

UTJECAJ HLADNOG PREŠANJA I ANTIOKSIDANSA NA PROIZVODNJU I STABILNOST LANENOG ULJA

Biondić, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Polytechnic in Pozega / Veleučilište u Požegi**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:112:961502>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



VELEUČILIŠTE U POŽEGI
STUDIA SUPERIORA POSEGANA

Repository / Repozitorij:

[Repository of Polytechnic in Pozega - Polytechnic in Pozega Graduate Thesis Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

VELEUČILIŠTE U POŽEGI



ANDREA BIONDIĆ, 1244/13

**UTJECAJ HLADNOG PREŠANJA I
ANTIOKSIDANSA NA PROIZVODNJU I
STABILNOST LANENOG ULJA**

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2018. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI
POLJOPRIVREDNI ODJEL
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

**UTJECAJ HLADNOG PREŠANJA I
ANTIOKSIDANSA NA PROIZVODNJU I
STABILNOST LANENOG ULJA**

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA TEHNOLOGIJA ULJA I MASTI

MENTOR: dr. sc. Maja Ergović Ravančić

KOMENTOR: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

STUDENT: Andrea Biondić

Matični broj studenta: 1244/13

Požega, 2018. godine

SAŽETAK:

U ovom radu istraživana je utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenke lana na uspješnost proizvodnje sirovog i hladno prešanog ulja. Prešanje lana provedeno je s kontinuiranom pužnom prešom. Hladnim prešanjem lana ispitivani su procesni parametri: frekvencija elektromotora, nastavak za izlaz pogače i temperatura glave preše. Nakon prešanja je provedena sedimentacija i filtracija sirovog ulja. Oksidacijska stabilnost lanenog ulja određena je primjenom testa ubrzane oksidacije ulja na 98 °C. Također je ispitivan utjecaj dodatka antioksidanasa (prirodni, sintetski) na promjenu stabilnosti lanenog ulja. Ekstrakt ružmarina pokazuje veću efikasnost zaštite lanenog ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na druge ispitivane antioksidanse. Frekvencija elektromotora, nastavak za izlaz pogače i temperatura glave preše utječu na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja.

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

SUMMARY:

In this paper, the influence of the process parameters of the pressing of the flax seed on the success of the production of crude and cold pressed oil is explored. The pressing of the flax was carried out with a continuous slit press. Cold pressing of the funnel was subjected to process parameters: electromotive frequency, blade output extension and main press temperature. After pressing, sedimentation and filtration of crude oil were carried out. The oxidation stability of flaxseed oil was determined by applying an accelerated oil oxidation test at 98 degrees Celsius. The effect of antioxidant (natural, synthetic) supplements on the change in stability of flaxseed oil from oxidative degradation has been investigated in comparison to other antioxidants tested. The electromotive frequency, cushion outlet and head temperature presses affect the oil usage during cold pressing.

Key words: linseed oil, screw press, oxidation stability, antioxidants

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2.1. Sirovine za proizvodnju biljnih ulja	2
2.1.1. Kontrola kvalitete sirovine	2
2.1.2. Lan.....	2
2.2. Proces proizvodnje hladno prešanog ulja	4
2.2.1. Čišćenje	4
2.2.2. Sušenje	5
2.2.3. Ljuštenje.....	5
2.2.4. Mljevenje.....	5
2.2.5. Prešanje	5
2.3. Pakiranje i skladištenje ulja	6
2.4. Vrste kvarenja biljnih ulja	6
2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi.....	7
2.4.2. Kemijski procesi.....	8
2.5. Stabilizacija biljnih ulja	10
2.5.1. Antioksidansi.....	10
2.5.2. Sinergisti	13
2.6. Oksidacijska stabilnost ulja	13
2.6.1. Schaal Oven test.....	13
2.6.2. AOM test (Swift test).....	14
2.6.3. Rancimat test.....	14
2.6.4. Test održivosti na 98 °C.....	15
3.1. Materijal	16
3.2. Metode.....	16
3.2.1. Izdvajanje ulja postupkom hladnog prešanja	16

3.2.2. Određivanje udjela ulja u sjemenkama lana i pogači.....	18
3.2.3. Određivanje vode u sjemenu i pogači	18
3.2.4. Određivanje parametara kvalitete lanenog ulja.....	19
3.2.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Testom na 98 °C.....	23
5. RASPRAVA.....	31
6. ZAKLJUČCI	33
7. LITERATURA	34

1. UVOD

Lan (*Linum usitatissimum L.*) je jednogodišnja ili dvogodišnja zeljasta biljka. Najstarija i glavna tekstilna biljka na području umjerene i hladnije klime. Kao industrijska biljka se uzgaja radi raznolike primjene: tekstilni lan, uljani lan, kombinirano - za vlakno i sjeme. Zemlje glavni proizvođači sjemena lana su Argentina, SAD, Kanada, Indija i Rusija. Sjemenke lana bogate su uljem i proteinima te nezasićenim masnim kiselinama gdje dominira veliki udio linolenske kiseline zbog čega je odličan izvor omega-3 masnih kiselina. Također je i dobar izvor omega-6 masne kiseline odnosno linolne kiseline. Sjemenke zbog svog sastava pomažu kod kroničnog zatvora, pri liječenju ateroskleroze i snižavanju razine kolesterola. Hladno prešana jestiva biljna ulja dobivaju se prešanjem odgovarajućih sirovina na temperaturi do 50 °C. Za proizvodnju kvalitetnog ulja vrlo je važna kvaliteta sirovine i temperatura prešanja kako bi se održala nutritivna vrijednost. Sirovina se prije hladnog prešanja čisti, suši, po potrebi i usitnjava, a dobiveno sirovo ulje se može pročišćavati isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Oksidacijska stabilnost hladno prešanih ulja može se poboljšati dodatkom prirodnih antioksidanasa koji ne smiju narušiti senzorska svojstva ulja (Moslavac, 2013).

Zadatak rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki lana na efikasnost proizvodnje sirovog i hladno prešanog ulja. Prešanje se provodilo na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, prilikom čega su mijenjani nastavci koji reguliraju izlaz pogače, temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora (brzina pužnice). Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje sirovog lanenog ulja te vakuum filtracija ulja. Osim toga, zadatak rada bio je i ispitati utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost proizvedenog lanenog ulja. Test kojim se to ispitalo je test ubrzane oksidacije ulja na 98 °C.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Sirovine za proizvodnju biljnih ulja

Biljke koje se koriste za proizvodnju ulja su uljarice koje u sjemenu i plodu sadrže masti i ulja. Uljarice se uzgajaju većinom radi proizvodnje ulja. Sirovina, odnosno uljarica mora biti i ekonomski isplativa te mora imati određeni udio ulja. Izuzetak su specijalna ulja koja se proizvode radi svojih posebnih karakteristika. Danas postoji 20 vrsta biljaka koje se koriste za dobivanje jestivih ulja, ali samo njih 12 ima ekonomski značaj (Dimić, 2005).

Najpoznatije vrste uljarica su: suncokret, uljana repica, soja, maslina, bundeva, kukuruzne klice, pšenične klice, lan, sezam, badem, orah, ricinus, konoplja, kokos, pamuk, kikiriki, palma.

2.1.1. Kontrola kvalitete sirovine

Odgovarajuća kvaliteta sirovine može se postići pravilno provedenom žetvom, transportom sjemena i pripremom sjemena kao što je čišćenje, sušenje i skladištenje. Zatim ispitivanjem dobivenog uzorka utvrditi da li tehnološka kvaliteta sirovine odgovara kriterijima za prešanje i je li masa sirovine od jedne ili više šarži iste ili slične kvalitete (Dimić, 2005).

Biološki i biokemijski procesi u sjemenu nakon žetve mogu izazvati oštećenja sjemena, oštećenje od insekata i životinja te djelovanje mikroorganizama (gljivice, kvasci) pri čemu dolazi do smanjenja kvalitete ulja unutar sirovine.

2.1.2. Lan

Lan (*Linum usitatissimum L.*) je bio najvažnija tekstilna biljka poslije pamuka. Stari Egipćani su izrađivali odjeću i umotali mumije u laneno platno dok su Stari Grci uvozili lan još prije same pojave kršćanstva. Također se izrađuju hrvatske nošnje i čipke od lanenog materijala. Uzgaja se na području umjerene i hladnije klime. Glavni proizvođači sjemena su Argentina, SAD, Kanada, Indija i Rusija.

Kao biljka uzgaja se u 3 svrhe (Moslavac, 2013):

1. samo za vlakno – tekstilni lan,
2. za sjeme – uljani lan,

3. kombinirano – za vlakno i sjeme.

Lan je jednogodišnja ili dvogodišnja zeljasta biljka. Korijen je vretenast i slabe usisne snage. Glavni korijen ne prodire dublje u tlo, pa se u površinskom sloju razvija postrano korijenje. Od ukupne mase biljke na korijen otpada oko 10 %. Uljani lan ima bolje razvijen korijen od predivog. Stabljika je zeljasta, uspravna i okrugla, glatka, presvučena voštanom presvlakom. Visina joj varira od 20 – 120 cm, a najbolja debljina stabljike je 1,5 – 2 mm. List nema peteljku, pa je sjedeći, uzak i izdužen, na vrhu zašiljen, presvučen voštanom prevlakom. Cvjetovi su samoplodni s mogućom stranooplodnjom. Plod je tobolac okruglastog oblika, a na vrhu zašiljen. Ima pet pregrada podijeljenih u pet dijelova, a svaki je podijeljen na dva dijela u kojima se nalazi po jedna sjemenka, što znači da u tobolcu može biti 10 sjemenki. Masa 1000 sjemenki iznosi 3 – 15 g, a hektolitarska masa iznosi oko 70 kg (Agroklub ® Evolucija poljoprivrede, 5.1.2018. url). U sastavu sjemenke lana udio jezgre je oko 60 %, endosperma 21 %, a ljuske (sjemenjače) 19 %. Lan je bogat uljem i proteinima, a udio ulja ovisi od vrste. Prinos sjemena je oko 1500 kg/ha, sa udjelom ulja oko 40 % (Dimić, 2005).



Slika 1. Građa lana (Lan, 5.1.2018. url)

2.2. Proces proizvodnje hladno prešanog ulja

Proizvodnja hladno prešanih ulja započinje procesom mehaničke ekstrakcije iz prethodno pripremljene sirovine i primjenom pužne preše pod visokim tlakom, ali bez zagrijavanja sirovine. Prije samog prešanja potrebno je pripremiti sirovinu postupcima čišćenja, sušenja, ljuštenja i usitnjavanja.

Hladno prešana ulja i nerafinirana ulja stavljaju se na tržište pod nazivima propisanim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12; NN 70/13; NN 141/13) te moraju udovoljavati sljedećim zahtjevima:

1. da su karakteristične boje,
2. da su miris i okus karakteristični za vrstu sjemena ili ploda, bez stranog i/ili užeglog mirisa i okusa,
3. da ne sadrže više od 2 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina),
4. da peroksidni broj nije veći od 7 mmol O₂/kg,
5. da sadrže najviše 0,4 % vode i tvari hlapljivih na temperaturi od 105 °C,
6. da sadrže najviše 0,1 % netopljivih nečistoća,
7. da hladno prešana ulja ne sadrže više od 0,15 mg/kg stigmastadiena.

Za proizvodnju hladno prešanog lanenog ulja karakteristično je da nema postupka ljuštenja, također nema potrebe za mljevenjem. Očišćena i osušena sjemenka spremna je za prešanje na pužnoj preši.

2.2.1. Čišćenje

Proces čišćenja sjemenki uljarica se provodi prije i poslije sušenja odnosno kod skladištenja, ali i prije same prerade. Svrha čišćenja je odstraniti nečistoće (organske i anorganske) koje mogu djelovati štetno za vrijeme skladištenja sirovine. Također, može se smanjiti nutritivna vrijednost ulja i pogače te oštetiti uređaj za prešanje (Moslavac, 2016).

2.2.2. Sušenje

Glavni cilj sušenja je sniziti udio vode u sjemenu zbog usporavanja biološke ili kemijske aktivnosti te očuvanja kvalitete. Kritični sadržaj vlage za lan iznosi 10,5 %. Za proizvodnju hladno prešanog ulja kvaliteta sjemenki mora biti na prvom mjestu bez obzira na troškove sušenja i skladištenja.

Prema načinu dovođenja i predaje topline materijalu koji se suši moguća su tri teoretska načina sušenja (Moslavac, 2013):

1. Sušenje kontaktom – materijal je u neposrednom dodiru s toplim grijućim ploham.
2. Sušenje konvekcijom – zagrijavanje materijala s toplim zrakom ili sagorijevnim plinovima.
3. Sušenje zračenjem – isijavanjem infracrvenih zraka iz žarulja ili odgovarajućih tijela.

2.2.3. Ljuštenje

Neposredno prije same prerade provodi se ljuštenje. Ljuska ima funkciju zaštite sjemenki od klimatskih promjena i drugih čimbenika. Ovisno o tvrdoći ljuske i njenoj priljubljenosti na jezgru sjemena koriste se različiti uređaji koji su podešeni po vrstama uljarica, obliku, veličini i karakteristikama ljuske. Uređaji za ljuštenje su: valjci, rotirajuće ploče, ljuštenje sjemena na principu pneumatskog udara. Cilj ljuštenja je poboljšanje kvalitete proizvedenog ulja (Moslavac, 2013).

2.2.4. Mljevenje

Prije prešanja obavlja se mljevenje radi razaranja stanične strukture i povećanja površine sirovine te smanjenja udaljenosti od sredine sjemenke do površine kroz koju kapljice ulja trebaju izaći. Uređaji koji se koriste su: kameni mlinovi (kamene kolergang) i metalni mlinovi (mlinovi na valjke, ploče, čekiće) (Moslavac, 2013).

2.2.5. Prešanje

Prešanje sjemenki uljarica je mehanička ekstrakcija kojom se pod visokim tlakom iz sirovine izdvaja sirovo ulje. Hidraulička preša radi na principu Pascal-ova zakona tako

da se pomoću malih sila dobiju visoki tlakovi jer se tlak u tekućinama širi podjednako na sve strane. Dok je princip rada pužne preše transport sjemenki iz većeg slobodnog zatvorenog prostora u manji. Pri tome raste tlak i cijedi se ulje. Preša se sastoji od puža, koša koji je oko puža, uređaja za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčastog prijenosnika i kućišta. Tijekom prešanja dolazi do porasta temperature što je posljedica visokog trenja materijala, a najviša temperatura što smije biti kod hladno prešanog ulja je 50 °C. Debljina izlazne pogače regulira se radnim tlakom koji se zapravo regulira na izlazu konusa preše primjenom nastavka različitog promjera (mm) (Dimić, 2005).

2.3. Pakiranje i skladištenje ulja

Jestiva biljna ulja se trebaju pakirati i skladištiti pri određenim temperaturama, bez prisutnosti svijetla i ulaza stranih tvari te vlage. Skladišta moraju biti suha, prozračna i bez direktnog dnevnog svijetla. Ambalaža mora biti čista i suha. Najčešće koristi ambalaža od stakla, polimera, kombiniranih materijala te spremnici od nehrđajućeg čelika. Boca od obojenog stakla je prikladna jer ne propušta svijetlo te tako štiti ulje od oksidacije. Lako se održava higijena, ali je lako lomljivo i teško pa zahtjeva čvrsto pakiranje radi transporta.

Proces punjenja proizvoda odvija se najčešće u tamnu staklenu ambalažu. Nakon punjenja boca prebacuje se na proces čepljenja, zatim na etiketiranje i pakiranja za daljnji transport (Rac, 1964).

2.4. Vrste kvarenja biljnih ulja

Jestiva ulja su podložna nepoželjnim promjenama stoga su kratkog trajanja. Procesi kvarenja su enzimski, mikrobiološki te kemijski. Na stupanj kvarenja može utjecati više čimbenika kao što su vrsta sirovine, kemijski sastav, uvjeti prerade i skladištenje. Kvarenjem se mijenja nutritivna vrijednost ulja, nastaju razgradni produkti koji imaju neugodan okus i miris stoga više nisu prihvatljiva za ljudsku prehranu (Oštrić-Matijašević & Turkulov, 1980).

2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Za djelovanje enzima i razvoj mikroorganizama potrebni su uvjeti kao što je određena pH sredina, udio vode i dr. Enzimsko kvarenje uzrokuju lipolitički enzimi, uz prisutnost vode hidroliziraju triacilglicerol, čime se oslobađa jedna ili više molekula masnih kiselina i glicerol. Za posljedicu dolazi do povećanja udjela slobodnih masnih kiselina (Čorbo, 2008).

Disanjem sjemena oslobađa se toplina, a time i povećava temperatura te aktivnost autohtonih enzima. Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja se dijele na hidrolitičku razgradnju i β -ketooksidaciju (Moslavac, 2013).

Hidrolitička razgradnja

Reakcijom oslobađanja masnih kiselina iz molekule triacilglicerola (triglicerida) uslijed cijepanja esterske veze odnosno djelovanjem lipolitičkih enzima uz prisutnost vode dolazi do hidrolitičke razgradnje. Posljedica je povećanje kiselosti ulja te istovremeno nastajanje mono- i diglicerida kao i glicerola. Nastale hidrolitičke promjene utvrđuju se određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina (SMK) u ulju. Hidrolitičke promjene odnosno inaktivacija enzima lipaze može se znatno usporiti povišenjem i sniženjem temperature.

Hladno prešana biljna ulja ne smiju sadržavati više od 2 % SMK izraženih kao udio oleinske kiseline (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/12; 70/13; NN 141/13).

β -ketooksidacija

Reakcija β -ketooksidacije ulja je takva u kojoj mikroorganizmi uz prisutnost kisika iz zraka djeluju na zasićene masne kiseline odnosno metilensku grupu u β položaju. Nastaju β -keto kiseline i metil keton. Ako je prisutna i voda, iz β -keto kiseline mogu nastati i dvije masne kiseline umjesto metil ketona. Gljivice iz grupe *Aspergillus* i *Pencillium* te bakterija *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis* su uzročnici ove reakcije kvarenja. Kada se senzorskom analizom osjeti neugodan okus i miris zapravo se osjeti užeglost kao posljedica β -ketooksidacije ulja (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980).

2.4.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja biljnih ulja podijeljeni su na:

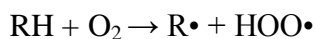
1. autooksidaciju,
2. termooksidacijske promjene,
3. reverziju.

Autooksidacija

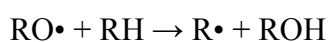
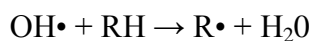
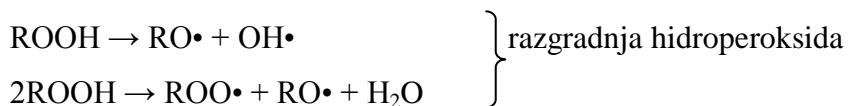
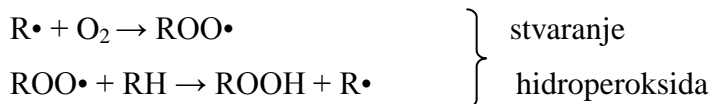
Najčešća vrsta kvarenja ulja, uslijed koje dolazi zbog djelovanja kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline je autooksidacija. Povišena temperatura i veći broj prooksidanasa poput temperature, svjetla i tragova metala ubrzavaju autooksidaciju dok ju antioksidansi usporavaju. To je lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala.

Tijek reakcije može se prikazati na sljedeći način (Oštrić-Matijašević & Turkulov, 1980; Rade i sur., 2001):

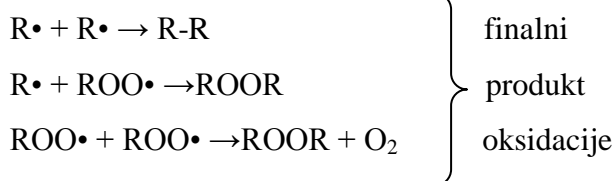
Početna reakcija – inicijacija:



Tijek reakcije – propagacija:



Završetak reakcije – terminacija:



U prvoj fazi kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline i pri tome se stvaraju slobodni radikali. Do homolitičkog cijepanja na metilnim skupinama, odnosno

izdvajanja vodika i nastanka radikala masne kiseline, dolazi pod utjecajem topline, energije vidljivog i ultraljubičastog svjetla ili uz katalitičko djelovanje iona metala.

U drugoj fazi reakcija se kontinuirano nastavlja i dolazi do stvaranja hidroperoksida i slobodnih radikala peroksida vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina. Hidroperoksidi su primarni produkti autooksidacije i katalizatori su autooksidacije ulja, nestabilni su pa se dalje razgrađuju na slobodne radikale i razgradne produkte oksidacije kao što su kiseline, alkoholi, aldehidi i ketoni. To su sekundarni produkti autooksidacije koji ulju daju neugodan, užegao miris i okus.

U trećoj fazi slobodni radikali reagiraju međusobno pri čemu nastaju polimeri koji su inaktivni pa reakcija autooksidacije završava (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Rade i sur., 2001).

Termooksidacijske promjene ulja

Zagrijavanjem biljnih ulja, iznad 150 °C, u prisustvu zraka i vodene pare nastaju produkti oksidacije te termooksidacije (polimeri triacilglicerola, ciklične masne kiseline, oksipolimeri, dimeri i polimeri masnih kiselina itd.). Ulja s većim udjelom nezasićenih masnih kiselina, pogotovo linolne (>50 %), jako brzo stvaraju spojeve te nakon određenog vremena zagrijavanja na temperaturi 170-180 °C više nisu za prženje (Moslavac, 2013).

Termooksidacija uzrokuje fizikalne i kemijske promjene ulja te tako i nutritivnu promjenu vrijednosti gubitkom polinezasićenih masnih kiselina. Neke od promjena su odmah vidljive poput tamne boje i porasta viskoziteta. Fizikalna svojstva koja se mijenjaju tijekom prženja, odnosno dolazi do porasta vrijednosti, su indeks refrakcije, specifična masa, viskozitet i boja po Lovibondu. Također dolazi i do porasta udjela slobodnih masnih kiselina, broja osapunjenja te peroksidnog broja.

Ulja kojima su dodani antioksidansi i ona kojima ih sadržavaju u većem udjelu neće doći brzo do velikih promjena tijekom prženja, ali će se jodni broj smanjivati (Tyagi i Vasistha, 1996). Ulje će postati nezaštićeno na oksidacijsko kvarenje kada antioksidans bude potrošen.

Reverzija

Reverzija je pojava kada se kod nekih jestivih biljnih ulja nakon kraćeg vremena čuvanja javlja neugodan miris i okus po sirovini ili ribi koji postaju izraženiji kada se ulje

zagrijava. Sojino i repičino ulje su karakteristična ulja koja sadrže linolensku kiselinu. Za usporavanje reverzije primjenjuje se djelomična hidrogenacija ulja zbog uklanjanja linolenske kiseline ili dodatak aditiva (povećavaju održivost ulja) (Oštrić-Matijašević & Turkulov, 1980).

2.5. Stabilizacija biljnih ulja

Oksidacija biljnih ulja i razgradnja oksidacijskih produkata su glavne degradacijske reakcije koje dovode do smanjenja nutritivne vrijednosti i senzorskih svojstava. Usporavanje oksidacijskih procesa je jako bitno za proizvođače biljnih ulja, ali i za njihove potrošače. Uklanjanje kisika, primjena niskih temperatura te upotreba prikladne ambalaže može usporiti oksidaciju ulja, dok druge metode zaštite npr. dodatak specifičnih aditiva, kao što su antioksidansi i sinergisti u ulje, znatno produžuju održivost tj. otpornost prema oksidacijskom kvarenju (Ergović Ravančić, 2017).

2.5.1. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijske tvari koje prisutne u malim količinama usporavaju oksidacijsko kvarenje ulja tj. povećavaju njegovu održivost 3-6 puta. Koriste se za stabilizaciju masti i ulja. Ima veliki broj prirodnih i sintetskih antioksidansa koji se koriste kao inhibitori oksidacije. Njihovo djelovanje može biti slabije ili jače, što ovisi o vrsti antioksidansa, koncentraciji u kojoj se dodaje, vrsti masti i ulja te uvjetima čuvanja. Dodatak antioksidansa produžuje trajnost svih proizvoda koja sadrže masti i ulja. Trebaju se dodavati u svježa ulja koji imaju nizak peroksidni broj. Sve dok se antioksidans potpuno ne istroši traje usporavanje autooksidacije ulja.

Zakonski propisi u svakoj zemlji određuju dozvoljenu količinu antioksidanasa koje se smiju dodati u masti i ulja. Koncentracija sintetskog antioksidansa od 0,005 % do 0,02 % je dozvoljena za povećanje održivosti ulja (Čorbo, 2008). Djelovanje antioksidansa je takvo da donira vodik slobodnim radikalima te im smanjuje energiju i stabilizira ih. Nastali spojevi su stabilni i ne djeluju na daljnje promjene za vrijeme autooksidacije ulja (Ergović Ravančić, 2017).

Antioksidansi sprječavaju autooksidacijsko kvarenje ulja kroz dvije reakcije:

Inaktivacija slobodnih radikala – antioksidans daje atom vodika koji se veže na slobodni radikal peroksida (ROO•) ili radikal masne kiseline (R•):



Hvatanje slobodnih radikala – slobodni radikal antioksidansa (A•) se veže na slobodni radikal peroksida (ROO•) ili radikal masne kiseline (R•):



Antioksidansi se dodaju ulju u kojem peroksidni broj mora biti manji od 1. Na taj način će djelovati uspješno. Trajanje antioksidansa ovisi o vrsti, koncentraciji u kojoj je dodan, vrsti ulja i uvjetima skladištenja.

Antioksidansi se dijele na prirodne i sintetske, koji se koriste za stabilizaciju masti i ulja:

- a) Prirodni antioksidansi – nalaze se u različitim dijelovima biljaka kao što su korijen, sjemenke, kora, lišće. To su ekstrakti biljnog materijala (povrća, voća, začinskog i aromatskog bilja) koji sadrže značajne količine polifenola, tokoferola, flavonoida, karotenoida, vitamina C i drugih aktivnih spojeva koji pomažu u povećanju održivosti ulja. Danas se koriste sve više prirodni antioksidansi kod stabilizacije jestivih hladno prešanih ulja jer potrošači žele zdravije i prirodno obogaćene proizvode. Fenolni spojevi pokazuju učinkovita antioksidacijska svojstva kod stabilizacije biljnih ulja, kao također i ekstrakti začinskih biljaka poput ružmarina, kadulje, origana, klinčića, cimeta i dr. (Koprivnjak, 2006).

- b) Sintetski antioksidansi – dobiveni su kemijskim putem, nisu prirodni sastojak hrane. Količina antioksidanasa koje se smiju dodati prehrambenim proizvodima regulira se Zakonom o prehrambenim aditivima, aromama i prehrambenim enzimima (NN 39/13). Kemijski sastav antioksidansa su aromatski spojevi fenolnog tipa. Najviše u upotrebi su: butilhidroksianisol – BHA (E 320), butilhidroksitoluen – BHT (E 321), esteri galne kiseline (propil galat - PG (E 310)), butil galat - BG, oktil galat (OG) i dodecil galat (DG) i tercijarni butilhidrokinon – TBHQ (E 319) (Čorbo, 2008).

Tokoferoli

Tokoferoli su najpoznatiji prirodni antioksidansi koji se nalaze u biljnim uljima, kao neosapunjivi sastojci. Po kemijskom sastavu su visoko molekularni ciklički alkoholi, metil derivati alkohola tokola. Najvažniji su α -, β -, γ - i δ -tokoferol. Razlikuju se po biološkom i antioksidacijskom djelovanju. Najbolje vitaminsko djelovanje ima α -tokoferol poznat kao vitamin E koji štiti nezasićene masne kiseline od oksidacije *in vivo* te sprječava nastajanje slobodnih radikala. Najučinkovitije antioksidacijsko djelovanje u biljnim uljima imaju γ -tokoferol i δ -tokoferol (Swern, 1972).

Lecitin

Lecitin biokemijski pripada skupini fosfatidilkolina, vrsti fosfolipida. Dobivanjem sirovog ulja izlaze i fosfolipidi, koje se uklanjaju postupkom degumenacije u procesu rafinacije. Sirova ulja su stabilnija od rafiniranih, ali se fosfolipidi uklanjaju tijekom rafinacije jer bi u suprotnom došlo do promjene kvalitete ulja ukoliko su fosfolipidi još prisutni. Proizvodi se iz soje, suncokreta i žumanjka jajeta, ima veliku površinsku napetost. On je i prvi prirodni spoj predložen kao antioksidans. Koristi se u proizvodnji čokolade kao emulgator (Moslavac, 2013).

Začinsko bilje

Mnoge začinske biljke sadrže spojeve koji imaju antioksidacijska svojstva. Antioksidansi se nalaze u sjemenkama, korijenu, kori i lišću. Važne grupe prirodnih antioksidanasa u voću i povrću su flavonodi, tokoferoli, fenolne kiseline, karotenoidi i terpeni. Najviše se koriste ružmarin, timijan, kadulja i origano u ekstraktnom obliku. Ružmarin se primjenjuje najviše od prirodnih antioksidanasa. U ekstraktu ružmarina nalazi se karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina. Proces oksidacije ulja i masti sposobni su prekinuti antioksidansi iz ružmarina dodajući vodik nastalim slobodnim radikalima. Ekstraktu kadulje se pripisuje antioksidacijsko djelovanje zbog fenolnih spojeva diterpena, fenolnih kiselina i flavonoida. Dok u ekstraktu timijana spojevi eugenol, timol i karvakol imaju veću antioksidacijsku aktivnost od sintetskih antioksidanasa poput

BHT i BHA te od vitamina E. Antioksidacijsko djelovanje eteričnog ulja origana pripisuje se spojevima timolu, karvakolu i timohionu (Moslavac, 2013).

2.5.2. Sinergisti

Kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodani u određenoj količini uz određeni antioksidans produžuju njegovo djelovanje. Zovu se i sekundarni antioksidansi jer pridonose usporavanju oksidacijskog kvarenja ulja, ali ne provode izravno slobodne radikale u stabilne molekule. Sinergisti koji se koriste uz antioksidanse su: askorbinska, limunska i octena kiselina, askorbil palmitat te monoizopropil citrat. Svaki sinergist ne odgovara u svakom antioksidansu. Sinergisti imaju 3 načina djelovanja (Koprivnjak, 2006):

1. Vežu tragove metala, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje.
2. Daju vodikov atom slobodnom radikalu antioksidansa, regeneriraju ga i tako produžuju vrijeme njegovog trajanja.
3. Sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida, tako što se sinergist veže na radikal antioksidansa i time zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida.

2.6. Oksidacijska stabilnost ulja

Oksidacijsku stabilnost ili održivost ulja važno je odrediti jer ona označava vrijeme koliko će dugo ulje biti stabilno dok ne dođe do autooksidacije. Metode određivanja zasnivaju se na ubrzanoj, namjerno izazvanoj oksidaciji ulja. Kod održivosti ulja uzima se vrijeme u satima ili danima koji su potrebni da uzorak dostigne određenu vrijednost peroksidnog broja ili dok se organoleptički ne utvrdi pojava užeglosti (Rade i sur., 2001).

2.6.1. Schaal Oven test

Jedna od najstarijih i najjednostavnijih metoda za određivanje stabilnosti ulja i masti. Princip rada je da kroz određeni vremenski period uzorci budu u sušioniku (termostatu) na konstantnoj temperaturi 60 – 63 °C te se tijekom vremena prati porast

peroksidnog broja i organoleptičko stanje uzorka. Za stabilnost ulja i masti razlikuju se 3 načina prikaza rezultata (Moslavac, 2013):

1. vrijeme u danima za koje peroksidni broj ulja dostigne određenu vrijednost,
2. vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena trajanja testa (najčešće tijekom 4 dana),
3. vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti pomoću senzorskih ispitivanja.

2.6.2. AOM test (Swift test)

AOM (Active Oxygen Method) je metoda kod koje kroz uzorak ulja ili masti prolazi struja zraka zagrijana u Swift aparaturi na 97,8 °C. U pravilnim vremenskim razmacima uzimaju se uzorci ulja i određuje peroksidni broj. Rezultati primjenjivanja ovog testa pokazuju da jedan sat AOM testa odgovara približno 20 dana čuvanja ulja pri sobnoj temperaturi. Vrijednost peroksidnog broja do 5 mmol O₂/kg označava ispravno ulje te se porast prati do te vrijednosti peroksidnog broja (za jestiva rafinirana ulja) (Moslavac, 2013).

2.6.3. Rancimat test

Rancimat test se bazira na ubrzanom kvarenju ulja pri povišenoj temperaturi (konstantna temperatura koja može biti 100, 110 ili 120 °C). Također je konstanta vrijednost propuhivanja zraka kroz uzorak ulja pri čemu se induksijski period (IP) u satima određuje na osnovu količine izdvojenih niže molekularnih hlapivih kiselina. Tijekom autooksidacije ulja na kraju induksijskog perioda nastaju znatne količine isparljivih kiselina od čega najviše mravlje kiseline. Istovremeno, ali u manjim količinama, stvaraju se octena kiselina, propionska, buterna i kaprionska kiselina. Uvođenjem ovih hlapivih kiselina iz reakcijske posude u Rancimat uređaj u destiliranu vodu (deioniziranu vodu) i mjerenjem porasta provodljivosti indirektno se može pratiti tijekom oksidacijskog kvarenja ulja. Što je induksijski period duži (h) to znači da ulje ima bolju održivost ili otpornost prema oksidacijskom kvarenju (Moslavac, 2013).

2.6.4. Test održivosti na 98 °C

U nedostatku originalne Swift aparature može se koristiti i ova metoda u sušioniku (termostatu). Nađena je dobra korelacija između ovog testa i dobrih rezultata AOM i Oven testa kao i održivost pri sobnoj temperaturi. Svakih sat vremena provedbe ovog testa se uzima uzorak ulja i određuje peroksidni broj. Jedan sat ovog testa održivosti na 98 °C odgovara približno 10 – 15 dana čuvanja ulja pri sobnoj temperaturi. Glavna kritika na ove metode ispitivanja održivosti ulja pri višoj temperaturi je zbog neodgovarajućih uvjeta procesa autooksidacije jer pri višim temperaturama proces oksidacije ulja nije isti kao na sobnoj temperaturi. Rezultati određivanja stabilnosti ulja ovim testovima pokazuju da se mogu koristiti za približno procjenjivanje održivosti ulja pri sobnoj temperaturi (Moslavac, 2013).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijal

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog lanenog ulja je očišćena, osušena, nesamljevena sjemenka lana. Analitički je određen udio ulja u lanu koji iznosi 30,71 % i udio vode koji iznosi 7,65 %. Za provedbu pojedinog pokusa korištena je masa uzorka sjemenke lana od 1 kg.

Prirodni antioksidansi koji su korišteni za stabilizaciju lanenog ulja su: ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less CS), ekstrakt crnog kima, ekstrakt klinčića u udjelima 0,15 % te eterično ulje primorskog vriska (rtanjski čaj) s udjelom 0,05 %.

Od sintetskih antioksidanasa korišten je oktil galat s udjelom 0,01 %.

Oxy'Less CS je ekstrakt dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis L.*, proizvođač je tvrtka Naturex, Francuska, udio karnosolne kiseline 18 – 22 %, zaštitni faktor (PF) > 12.

Ekstrakt crnog kima i ekstrakt klinčića proizvedeni su u laboratoriju za tehnologiju ulja i masti na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku.

Eterično ulje primorskog vriska (rtanjski čaj) dobiveno je sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu.

Oktil galat je sintetski antioksidans, proizvođač je Fluka Chemie GmbH, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Hrvatska.

3.2. Metode

3.2.1. Izdvajanje ulja postupkom hladnog prešanja

Za proizvodnju hladno prešanog lanenog ulja korištena je kontinuirana pužna preša prikazana na Slici 2. Tip preše je SPU 20 koju proizvodi tvrtka „Elektro Motor – Šimon“, Srbija. Kapacitet preše je 20 – 25 kg/h sirovine, a snaga elektromotora 1,5 kW. Sjemenke lana su pripremljene (očišćene i osušene) za prešanje. Od procesnih parametara prešanja lana ispitan je utjecaj veličine otvora glave preše (5, 7, 9 mm), utjecaj frekvencije elektromotora (20, 28, 36 Hz) te utjecaj temperature grijača glave preše (80, 90, 100 °C).

Nakon prešanja dobiveno je sirovo ulje i pogača. Nakon 15 dana prirodnog taloženja (sedimentacije) sirovog ulja u tamnom prostoru provedena je vakuum filtracija te izmjeren volumen finalnog pročišćenog hladno prešanog ulja.



Slika 2. Kontinuirana pužna preša (Izvor: autor)

Količina sirovog ulja dobivenog prešanjem izračunava se prema formuli:

$$U = U_o - U_p * (a / b) (\%) \quad (1)$$

U - količina prešanog ulja, (%)

U_o - udio ulja u sirovini, (%)

U_p - udio ulja u pogači, (%)

a - suha tvar u sirovini, (%)

b - suha tvar u pogači, (%)

Stupanj djelovanja prešanja (P) računa se prema formuli:

$$P = (U / U_o) * 100 (\%) \quad (2)$$

U - količina prešanog ulja, (%)

U_o - udio ulja u sirovini, (%)

3.2.2. Određivanje udjela ulja u sjemenkama lana i pogači

Prije prešanja primjenom metode ekstrakcije ulja po Soxhlet-u određen je udio ulja u sjemenkama lana i pogači (nusprodukt prešanja). U ovom postupku korišteno je otapalo petrol – eter. Ekstrakcija se provodi u aparaturi koja se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila. Nakon osušene i izvagane tikvice stavlja se ekstraktor s tuljkom u kojemu se nalazi uzorak. Dodano je otapalo u pričvršćeno hladilo te je provedena ekstrakcija do iscrpljenja uzorka. Na kraju se otapalo predestilira, zastalo ulje u tikvici se osuši te izvaže.

Tikvica s nekoliko kuglica za vrenje se prethodno osuši na temperaturi 100 – 102 °C jedan sat. Ohladi se u eksikatoru 30 minuta, nakon toga izvaže na analitičkoj vagi. Nakon izdvajanja nečistoća uzima se samljeveni uzorak. U tuljak za ekstrakciju stavi se izvaganih 5 g uzorka. Mljevenje se provodi na mlinu, pri tome pazeći da se uzorak ne zagrije i da ne zaostane niti jedna sjemenka nesamljevena. Uzorak se zatvori vatom, stavi u ekstraktor te se spoji s hladilom i tikvicom. Doda se otapalo da se ekstraktor napuni i prelije $\frac{3}{4}$ volumena tikvice. Zagrijavanje se provodi na vodenoj kupelji, temperatura se podešava tako da kapljice padaju brzinom da se jedva mogu izbrojati, ali da nije neprekidni mlaz. Ekstrakcija ulja se provodi do iscrpljenja uzorka. Sa staklenim štapićem uzima se kapljica - dvije otapala iz ekstraktora i prenese na filter papir. Ako na filter papiru ne ostaje masna mrlja ekstrakcija je završena. Nakon završetka ekstrakcije, otapalo se predestilira u aparaturi. Zaostalo ulje u tikvici se suši na temperaturi 105 °C kroz jedan sat, hladi u eksikatoru i važe se.

Udio ulja računa se prema formuli (Moslavac, 2013):

$$\text{Udio ulja \%} = (a-b) * 100 / c \quad (3)$$

a-masa tikvice sa uljem, (g),

b-masa prazne tikvice, (g),

c-masa uzorka koji se ispituje, (g).

3.2.3. Određivanje vode u sjemenu i pogači

Standardnom metodom HRN ISO 665:1991 provodi se određivanje udjela vode u sjemenkama lana i pogači u sušioniku pri 103 ± 2 °C. Priprema sjemena započinje mljevenjem u mlinu do određene veličine čestica ovisno od uljarice.

U osušenu i izvaganu posudicu se stavi 5 g uzorka sjemena koje je prethodno samljeveno ili pogače. U zagrijani sušionik potrebno je staviti posudicu s podignutim poklopcem. Posudica se suši 2 sata, zatim poklopi te hladi u eksikatoru do sobne temperature. Kada je posudica s uzorkom ohlađena, izvaže se te ponovno stavi u sušionik s podignutim poklopcem i suši 1h. Ponovno se uzorak hladi u eksikatoru, a sušenje se ponavlja do konstantne mase. Suši se po sat vremena dok razlika između dva uzastopna mjerenja ne bude manja od 0,005 g. (Moslavac, 2013.)



Slika 3. Mljevenje pogače s laboratorijskim mlinom (Izvor: autor)

3.2.4. Određivanje parametara kvalitete lanenog ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja pored masnih kiselina vezanih u triacilglicerole sadrže i slobodne masne kiseline koje nastaju hidrolitičkom razgradnjom triacilglicerola, djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli. Udio slobodnih masnih kiselina ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja ulja i uvjetima skladištenja, a može se izraziti kao kiselinski broj, kiselinski stupanj ili udio oleinske kiseline.

Postupak rada temelji se na titraciji ulja s otopinom natrij hidroksida koncentracije 0,1 mol/L. U Erlenmayer-ovu tikvicu se odvaže 5 g ulja, doda 50 mL neutralne smjese

etera i etanola te promućka. Nakon toga se doda nekoliko kapi indikatora otopine fenolftaleina i titrira s 0,1 M otopinom NaOH do promjene boje (Moslavac, 2013).



Slika 4. Određivanje SMK titracijom s NaOH (Izvor: autor)

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

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = V * c * M / 10 * m \quad (4)$$

V- utrošak vodene otopine NaOH za titraciju uzorka, (mL),

c- koncentracija NaOH za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$,

M- molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$,

m- masa uzorka za ispitivanje, (g).

Određivanje peroksidnog broja po Wheeleru

Peroksidni broj (Pbr) pokazatelj je užeglosti biljnih ulja odnosno stupanj oksidacijskog kvarenja. Pod utjecajem prooksidanasa kao što je kisik iz zraka, toplina, svjetlost, tragovi metala i dr. dolazi do spajanja kisika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina. Tada nastaju peroksidi odnosno hidroperksidi koji se razgrađuju te nastaju oksi- i ketomasne kiseline, aldehidi i ketoni.

U otopini ledene octene kiseline i klorofroma otopi se uzorak ulja te se iz birete doda 0,2 mL otopina kalijevog jodida. Mućka se točno jednu minutu zatim se razrijedi s prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, nakon čega se doda 0,5 mL otopine škroba i

odmah titrira s 0,01 M otopinom natijeva tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Peroksidni broj se može izraziti u milimolima kisika po kilogramu ulja (Moslavac, 2013).



Slika 5. Titracija s otopinom natijeva tiosulfata kod određivanja peroksidnog broja ulja (Izvor: autor)

Peroksidni broj (Pbr) ulja se izračunava prema formuli:

$$\text{Pbr (mmol O}_2\text{/kg)} = (V_1 - V_2) * 5/m \quad (5)$$

V_1 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošenog za titraciju uzorka ulja, (mL)

V_2 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošenog za titraciju slijepe probe, (mL)

m – masa uzorka ulja, (g).

Određivanje vode u ulju

Količina vode i hlapljivih tvari je važan pokazatelj kvalitete jestivih biljnih ulja. Veći udio vode u određenim uvjetima može dovesti do hidrolitičkih promjena, a rezultat je porast kiselosti ulja odnosno povećanje slobodnih masnih kiselina što narušava kvalitetu ulja. Standardnom metodom HRN ISO 662:1998 određivanja količine vode i hlapljivih tvari određena je količina vode u ulju.

Postupak određivanja vode i hlapivih tvari u ulju temelji se na zagrijavanju ulja u sušioniku pri točno određenim uvjetima. Prilikom zagrijavanja na 103 ± 2 °C dolazi do gubitka mase, a gubitak se utvrđuje vaganjem.

Izvaganih 5 g uzorka ulja se prethodno osuši, ohladi u eksikatoru i izvaže staklenu posudicu sa poklopcem. Posudica s uzorkom (bez poklopca) se suši u sušioniku tijekom 2 h pri 103 ± 2 °C zatim hladi u eksikatoru na sobnoj temperaturi i izvaže. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja se ponavlja sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja ne bude manji od 0,002 g (Moslavac, 2013).



Slika 6. Određivanje udjela vode u ulju (Izvor: autor)

Udio vlage izračunava se:

$$\% \text{ vlage i hlapljivih tvari} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) * 100 \quad (6)$$

m_0 – masa staklene čaše (g),

m_1 – masa staklene čaše i uzorka prije sušenja, (g),

m_2 – masa staklene čaše i uzorka nakon sušenja, (g).

Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Mehaničke nečistoće mogu biti mineralne tvari ili organski spojevi poput ugljikohidrata, tvari s dušikom, Ca-sapuni, oksidirane masne kiseline, laktoni masnih kiselina, hidroksidi masne kiseline i njihovi gliceroli. Ovi spojevi otapaju se u organskim otapalima kao i triacilgliceroli. Standardnom metodom HRN ISO 663:1992 određivanja količine netopljivih nečistoća određene su netopljive nečistoće u ulju.

Stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za filtriranje potrebno je osušiti u sušioniku pri 103 °C 30 minuta, ohladiti u eksikatoru i izvagati. Izvaganih 20 g uzorka i dodanih 100 mL otapala petrol-etera potrebno je dobro promućkati i ostaviti da stoji 20 – 30 min pri temperaturi 20 °C. Nakon sastavljanja aparature za filtraciju, potrebno je filtrirati sadržaj iz Erlenmayer-ove tikvice, te ispirati s otapalom. Lijevak je potrebno ostaviti na zraku kako bi otapalo ishlapilo, zatim sušiti u sušioniku pri 103 °C jedan sat, ohladiti u eksikatoru te dosušiti 30 minuta, hladiti pa izvagati. Postupak se ponavlja do konstantne mase (Moslavac, 2013).

Udio netopivih nečistoća računa se prema formuli:

$$\% \text{ netopive nečistoće} = (m_2 - m_1 / m_0) * 100 \quad (7)$$

m_0 – masa uzorka, (g),

m_1 – masa osušenog lijevka, (g),

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

3.2.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Testom na 98 °C

Test oksidacijske stabilnosti ili održivosti ulja na 98 °C približno odgovara 10 – 15 dana čuvanja ulja pri sobnoj temperaturi. Autooksidacijske promjene ulja su relativno spore pri sobnoj temperaturi pa se koriste metode ubrzane oksidacije (kvarenja) s dodatkom i bez dodatka antioksidansa. Ubrzana oksidacija ulja se provodi u određenim vremenskim intervalima te se prati promjena vrijednosti peroksidnog broja ispitivanog uzorka (Moslavac, 2013).

Priprema uzorka:

Određenu količinu antioksidansa potrebno je izvagati u čašu u kojoj će biti pripremljen uzorak. Zatim se u istu čašu s antioksidansom izvaže 50 g hladno prešanog lanenog ulja. Za proces ubrzanog kvarenja pripremljeni su sljedeći uzorci:

1. Hladno prešano laneno ulje (kontrolni uzorak),
2. ulje + ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS) 0,15 %.
3. ulje + ekstrakt kima 0,15 %,
4. ulje + ekstrakt klinčića 0,15 %,
5. ulje + eterično ulje primorskog vriska (rtanjskog čaja) 0,05 %,

6. ulje + oktil galat 0,01 % (sintetski antioksidans).

Uzorke je potrebno zagrijati s dodanim pojedinim antioksidansom na 70 °C i uz miješanje održati temperaturu koja ne smije preći 80 °C. Nakon toga uzorci se zatim stavljaju u ventilacijski sušionik na 98 °C koji je prethodno zagrijan. Svakih sat vremena potrebno je uzorkovati uzorke ulja i odrediti im peroksidni broj. Za određivanje peroksidnog broja ulja potrebno je u određenim vremenskim intervalima uzeti iz svake čaše 1 g uzorka.

Čistom ulju (kontrolni uzorak) se odredi peroksidni broj i prije testa ubrzanog kvarenja što predstavlja početnu vrijednost ulja kod vremena od 0 sati. Nakon što su provedena sva ispitivanja pri različitim vremenskim intervalima (1, 2, 3, 4, 5 i 6 sati) dobivene rezultate treba unijeti u tablicu. Potrebno je izračunati parametar koeficijenta održivosti ulja kojoj je dodan antioksidans ili prooksidans, a računa se primjenom jednadžbe:

$$O = \frac{\text{Pbr čistog ulja, nakon 24 sata}}{\text{Pbr ulja + dodatak, nakon 24 sata}}$$

Ako je izračunata vrijednost koeficijenta održivosti ulja veća od 1, znači da dodatak ima antioksidacijsko djelovanje, a ako je manja od 1 tada dodatak ima prooksidacijsko djelovanje.



Slika 7. Termostat za određivanje oksidacijske stabilnosti lanenog ulja (Izvor: autor)

4. REZULTATI

Tablica 1. Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja sjemenke lana na iskorištenje hladno prešanog ulja (udio ulja u sjemenkama lana je 30,71 %, a udio vode 7,65 %; N – veličina otvora glave preše, mm; F – frekventni regulator, Hz; T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, °C)

Uzorak	N = 9 mm F = 28 Hz T = 90 °C	N = 7 mm F = 28 Hz T = 90 °C	N = 5 mm F = 28 Hz T = 90 °C	N = 9 mm F = 28 Hz T = 100 °C	N = 7 mm F = 28 Hz T = 100 °C	N = 5 mm F = 28 Hz T = 100 °C
Masa polazne sirovine (kg)	1	1	1	1	1	1
Volumen sirovog ulja (mL)	325	340	345	340	330	345
Volumen ulja (15 dana sedimentacija, vakuum filtracija) (mL)	270	275	290	280	280	290
Temp. Sirovog ulja (°C)	49	48	51	52	53	54
Masa dobivene pogače (g)	693,15	794,40	677,40	698,46	696,64	684,84
Udio ulja u pogači (%)	15,69	14,64	14,03	15,17	14,56	13,40
Udio vode u pogači (%)	8,92	8,84	8,71	8,79	8,60	8,34
Stupanj djelovanja preše (%)	48,91	52,33	54,31	50,60	52,59	56,37

Tablica 2. Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) kod prešanja sjemenke lana na iskorištenje hladno prešanog ulja (udio ulja u sjemenkama lana je 30,71 %, a udio vode 7,65 %; N – veličina otvora glave preše, mm; F – frekventni regulator, Hz; T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, °C)

Uzorak	N = 5 mm F = 20 Hz T = 90 °C	N = 5 mm F = 28 Hz T = 90 °C	N = 5 mm F = 36 Hz T = 90 °C	N = 7 mm F = 20 Hz T = 100 °C	N = 7 mm F = 28 Hz T = 100 °C
Masa polazne sirovine (kg)	1	1	1	1	1
Volumen sirovog ulja (mL)	350	345	330	340	330
Volumen ulja (15 dana sedimentacija, vakuum filtracija) (mL)	300	290	275	295	280
Temp. sirovog ulja (°C)	49	51	53	52	53
Masa dobivene pogače	676,63	677,40	682,56	694,21	696,64
Udio ulja u pogači (%)	12,79	14,03	14,47	14,23	14,56
Udio vode u pogači (%)	9,00	8,71	8,58	8,75	8,60
Stupanj djelovanja preše (%)	58,35	54,31	52,88	53,66	52,59

Tablica 3. Utjecaj temperature grijača glave preše kod izlaza pogače kod prešanja sjemenke lana na iskorištenje hladno prešanog ulja (udio ulja u sjemenkama lana je 30,71 %, a udio vode 7,65 %; N – veličina otvora glave preše, mm; F – frekventni regulator, Hz; T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, °C)

Uzorak	N = 7 mm F = 28 Hz T = 80 °C	N = 7 mm F = 28 Hz T = 90 °C	N = 7 mm F = 28 Hz T = 100 °C	N = 9 mm F = 28 Hz T = 90 °C	N = 9 mm F = 28 Hz T = 100 °C
Masa polazne sirovine (kg)	1	1	1	1	1
Volumen sirovog ulja (mL)	335	340	330	325	340
Volumen ulja (15 dana sedimentacije, vakuum filtracije) (mL)	265	275	280	270	280
Temp. Sirovog ulja (°C)	47	48	53	49	52
Masa dobivene pogače (g)	691,25	794,40	696,64	693,15	698,46
udio ulja u pogači (%)	14,79	14,64	14,56	15,69	15,17
Udio vode u pogači (%)	8,93	8,84	8,60	8,92	8,79
Stupanj djelovanja preše (%)	51,84	52,33	52,59	48,91	50,60

Tablica 4. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja dobivenog miješanjem ulja kod ispitivanja utjecaja procesnih parametara

Parametar kvalitete	
Peroksidni broj (Pbr), mmol O ₂ /kg	0,25
Slobodne masne kiseline (SMK), %	0,38
Voda, %	0,068
Netopljive nečistoće, %	0,38

Tablica 5. Oksidacijska stabilnost hladno prešanog lanenog ulja sa i bez dodanog antioksidansa, određena Testom održivosti na 98 °C, tijekom 6 sati praćenja peroksidnog broja (Pbr)

Uzorak	Udio antioksidansa (%)	Pbr (mmol O ₂ /kg)						
		0. sat	1. sat	2. sat	3. sat	4. sat	5. sat	6. sat
Laneno ulje (hladno prešano)	-	0,25	0,99	1,23	1,91	2,51	3,05	3,28
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS)	0,15		0,49	0,74	1,24	1,50	1,99	2,21
Ekstrakt crnog kima	0,15		0,75	1,01	1,49	1,96	2,32	2,54
Ekstrakt klinčića	0,15		0,99	1,23	1,76	2,24	2,72	2,99
Eterično ulje primorskog vriska (rtanjskog čaja)	0,05		0,49	0,97	1,25	1,47	2,44	2,47
Oktil galat	0,01		0,76	0,99	1,80	2,25	2,51	3,02

5. RASPRAVA

Rezultati istraživanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenke lana na iskorištenje sirovog ulja i hladno prešanog ulja prikazani su u tablicama 1 do 3.

U Tablici 1 vidljiv je utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače ($N = 5, 7, 9$ mm), kod frekvencije elektromotora (brzine pužnice) $F = 28$ Hz i temperature grijača glave preše $T = 90$ °C na iskorištenje lanenog ulja tijekom hladnog prešanja. Analitički je određen udio ulja u sjemenkama lana (30,71%) i udio vode (7,65%). Korištenjem nastavka za izlaz pogače $N = 9$ mm proizvedeno je 325 mL sirovog ulja temperature 49 °C, a nakon 15 dana sedimentacije i vakuum filtracije dobiveno je 270 mL finalnog hladno prešanog ulja. U pogači (nusprodukt prešanja) utvrđen je udio zaostalog ulja 15,69 % te izračunat stupanj djelovanja preše 48,91 %.

Primjenom nastavka za izlaz pogače 7 mm došlo je do porasta proizvodnje sirovog ulja i hladno prešanog ulja te smanjenja udjela ulja u pogači. Prešanjem sjemenki lana s nastavkom promjera 5 mm došlo je do još veće proizvodnje sirovog i hladno prešanog ulja (290 mL), većeg stupnja djelovanja preše (54,31 %) te nižeg udjela ulja u pogači (14,03 %). Ista pojava zapažena je i kod prešanja lana pri temperaturi glave preše $T = 100$ °C. Iz navedenih rezultata može se zaključiti da se smanjenjem promjera nastavka za izlaz pogače stvara veći procesni tlak u sustavu prešanja što rezultira većom proizvodnjom ulja.

U Tablici 2 vidljivi su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (brzine pužnice) ($F = 20, 28, 36$ Hz) na iskorištenje lanenog ulja. Prešanjem lana kod frekvencije elektromotora $F = 20$ Hz i parametara $N = 5$ mm, $T = 90$ °C proizvedeno je 350 mL sirovog ulja, a nakon sedimentacije i filtracije 300 mL hladno prešanog lanenog ulja uz niži udio zaostalog ulja u pogači (12,79 %). Porastom frekvencije elektromotora na 28 Hz i 36 Hz došlo je do smanjenja količine proizvedenog ulja uz veći udio zaostalog ulja u pogači te niži stupanj djelovanja preše. Ista pojava zapažena je kod prešanja lana na temperaturi glave preše 100 °C. Razlog ove pojave može se objasniti tako što se porastom brzine pužnice skraćuje vrijeme trajanja prešanja uzorka sjemenke lana (1 kg) što rezultira manjom količinom proizvedenog ulja.

U Tablici 3 prikazan je utjecaj temperature grijača glave preše ($T = 80, 90, 100$ °C) na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke lana. Rezultati pokazuju da se prešanjem sjemenke lana kod 80 °C ($N = 7$ mm, $F = 28$ Hz) proizvelo 335 mL sirovog ulja i 265 mL hladno prešanog ulja. Porastom temperature glave preše na 90 i 100 °C povećana je proizvodnja hladno prešanog ulja uz sniženje udjela zaostalog ulja u pogači.

Na proizvedenom hladno prešanom lanenom ulju određeni su osnovni parametri kvalitete ulja prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12; NN 70/13; NN 141/13). Izračunate vrijednosti peroksidnog broja (Pbr), slobodnih masnih kiselina (SMK) i udjela vode u ulju pokazuju da je ulje dobre kvalitete te su navedeni parametri u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12; NN 70/13; NN 141/13) (Tablica 4).

Parametar netopljive nečistoće ima malo veću vrijednost (0,38 %) od propisane Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12; NN 70/13; NN 141/13) te je potrebno napraviti efikasniju filtraciju sirovog ulja kako bi se dodatno smanjila količina krutih čestica u ulju.

U Tablici 5 prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja dodatka antioksidanasa (prirodni, sintetski) u hladno prešano laneno ulje kako bi se poboljšala oksidacijska stabilnost ulja. Oksidacijska stabilnost (održivost) lanenog ulja ispitivala se testom održivosti pri 98 °C (test ubrzane oksidacije ulja) tijekom 6 sati. Početna vrijednost peroksidnog broja (Pbr) lanenog ulja je 0,25 (mmol O₂/kg) što ukazuje na dobru kvalitetu ulja. Tijekom 6 sati testa kod hladno prešanog lanenog ulja (kontrolni uzorak) došlo je do porasta Pbr koji je na kraju testa iznosio 3,28 (mmol O₂/kg).

Dodatkom ispitivanih antioksidanasa došlo je do porasta stabilnosti lanenog ulja tj. povećana je otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju. Od prirodnih antioksidanasa veća zaštita lanenog ulja od oksidacijskog kvarenja postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina (tip Oxy Less CS) udjela 0,15 %, nakon 6 sati testa dobivena je najniža vrijednost Pbr 2,21 (mmol O₂/kg).

Dodatak sintetskog antioksidansa oktil galata (0,01%) također štiti ulje od oksidacije, ali je učinak slabiji od ispitivanih prirodnih antioksidanasa.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenki lana na iskorištenje ulja te utjecaja dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog lanenog ulja primjenom testa održivosti pri 98 °C može se zaključiti sljedeće:

- Veličina otvora glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje lanenog ulja. Primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 5 mm proizvedena je veća količina lanenog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači.
- Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) utječe na iskorištenje ulja tijekom prešanja lana. Porastom frekvencije elektromotora smanjuje se količina proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja jer proces prešanja vremenski kraće traje.
- Temperatura grijača glave preše utječe na iskorištenje ulja tijekom prešanja lana. Porastom temperature glave preše sa 80 °C na 90 °C i 100 °C povećava se količina proizvedenog lanenog ulja.
- Proizvedeno hladno prešano laneno ulje je dobre kvalitete, osnovni parametri kvalitete su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12; NN 70/13; NN 141/13).
- Dodatkom ispitivanih antioksidanasa došlo je do zaštite hladno prešanog lanenog ulja od oksidacijskog kvarenja pri čemu je najbolji rezultat postignut dodatkom ekstrakta ružmarina (tip Oxy Less CS) jer je u periodu ispitivanja od 6 sati imao niži peroksidni broj.
- Sintetski antioksidans oktil galat manje efikasno štiti laneno ulje od oksidacijskog kvarenju u odnosu na ispitivane prirodne antioksidanse.

7. LITERATURA

1. Čorbo, S. (2005) *Tehnologija ulja i masti*, Sarajevo: Poljoprivredno – prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu.
2. Čorbo, S. (2008) *Tehnologija ulja i masti*, Sarajevo, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, Univezitetski udžbenik.
3. Dimić, E. (2005) *Hladno ceđena ulja*, Tehnološki Fakultet u Novom Sadu.
4. Ergović Ravančić, M. (2017) *Tehnologija ulja i masti – priručnik za vježbe*. Požega: Veleučilište u Požegi.
5. Koprivnjak, O. (2006) *Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola*, Poreč: MIH.
6. Moslavac, T. (2013) *Tehnologija ulja i masti*, Osijek, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku.
7. Narodne novine (2012; 2013) *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*, Ministarstvo poljoprivrede.
8. Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J. (1980) *Tehnologija ulja i masti*, Tehnološki fakultet u Novom Sadu.
9. Rade, D., Mokrovčak, Ž., Štrucelj, D. (2001) *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*, Zagreb: Durieux.
10. Swern, D. (1972) *Industrijski proizvodi ulja i masti po Bailey-u*, Zagreb: Nakladni zavod Znanje.
11. Tyagi, V.K., Vasishtha, A.K. (1996) *Changes in the Characteries and composition of oils during deep-fat frying*. Journal of American Oil Chemists Society., 73, 499-506, 1996.
12. Rac, M. (1964) *Ulja i masti*, Beograd: Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja

Mrežne stranice:

1. Građa lana, (5.1.2018.)
URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Linum_usitatissimum_K%C3%B6hler%E2%80%9393s_Medizinal-Pflanzen-088.jpg
2. Agroklub® Evolucija poljoprivrede, (5.1.2018.)
URL:<https://www.agroklub.com/sortna-lista/uljarice-predivo-bilje/lan-85/>

8. POPIS TABLICA, SLIKA, KRATICA I SIMBOLA

POPIS TABLICA

Tablica 1. Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja sjemenke lana na iskorištenje hladno prešanog ulja.

Tablica 2. Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) kod prešanja sjemenke lana na iskorištenje hladno prešanog ulja.

Tablica 3. Utjecaj temperature grijača glave preše kod izlaza pogače kod prešanja sjemenke lana na iskorištenje hladno prešanog ulja.

Tablica 4. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog lanenog ulja dobivenog miješanjem ulja kod ispitivanja utjecaja procesnih parametara.

Tablica 5. Oksidacijska stabilnost hladno prešanog lanenog ulja sa i bez dodanog antioksidansa, određena Testom održivosti na 98 °C, tijekom 6 sati praćenja peroksidnog broja (Pbr).

POPIS SLIKA

Slika 1. Građa lana

Slika 2. Kontinuirana pužna preša

Slika 3. Mljevenje pogače

Slika 4. Određivanje SMK titracijom s natrijevim hidroksidom

Slika 5. Titracija s otopinom natijeva tiosulfata kod određivanja peroksidnog broja ulja

Slika 6. Određivanje udjela vode u ulju

Slika 7. Termostat za određivanje oksidacijske stabilnosti lanenog ulja

POPSIS KRATICA, OZNAKA I SIMBOLA

BHA- butil-hidroksianisol

BHT- butil-hidroksitoluen

TBHQ- terc-butilhidrokinon

PG- propil-galat

BG- butil-galat

OG- oktil-galat

DG- dodecil-galat

NaOH- natrijev hidroksid

mmol O₂/kg- milimol kisika po kilogramu

SMK- slobodne masne kiseline

NN- narodne novine

ROO• - slobodni radikal peroksida

R• - slobodni radikal masne kiseline

A• - slobodni radikal antioksidansa

AOM- active oxygen method

Na₂S₂O₃ – natrij tiosulfat

Ca- kalcij

α – alfa

β – beta

γ – gama

δ-delta

IZJAVA O AUTORSTVU RADA

Ja, **Andrea Biondić**, pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog/diplomskog rada pod naslovom **Utjecaj hladnog prešanja i antioksidanasa na proizvodnju i stabilnost lanenog ulja**, te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, _____ 2018.

Ime i prezime studenta
