni broj (Tbr)

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

Ansidinski broj (Abr)

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

$$OV = 2Pbr + Abr$$

c) Fizikalne metode

Apsorpcija u UV dijelu spektra

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

R- vrijednost= A_{232}nm/ A_{270}nm

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

Plinska kromatografija

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

Indeks refrakcije

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

2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

2.6.1. Schaal Oven test

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

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

2.6.2. AOM test

Active Oxygen Method / Swift test je metoda koja se temelji na zagrijavanju ulja zrakom u Swift aparatu na 98°C. U jednakim vremenskim razmacima uzimaju se uzorci ulja i određuje se Pbr. Vrijednost Pbr do 5 mmol O_2/kg označava još uvijek ispravno ulje, i do te vrijednosti se prati Pbr.

2.6.3. Racimat test

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

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak rada bio je ispitati oksidacijsku stabilnost palminog ulja, te utjecaj dodataka prirodnih antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti palminog ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete palminog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline.
Oksidacijska stabilnost palminog ulja određena je:
a) Oven testom(63℃), tijekom četri dana pratila se vrijednost Pbr, te promjena senzorskih svojstava ispitivanih uzoraka palminog ulja s i bez dodanog pojedinog antioksidansa.

b) Tekst oksidacijske stabilnosti na 98℃ , tijekom 3 sata pratila se vrijednost Pbr, u jednakim vremenskim razmacima uzimaju se uzorci ulja, i prati se vrijednost Pbr do 5mmolO_2/kg, koji označava još uvijek ispravno ulje.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti palminog ulja korišteni su prirodni antioksidansi: ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina (tip Oxy' Less CS), ekstrakt nara, ekstrakt maslinovog lista, te eterična ulja rtanjskog čaja, majčine dušice i bosljika. Također, je istražen utjecaj dodatka sinergista (limunske kiseline) u kombinaciji s ekstraktom zelenog čaja te ružmarinovim ekstraktom na održivost palminog ulja tijekom 4 dana Oven testa.

- Ekstrakt zelenog čaja

Ekstrakt zelenog čaja je proizveden iz lišća biljke Camellia sinensis L. Proizvod je u praškastom obliku, žute do smeđe boje, s maksimalnim udjelom vode do 8%. Udio epigalokatehin galata (EGCG) je veći od 45%, udio ukupnih polifenola veći od 98%, udio kofeina je manji od 2%, te udio katehina veći od 80%. Proizveden u firmi NATUREX (Francuska).
U ispitivanju oksidacijske stabilnosti palminog ulja korišten je u koncentraciji 0,1 i 0,3 %, te u kombinaciji sa sinergistom limunskom kiselinom (0,01%).

- Ekstrakt ružmarina (tip OXY' LESS ® CS)

Ekstrakt ružmarina je proizveden iz listova ružmarina *Romarinus officinalis L.* Proizvod je praškastom obliku, bež boje karakterističnog mirisa, te topljiv u ulju. Udio karnosolne kiseline se kreće od 18 do 22%, zaštitni faktor mu je veći od 12, suha tvar ekstrakta je u udjelu od 92 do 98%.Proizveden je u firmi NATUREX (Francuska).
U ispitivanju oksidacijske stabilnosti palminog ulja korišten je u koncentraciji 0,1 i 0,3%, te uz sinergist limunsku kiselinu (0,01%).

- Ekstrakt nara

Ekstrakt nara je prirodni ekstrakt, dobiven iz voća *Punica granatum L.* Pripada u skupinu maltodekstrina. U praškastom je obliku, smeđe boje, karakteristične arome, topljiv u vodi. Sadrži više od 10% elagične kiseline, te više od 95% suhog ektrakta.

U određivanju promjene oksidacijske stabilnosti palminog ulja korišten je u koncentracijama 0,1 i 0,3%.

- Ekstrakt maslinovog lista

Ekstrakt maslinovog lista je suhi ekstrakt u praškastom obliku. Proizveden je iz lista masline *Olea europaea L.* U svom sastavu sadrži 4,41% DPE. Proizvođač je Exxentia (Španjolska).
U ispitivanju održivosti palminog ulja korišten je u koncentraciji 0,1 i 0,3% računato na masu ulja.

- Eterično ulje rtanjskog čaja

Eterično ulje je dobiveno destilacijom cvjetnih vrhova rtanjskog čaja *Satureja Montana L.*
Proizvedeno je od strane Instituta za ratarstvo i povrtlarstvo (Novi Sad, Srbija). Određena je antioksidacijska aktivnost eteričnog ulja rtanjskog čaja DPPH metodom i iznosi IC50= 0,0629 (mg/mL).
U ispitivanju održivosti palminog ulja korišten je u koncentraciji od 0,05% računato na masu ulja.
Pored navedenih prirodnih antioksidanasa korišteno je i eterično ulje boslijka i majčine dušice u koncentraciji 0,05%.

Kao sinergist upotrebljena je limunska kiselina u koncentraciji 0,01% računato na masu ulja. Korištena je u kombinaciji s ekstraktom zelenog čaja (udjela 0,1%) i ekstraktom ružmarina (udjela 0,1%).



Slika 13 Kontinuirana pužna preša



Slika 14 Sušionik Memert, palmina mast u sušioniku na 63°C.

Tehničke značajke sušionka:

Memmert; Model: UFE 500 Tehničke značajke: sušionik je snage 2000 W sa volumenom od 108 L uz mogućnost podešavanja temperature u temperaturnom intervalu od 20 °C do 250 °C te podešavanje ventilatora od 0% do 100%.

3.2.2. Metode rada

Način pripreme uzorka:

Masa uzorka je 35 g.

U pripremljene čase izvagati antioksidans u određenoj koncentraciji (0,1% i 0,3%) na masu ulja (0,1 % 0,03 g ; 0,3 % 0,09 g). Pomiješati staklenim štapićem i zagrijavati na magnetskoj miješalici 30' ; 70 – 80 ℃ uz umjereno miješanje.

Način uzrokovanja:
Kroz četri dana, uvijek u isto vrijeme, izvaditi uzorak iz sušionika, promiješati staklenim štapićem, uzorkovati u čašici i uzorak vratiti u sušionik za nastavak testa.
Zapažanja tijekom rada:

- Čestice ekstrakta maslinovog lista u obje koncentracije (0,1% i 0,3 %) lebde u ulju te djeluju kao nečestice.
- Ekstrakt zelenog čaja u koncentraciji 0,3% dovodi do preintenzivne boje i mirisa ulja.
- Ekstrakt zelenog čaja u koncentraciji 0,1%, malo manje obojio ulje, dok je dodatkom limunske kiseline uzorak postao svijetliji.
- Ekstrakt ružmarina (Oxy 'Less CS) u konncentraciji 0,3%, utječe na intezivan miris ulja.

3.2.2.1 Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja sadrže određeni udio slobodnih masnih kiselina, koje nastaju hidrolitičkom razgradnjom triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli. Udio SMK u ulju ovisi o upotrebljenoj sirovini, načinu dobivanja ulja i uvijetima skladištenja, te se može izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj i postotak oleinske kiseline.

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

Slobodne masne kiseline u uzorcima palminog ulja određivane su primjenom standardne metode prema normi HRN EN ISO 660 : 1996 pod nazivom Određivanje kiselonskog broja i kiselosti (HZN, 1996.).

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

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

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

V – utrošak vodene otopine NaOH za titraciju uzorka, (mL),
c – koncentracija NaOH za titraciju, c(NaOH)= 0,1 mol/L
M – molekulska masa oleinske kiseline, M= 282 g/ mol
m - masa uzorka za ispitivanje (g)

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

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

Uzorak ulja otopi se u otopini ledene octene kiseline i kloroforma, te se doda otopina kalijevog jodida (KI). Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine KI, koji se zatim određuje titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata (Na2S2O3) uz škrob kao indikator. Rezultat je izražen kao broj mmol aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O2/ kg).

Pbr se izračunava prema formuli:

$$Pbr\ (mmol\ O2\ /\ kg) = (V1 - V2) * 5/m$$

V1- volumen otopine $Na_2S_2O_3$, $c(Na_2S_2O_3)$= 0,01 mol/L utrošenog za titraciju uzoraka ulja (mL).

V2- volumen otopine $Na_2S_2O_3$, $c(Na_2S_2O_3)$= 0,01 mol/L utrošenog za titraciju slijepe probe, (mL).

m- masa uzorka ulja,(g).

3.2.2.2.Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja (Schaal Oven test, Test održivosti na 98 °C)

Oven test proveden je na palminom ulju bez dodanih antioksidanasa i sa dodanim antioksidansima u različitim koncentracijama (0,1 i 0,3%). Uzorci su pripremljeni tako da je u čašice izvagan antioksidans, te dodano 35 g ulja. Potom su uzorci zagrijavani uz miješanje 30 min na 70-80 ℃. Uzorci palminog ulja, stavljeni su u sušionik na konstantnu temperaturu 63℃ i prati se porast Pbr tijekom 4 dana ispitivanja ubrzane oksidacije ulja.

Test održivosti na 98 ℃, proveden je na palminom ulju, koja je čuvana u hladnjaku u tamnoj posudi, na sobnoj temperaturi, mast je zadržala svoju oksidacijsku stabilnost. Sušenje je provedeno u sušioniku Memmert



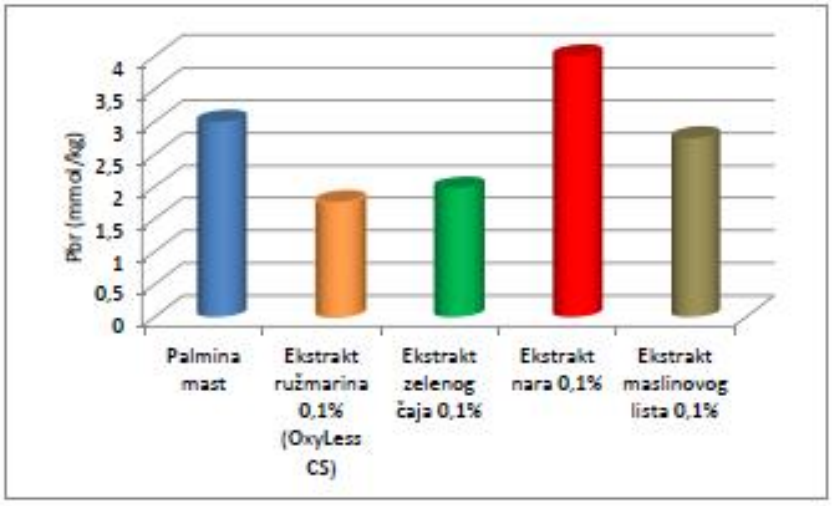
Slika 15 Kratki prikaz pripreme palmine masti za Oven test, Test oksidacijske stabilnosti na 98°C.

4. REZULTATI

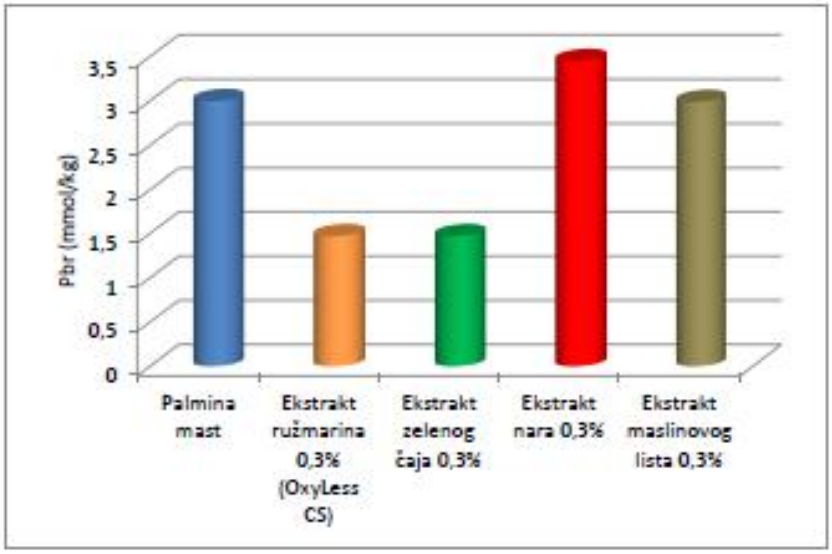
Tablica 5 Oksidacijska stabilnost palmine masti, sa i bez dodatka antioksidansa, određena Oven testom, tijekom 4 dana praćenja Pbr svakih 24 sata.

Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr (mmol O_2/kg)				
		0. dan	1. dan	2.dan	3. dan	4.dan
Palmina mast	-	0,93	1,50	1,91	2,36	3,00
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,1		1,13	1,22	1,48	1,75
	0,3		1,00	1,10	1,21	1,47
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS) 0,1% + limunska kiselina	0,01		1,00	1,01	1,20	1,24
Ekstrakt zelenog čaja	0,1		1,13	1,37	1,50	1,98
	0,3		1,00	1,20	1,25	1,47
Ekstrakt zelenog čaja 0,1% +limunska kiselina	0,01		1,00	1,11	1,23	1,48
Ekstrakt nara	0,1		1,25	1,76	2,49	4,00
	0,3		1,13	1,43	2,48	3,45
Ekstrakt maslinovih listića	0,1		1,13	1,49	2,50	2,75
	0,3		1,25	1,50	2,54	2,99
Eterično ulja rtanjskog čaja	0,05		1,00	1,00	1,43	2,48
Eterično ulje bosiljak	0,05		1,37	1,76	2,20	2,99
Eterično ulje majčine dušice	0,05		1,25	1,47	2,20	2,99

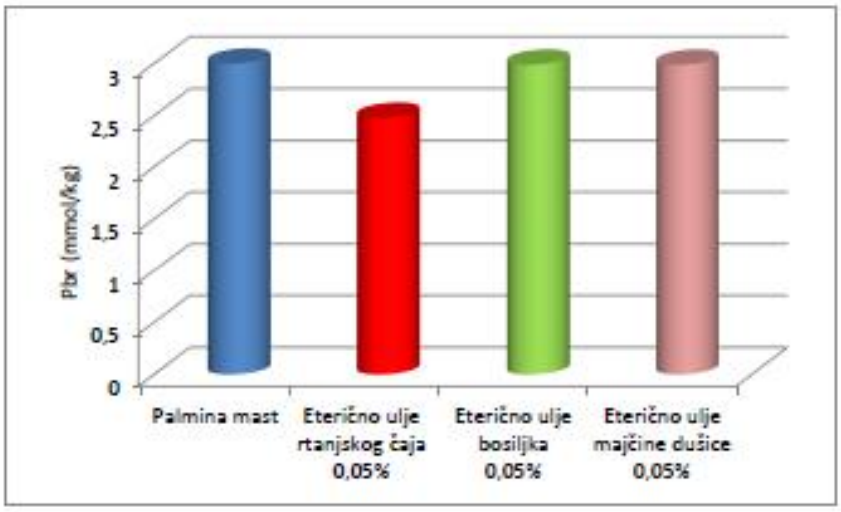
Vrijednost SMK palmine masti prije testa je 0,93 mmol 0_2/kg.



Slika 16 Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,1%) na oksidacijsku stabilnost palmine masti, nakon 4 dana Oven testa.



Slika 17 Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,3%) na oksidacijsku stabilnost palmine masti, nakon 4 dana Oven testa.



Slika 18 Utjecaj dodatka eteričnog ulja (0,05%) na oksidacijsku stabilnost palmine masti, nakon 4 dana Oven testa.

Tablica 6 Rezultati testa održivosti na 98°c tijekom 3 sata ispitivanja

Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr (mmol O_2/kg)			
		0. sat	1. sat	2. sat	3. sat
Palmina mast	-	0	2,77	3,81	4,37
Ekstrakt ružmarina	0,1		2,72	2,91	3,11
Ekstrakt ružmarina + limunska kiselina	0,1 + 0,01		2,43	2,83	2,85
Ekstrakt zelenog čaja	0,1		2,47	2,86	3,45
Eterično ulje rtanjskog čaja	0,05		2,62	2,61	2,90

5. RASPRAVA

Osnovni parametri kvalitete palmine masti (peroksidni broj Pbr i slobodne masne kiseline SMK) pokazuju da je mast dobre kvalitete jer su dobivene vrijednosti u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).

Okisdacijska stabilnost palmine masti ispitivana je testom ubrzane oksidacije Schaal oven testom kod 63℃ tijekom 4 dana.
Rezultati ispitivanja utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa i sinergista limunske kiseline na oksidacijsku stabilnost ili održivost palmine masti prikazani su u **Tablici 5.**

Čisti uzorak palmine masti (kontrolni uzorak) bez dodatka antioksidansa tijekom 4 dana Oven testa pokazuje postepeni porast vrijednosti peroksidnog broja (Pbr). Nakon 4 dana testa dobivena je vrijednost Pbr 3,00 (mmolO2/ /kg), tako niska vrijednost ukazuje na dobru održivost masti tj. dobru otpornost prema oksidacijskom kvarenju.

Dodatkom prirodnog antioksidansa (ekstrakta zelenog čaja, ekstrakta ružmarina tipa Oxy Less CS, ekstrakta maslinovog lista udjela 0,1% i 0,3 %) dolazi do porasta održivosti palmine masti, smanjuje se Pbr nakon 4 dana testa u odnosu na kontrolni uzorak.
Najveća razina zaštite palmine masti od oksidacijskog kvarenja postiže se dodatkom ekstrakta ružmarina kod obje koncentracije.

Palmina mast s dodatkom ekstrakta ružmarina (0,1%) ima vrijednost Pbr 1,75 (mmolO2/kg) nakon 4 dana Oven testa **(Slika 16).**
Ekstraktom zelenog čaja (0,1%) dobiva se Pbr 1,98 (mmolO2/kg) palmine masti nakon 4 dana testa, s dodatkom ekstrakta maslinovog lista (0,1%) Pbr je 2,75 (mmolO2/kg).

Porastom koncentracije ovih antioksidanasa na 0,3% u palminu mast dodatno se povećava stabilnost tj. otpornost prema oksidacijskom kvarenju.

Ista razina zaštite palmine masti od oksidacije ostvarena je dodatkom 0,3% ekstrakta ružmarina i ekstrakta zelenog čaja, vrijednost Pbr nakon 4 dana testa je 1,47(mmolO2/kg) **(Slika 17).**

Dodatkom ekstrakta maslinovog lista (0,3%) nije došlo do zaštite palmine masti od oksidacije, Pbr je 2,99 (mmolO2/kg) nakon 4 dana testa.

Primjena ekstrakta nara (0,1% i 0,3%) nije povećala održivost palmine masti već je došlo do porasta Pbr tijekom testa na 4,00 (mmolO2/kg) kod udjela 0,1% i 3,45% (mmolO2 /kg) kod udjela 0,3 %. U ovome slučaju ekstrakt nara nema antioksidacijski učinak nego djeluje kao prooksidans,te ubrzava oksidacijsko kvarenje masti.

Korištenjem sinergista limunske kiseline (0,01%) u kombinaciji sa ekstraktom ružmarina Oxy Less CS (0,1%) postignuta je dodatna zaštita palmine masti od oksidacijskog kvarenja, Pbr nakon 4 dana testa iznosio je 1,24 (mmolO2/kg). Dakle veća je zaštita masti od oksidacijskog kvarenja u odnosu na uzorak bez sinergista.

Dodatkom limunske kiseline (0,01%) zajedno sa ekstraktom zelenog čaja (0,1%) postiže se podjednaka razina zaštite palmine masti kao sa dodatkom ovog antioksidansa udjela 0,3%. To znači da se dodatkom ovog sinergista smanjili troškovi stabilizacije palmine masti kod primjene ekstrakta zelenog čaja.

Primjenom eteričnog ulja bosiljka i eteričnog ulja majčine dušice (0,05%) ne postiže se dodatna zaštita palmine masti od oksidacijskog kvarenja, vrijednost Pbr je 2,99 (mmolO2/kg) nakon 4 dana testa u odnosu na kontrolni uzorak gdje je Pbr 3,00 (mmolO2/kg).

Međutim, dodatkom eteričnog ulja rtanjskog čaja (0,05%) postiže se veća razina zaštite palmine masti od oksidacije, Pbr je 2,48 (mmolO2/kg) nakon 4 dana Oven testa **(Slika 18).**

Iz navedenih rezultata ispitivanja može se zaključiti da dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina tipa Oxy Less CS, udjela 0,1% i 0,3% te u kombinaciji sa sinergistima limunske kiseline (0,01%) značajno utječe na porast stabilnosti ili održivosti palmine masti.

U **Tablici 6** prikazana je oksidacijska stabilnost palmine masti, sa i bez dodatka antioksidansa, ispitivana Testom održivosti na 98℃ tijekom 3 sata.
Palmina mast (kontrolni uzorak) nakon 3 sata ovog testa ubrzane oksidacije ima vrijednost Pbr 4,37 (mmolO2/kg).

Dodatkom prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (Oxy Less CS) udjela 0,1% postiže se niža vrijednost Pbr (3,11 mmolO2/kg) nakon 3 sata testa što znači da ekstrakt povećava stabilnost (održivost) palmine masti.

Ekstraktom zelenog čaja (0,1%) u uvijetima ovog testa ostvaruje se slabija zaštita palmine masti, Pbr je 3,45 (mmolO2/kg) u odnosu na ekstrakt ružmarina.

Međutim, korištenjem mješavine ekstrakta ružmarina (0,1%) i sinergista limunske kiseline (0,01%) dolazi do značajno veće razine zaštite palmine masti od oksidacije, kao i kod primjene eteričnog ulja rtanjskog čaja (0.05%)

6. ZAKLJUČCI

Na temelju ispitivanja utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa i sinergista limunske kiseline na oksidacijsku stabilnost palmine masti mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Palmina mast pokazuje dobru oksidacijsku stabilnost ili održivost jer nakon 4 dana Oven testa postiže nisku vrijednost peroksidnog broja.

2. Dodatkom ekstrakta ružmarina (Oxy Less CS), udjela 0,1%, postiže se veća stabilnost palmine masti u odnosu na primjenu ekstrakta zelenog čaja i maslinovog lista iste koncentracije.

3. Porastom koncentracije ovih antioksidanasa na 0,3% dodatno se povećava otpornost palmine masti prema oksidacijskom kvarenju.

4. Primjenom ekstrakta nara (0,1% i 0,3%) ne postiže se veća stabilnost palmine masti nego djeluje kao prooksidans, ubrzava oksidaciju te je veći Pbr nakon 4 dana Oven testa u odnosu na kontrolni uzorak.

5. Korištenjem sinergista limunske kiseline (0,01%) u kombinaciji sa ekstraktom ružmarina (Oxy Less CS) udjela 0,1% postignuta je najveća razina zaštite palmine masti od oksidacijskog kvarenja.

6. Ekstrakcijom zelenog čaja (0,1%) zajedno sa limunskom kiselinom (0,01%) postiže se podjednaka razina zaštite palmine masti kao i primjena ovog ekstrakta udjela 0,3%.

7. Dodatkom eteričnog ulja rtanjskog čaja (0,05%) postiže se veća zaštita palmine masti od oksidacije u odnosu na eterično ulje bosiljka i majčine dušice.

8. Ispitivanjem oksidacijske stabilnosti palmine masti, sa ili bez dodatka antioksidansa, primjenom Testa održivosti na 98℃ postignuti su podjednaki rezultati razine zaštite masti kao i kod primjene Oven testa.

9. U uvjetima Testa na 98℃ ekstrakt ružmarina (0,1%) pruža veću zaštitu palmine masti od oksidacije u odnosu na ekstrakt zelenog čaja.

10. Najveća efikasnost zaštite palmine masti od oksidacije ostvaruje se dodatkom kombinacije ekstrakta ružmarina (0,1%) i sinergista limunske kiseline (0,01%).

11. Primjena eteričnog ulja rtanjskog čaja (0,05%) pokazuje podjednaku zaštitu palmine masti kao i koncentracije 0.1% ekstrakta ružmarina i sinergista limunske kiseline 0,05%.

7. LITERATURA

Abdul Gapor, M.T, Berger, K.G., Hasmimoto, T., Tanabe, K., Mamuro, H. and Yamoka, M. (1981), Effects of proccessing on the conect and composition of tocopherols and tocotrienols in palm oil, in Proceedings of Int. Cof. On Palm Oil Product Technology int he Eighties, Kuala Lumpur, organised by PORIM/ISP, pp. 145-156.

Abdul Gapor, M.T. (1990) Content of vitamin E in palm oil and its antioxidant activity. Palm Oil Devel., 12, 25- 27.

Abdul Gapor, M.T. and Hazrina A.R (2000) Squalene in oils and fats. Palm Oil Devel., 32, 36-40.

Abdul Gapor, M.T., Kato, A and Ong, A.S.H. (1998) Studies on vitamin E and other useful compounds in PFAD and oil palm leaflets, in Proceedings of the 1987 International Oil Palm/ Palm Oil Conferences, Progress and Procpets, Kuala Lumpur, pp.,124 – 128.

Berger, K.G.(1981) Food uses of palm oil, PORIM Occasional Paper, No. 2, 1-27.

Chang, S. Peterson, R. J., Ho, C: J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 718, 1978.
Chin, A. H. G., Oh, F. C. H. and Siew, W.L. (1982) Identity characteristics of Malaysian palm oil. Mardi Res. Bull., 10, 80- 104.
Deffense, E.(1995) Dry multiple fractionation: trend sin products and applications, Lipid Technol, 7, 34- 38.

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

Goh, S.H. and Gee, P.T.(1984) Unreported constituents from E. guineensis, in Proceedings of the PRIOCHEM Asta 1984 Chemical of Conference (eds M.M. Singh and L.S.Eng), Malaysian Institute of Chemistry, Kuala Lumpur, pp.507- 515.

Goh, S.H., Khor, H.T. and Gee, P.T. (1982) Phospholipids of palm oil (E.guineensis)., J.Am. Oil Chem.Soc., 59, 296- 299.

Goh, S.H., Choo, Y.M., and Ong, A.S.H.,(1985) Minor components of palm oil, J. Am. Oil Chem. Soc., 62, 237 – 240.

Hazura, A.H.,Choo, Y. M.,Goh, S.H. and Kohr, H.T. (1996) The ubiquinones of palm oil, in Nutrition, Lipids, Health, and Disease (eds A.S.H. Ong, E. Nike and L. Packer), AOCS Press, Champaign, IL,pp, 122-128

Hashimoto, T., Kato, A., Tanabe, K., Mamuro, H., Yamoaka, M., Berger, K.G and Abdul Gapor, M.T (1980) Studies on tocopherols and tocotrienols in Malaysian palm oil (I), Tropic Plants, 1-4 Semptember, Tsukuba , Japan , International Resarch and Development Cooperation, Research and Development Cooperation Division, Ministry of International Trade and Industry.

Itoh, T., Tamura, T, and Matsumoto, T. (1973a) Methyl sterol compositions of 19 vegetable oils., J.Am.Oil Chem. Soc., 50, 300- 303.

Itoh, T., Tamura, T, and Matsumoto, T. (1973b) Sterol compositions of 19 vegetable oils. J.Am.Oil Chem. Soc., 50, 122-125.

Jacobsberg, B. (1974) Palm oil characteristics and quality, in Proceedings of the Ist Mardi Workshop on Oil Palm Technology (eds O.S. Chai and A. Awallaudin), Malaysian Agriculture Research and Developement Institute (MARDI), Kuala Lumpur, pp. 48- 68.

King, B. and Sibley, I. (1984) Authenticity of edible oils and fats. Part II Palm oil and palm fractions. The Britnish Food Manufacturing Industries Research Association Report, No. 462, pp. 1- 36.

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

Mohd Zaki, S., Nik Meriam, S. and Sivaruby, K. (1997) Triacylglycerols responsible for the onest of nucleation during clouding of palm olein. J. Am. Oil Chem. Soc., 74, 1553 – 1558.

Noor Lida, H. M. D., Mohd Suria Affandi, Y. and Razali, I. (1997) Trans fatty acids free food formulation based on palm oil and its products; a review. PORIM Occasional Paper, No. 36, pp. 1-21.

Nor Aini , I. (1998) Characteristics and performance of palm based shortenings. Sains Malaysiana, 17, 269- 291.

Nor Aini, I. (1995) Shortenings based on palm oil products. PORIM Bulletin, No. 30, 17 – 24.
Nor Aini, I., Berger, K.G. and Ong, A. S. H.(1989) Evaluations of shortenings based on various palm oil products. J.Sci.Food Agric., 46. 481 – 493.

Ooi, C. K., Choo, Y. M. and Augustine, A. S. H. (1992) Refining of edible oil, Australian Patent 632272. Petrauskaite, V., Greyt, W. de Kellens, M. and Huyghebaert, A. (1998)

Physical and chemical properities of trans- free fats producted by chemical intersterification of vegetable oil blends. J. Am. Oil Chem Soc., 75, 489- 493.

Quereshi, A.A.,et al. (1991) Lowering of serum cholesterol in hypercholesterolemic humans by tocotrienols (palm vitae), Am. J. Clin. Nutri., 53, 1021S – 1026S.

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

Razali, I. and Badri, M. (1993) Oil absorption, polymer, and polar compounds formation during deep fat frying of french fries in vegetables oils, in Procceedings oft he 1993 PORIM International Congress, Upadate and Vision (ed Y. Basiron) Kuala Lumpur, pp. 80- 89.

Robbelen, G. (1990) Mutation breeding for qualitiy improvement – a case study for oil seed crops, Mutation Breeding Rev., No. 6., Joint FAO/ IAEA division of nuclear tehniques in food and agriculture, pp. 1- 44.

Rossell, J.B., King, B. and Downs, M.J. (1983) Detection of adularation. J. Am. Oil Chem. Soc.,60, 333- 339.

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

Sabariah, S., Md Ali, A.R. and Chong, C.L. (1998) Physical properities ol Malaysian cocoa butter as affected by addition of milk fat and cocoa butter equivalent. Int.J. Food Sci. Nutr., 49, 211- 218.

Serbinova, E. A., Tsuchiya, M., Goth, S., Kagan, V. E. and Packer, L. (1993) Antioxidant aciton of α- tocotrienol in membranes, in Vitamin E in Health and Disease (eds L.Packer and L. Fuchs), Marcel Dekker Inc., New York, pp. 235 – 243.

Siew, W. L. (1990) Palm oil sterols, in Palm Oil Developments, Malaysian Palm Oil Bord, Malaysia, pp. 18 – 19.

Siew, W.L. and Ng, W.L. (1996a) Characterisation of crystals in palm olein. J. Sci. Food Agric., 70. 212- 216.

Siew, W.L. and Ng. W.L (1999) Diglycerides in palm oil products: composition and effects in oil properities, in Physical Properities of Fats, Oils and Emulsifiers (ed N. Widlak), AOCS Press, Champagin, IL, pp. 129-139.

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

Tan, B.K. (1979) Palm Oil Studies: The Effect of Fractionation on Palm Oil Triacyglycerols. Ph.D. Thesis, Liverpool Polytechnic, Liverpool, UK.pp. 223.

Tan, B.K. (2001) Recent advances in modification techniques for speciality fats, presented at the PORIM International Palm Oil Conference on Cutting Edge Technologies for Sustained Competitiveness, 20 – 22, August, 2001, Kuala Lumpur.

Tan, B.K. and Oh, F.C.H. (1981a) Malaysian palm oil ; chemical and physical characteristics. PORIM Technology, No. 3, pp.1-5.

Tan, B.K. and Oh, F.C.H. (1981b) Oleins and starins from Malaysian palm oil:chemical and physical characteristics. PORIM technology, No. 4, pp. 1-6.

Tang, T.S., Chong, C.L., Yousoff, M.S.A. and Abdul Gapor, M.T. (1995) Characteristics of superolein from the fractionation of palm oil. PORIM Technology, No. 17, pp. 1-9.

Tavares, M. and Barberio J.C. (1995) Fatty acid composition of Brazilian palm oil, in Proceedings oft he Porim International Palm Oil Congress: Upadate and Visio nin Chemistry and Technology, Kuala Lumpur, 1993, pp. 328 – 332.

Teah, Y.K. (1988) Improvements int he frying quality of vegetable oils by blending with palm olein, in Palm Oil Developments, Malaysian Palm Oil Borad, Malaysia, pp. 1-4. Tan, B.K. and Oh, F.C.H. (1981a) Malasyan palm oil. Chemical and physical characteristis. PORIM technology Report PO (34), 81, 1-18.