

ODREĐIVANJE KEMIJSKIH PARAMETARA U RAZLIČITIM MARGARINIMA

Brlek, Dorotea

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:112:103204>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



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 REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U POŽEGI



DOROTEA BRLEK, 1554/16

ODREĐIVANJE KEMIJSKIH PARAMETARA U RAZLIČITIM MARGARINIMA

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2019. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI
POLJOPRIVREDNI ODJEL
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDI PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**ODREĐIVANJE KEMIJSKIH PARAMETARA U
RAZLIČITIMA MARGARINIMA**

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA KEMIJA HRANE

MENTOR: dr. sc. Valentina Obradović

STUDENT: Dorotea Brlek

Matični broj studenta: 1554/16

Požega, 2019. godine

Sažetak:

U ovom radu istraživana je kvaliteta gotovog proizvoda, analize su provedene na tri vrste margarina: tvrdim ili konzumnim, industrijskim i mazivim margarinima u vremenskom periodu od 07. siječnja do 19. travnja 2019. godine. Analize su provedene u internom laboratoriju tvornice Zvijezda plus d.o.o. Ispitivana su fizikalna i kemijska svojstva uzoraka: udio masti, udio soli, slobodne masne kiseline, peroksidni broj, čvrsti trigliceridi, *trans* izomeri i sastav masnih kiselina. Rezultati su u skladu sa zadanom dokumentacijom sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o. i Pravilniku o jestivim uljima i mastima.

Ključne riječi: margarini, slobodne masne kiseline, peroksidni broj, čvrsti trigliceridi, *trans* izomeri

Summary:

In this paper the quality of the finished product was analysed, the analyses were carried out on three types of margarine: hard or consumable, industrial and creamy margarines in the period from 7th January to 19th April 2019. The analyses were carried out in the internal laboratory of Zvijezda plus d.o.o. Physical and chemical properties of samples were analysed: fat content, salt content, free fatty acid, peroxide number, solid triglycerides, *trans* isomers and fatty acid composition. Results are in accordance to the documents of Quality requirements of Zvijezda plus d.o.o. and Croatian legislation.

Keywords: margarines, free fatty acid, peroxide number, solid triglycerides, *trans* isomers

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	2
2.1. Sastav ulja i masti.....	2
2.1.1. Triacilglicerol.....	2
2.1.2. Masne kiseline.....	2
2.2. Vrste margarina	3
2.3. Sirovine za proizvodnju margarina	4
2.4. Proizvodnja margarina.....	6
2.4.1. Pakiranje margarina	7
2.4.2. Skladištenje margarina	8
2.5. Kemijske karakteristike.....	8
2.6. Kemijske reakcije masti i masnih kiselina	10
2.6.1. Hidroliza	10
2.6.2. Esterifikacija	10
2.6.3. Interesterifikacija	10
2.6.4. Hidrogeniranje.....	11
2.6.5. Oksidacija.....	11
2.7. Antioksidansi	12
3. MATRIJALI I METODE.....	13
3.1. Materijali.....	13
3.2. Metode	13
3.2.1. Određivanje udjela masti u margarinu	13
3.2.2. Određivanje udjela soli u margarinu	14
3.2.3. Osnovni parametri kvalitete margarina.....	15
4. REZULTATI	22
5. RASPRAVA	30
6. ZAKLJUČCI	32
7. LITERATURA	33

1. UVOD

Margarin se proizvodi od masne faze, vodene faze i slane otopine. Za masnu fazu upotrebljavaju se jestiva rafinirana biljna ulja i 30 % hidrogenirane masti, kao što su palmina mast, palminstearin, kokosova mast, palmina koštica, PK-4, suncokretovo ulje i biljno ulje. Margarini se dijele na tvrde ili konzumne, industrijske i mazive margarine. Margarinska smjesa dobiva se miješanjem emulzije masne faze, vodene faze i slane otopine. Hlađenje i kristalizacija emulzije odvija se u sistemu „votator“ pomoću amonijaka koji kroz cijevi hladi emulziju i tako stvara sitne kistale u margarinskoj smjesi. Dobiveni proizvodi trebaju imati hranjiva svojstva, dobar okus i miris, topljivost, plastičnost i stabilnu strukturu. Prije proizvodnje kontroliraju se sirovine, a nakon proizvodnje kontrolira se tehnološka i kemijska kakvoća gotovog proizvoda (Čobro, 2008).

Cilj ovog rada je praćenje fizikalnih i kemijskih parametara: udio masti, udio soli, sastav slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, sastav čvrstih triglicerida, *trans* izomera i sastav masnih kiselina u „Zvijezda“ margarinima s različitom namjenom i postotkom masti.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Sastav ulja i masti

Sastav masti čine:

- Triacilgliceroli,
- Masne kiseline.

Ulja i masti u vodi su netopljive tvari biljnog ili životinjskog podrijetla koji sadrže estere glicerola i masnih kiselina tzv. trigliceride. Riječ „mast“ upotrebljava se za one trigliceride koji se na sobnoj temperaturi nalaze u čvrstom stanju, dok se riječ „ulje“ upotrebljava za trigliceride koji se na sobnoj temperaturi nalaze u tekućem stanju (Swern, 1972).

2.1.1. Triacilglicerol

U biljnim uljima masne kiseline zastupljene su od 84 do 98 % i one predstavljaju veći dio triacilglicerola, a ostatak čine neosapunjivi materijali. Triacilgliceroli su esteri masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola. Kao alkoholna komponenta triacilglicerol može stvarati monoestere, diestere i triestere, koji se prema broju vezanih masnih kiselina na glicerol nazivaju monoacilglicerol, diacilglicerol i triacilglicerol. U mastima triacilgliceroli nastaju kondenzacijom jedne molekule glicerola s tri molekule masnih kiselina, uz izdvajanje tri molekule vode. Ako su sve tri masne kiseline jednake u molekuli triglicerola onda se oni nazivaju jednostavni, a ako su različite nazivaju se mješoviti trigliceroli (Čorbo, 2008).

2.1.2. Masne kiseline

Masne kiseline su građene od ugljikovodika s kiselu-karboksilnom skupinom COOH. Konzistencija masti ovisi o njezinim fizičkim i kemijskim svojstvima i o vrsti masnih kiselina. Prema broju C atoma, masne kiseline se dijele na nižemolekulske i višemolekulske, a prema zasićenosti na zasićene i nezasićene masne kiseline.

Opća formula zasićenih masnih kiselina je $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$. Zasićene masne kiseline imaju broj C atoma od 4 do 26. Neke od zasićenih masnih kiselina su: laurinska C12:0, palmitinska C16:0, stearinska C18:0, arahinska C20:0.

Nezasićene masne kiseline karakteristične su po prisustvu jedne ili više nezasićenih dvostrukih veza, koje se mogu nalaziti na različitim mjestima unutar lanca. Nezasićene masne kiseline mogu se pojaviti u dva geometrijska izomer oblika, tzv. *cis* i *trans*. Prirodne nezasićene masne kiseline nalaze se u *cis* formi. Međutim u nekim mastima mogu se naći i masne kiseline u *trans* obliku, uglavnom kod hidrogeniranih masnoća i to margarina.

Trans oblici nezasićenih masnih kiselina su stabilniji od *cis* oblika, čime se objašnjava mogućnost stvaranja *trans* izomera tijekom termičkog tretiranja ulja pri rafinaciji u fazi deodorizacije. Kod jestivih nerafiniranih biljnih ulja, nije poželjno tretiranje visokim temperaturama jer nije proveden postupak rafinacije; *trans* masnih kiselina ne bi trebalo biti ni u trgovima (Čorbo, 2008).

Tablica 1. Sastav masnih kiselina nekih biljnih ulja (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 11/2019)

<i>Vrsta ulja</i>	<i>C8</i>	<i>C10</i>	<i>C12</i>	<i>C14</i>	<i>C16</i>	<i>C18</i>	<i>C18:1</i>	<i>C18:2</i>	<i>C20</i>	<i>C22</i>
<i>Suncokretovo ulje</i>	-	-	-	-	7,6	6,5	39,4	72,0	0,5	1,5
<i>Kokosovo ulje/masti</i>	10	8,0	53,2	21	10,2	4,0	10,0	2,5	-	-
<i>Palmino ulje</i>	-	-	-	0,2	-	6,0	44,0	12,0	-	-
<i>Palminstearin</i>	-	-	0,5	2,0	74,0	6,0	36,0	10,0	-	-
<i>Ulje palmine koštice</i>	6,2	5,0	55,0	18,0	10,0	3,0	19,0	3,5	-	-

2.2. Vrste margarina

Za prehranu se koristi više vrsta margarina koje se međusobno razlikuju po konzistenciji, mazivosti, po osobinama za primjenu u svježem, kuhanom ili prženom stanju.

Vrste margarina su:

- Tvrđi ili konzumni margarini namijenjeni u domaćinstvu za kuhanje i prženje,
- Mazivi margarini,
- Industrijski margarini za izradu kolača, keksa, masnih punjenja za kolače, za izradu lisnatog tijesta.

Na stabilnost emulzije utječe veličina čestica, koje trebaju biti 1 do 5 μm kako bi se dobila stabilna emulzija.

Izbor masti koje se upotrebljavaju u proizvodnji margarina bira sam proizvođač prema vlastitoj recepturi. Masti koje sadrže niskomolekulske masne kiseline lako se tope u ustima i daju ugodan osjećaj hlađenja. Takve masti imaju izrežena plastična svojstva. Masti sa teško topljivim glicerolima lijepe se za nepce i imaju loš okus.

Prehrambena vrijednost margarina određuje se po prisustvu esencijalnih masnih kiselina. Masti koje sadrže niskomolekulske masne kiseline imaju bolju probavljivost u odnosu na masti koje imaju visokomolekulske masne kiseline.

Esencijalne masne kiseline u margarinu prisutne su 12 do 16 %. Najkvalitetnije vrste margarina sadrže 22 do 34 % esencijalnih masnih kiselina, a to znači da treba dodavati ulja iz grupe oleinsko-linolne kiseline kao što je suncokretovo ulje (Čobro, 2008).

2.3. Sirovine za proizvodnju margarina

Sirovine koje se upotrebljavaju za proizvodnju margarina su ulja i masti biljnog kao i životinjskog podrijetla, te dodaci kao što su voda, mlijeko, emulgatori, arome, šećer, sol, boje, vitamini, sredstva za raspoznavanje i konzerviranje. Unutar smjese za proizvodnju margarina ima 82 % ulja i biljne masti, 16 % vode, a ostatak čine dodaci. Za proizvodnju koriste se jestiva rafinirana biljna ulja, hidrogenirane biljne masti 30 % iz zrna soje, palme, repice, pamuka i životinjske masti kao što su svinjska mast, goveđi loj, masti morskih sisavaca, riba i maslac. Margarinska smjesa treba imati određena fizikalna, kemijska i organoleptička svojstva. Margarin bi trebao imati dobra plastična svojstva, mora biti topljiv u ustima, ugodnog okusa i mirisa kao ostale kute masti. Masti koje se upotrebljavaju za proizvodnju margarina trebale bi biti lako probavljive i imati odgovarajući sastav esencijalnih masnih kiselina (Čorbo, 2008).

a) Masti

Kokosovo ulje dobiva se prešanjem od osušenog mesa kokosovog oraha (*Cocos nucifera*). Kokosovo ulje sadrži visoki udio niskomolekularnih masnih kiselina. Iako nazivamo ga uljem nalazi se u čvrstom stanju na 15 °C, a talište mu je 24 °C do 27 °C.

Ulje palmine koštice dobiva se iz palme (*Elaeis guineensis*), ekstrakcijom ili prešanjem. Ovo ulje sadrži laurinsku i palmitinsku masnu kiselinu koja je karakteristična za sva ulja dobivena iz sjemenki ploda. Temperatura tališta je 24 °C.

Palmino ulje dobiva se iz palme (*Elaeis guineensis*) iskuhavanjem, centrifugiranjem i prešanjem. Sadrži više slobodnih masnih kiselina od ostalih ulja. Po sastavu masnih kiselina ima jednaku količinu zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Na temperaturi od 21 °C do 26 °C nalazi se u polutekućem stanju, a talište mu je na 36 °C do 38 °C (Swern, 1972).

Svinjska mast, najvažnija životinjska mast, dobiva se od svježeg odvojenog tkiva zdrave svinje tijekom klanja. Sadrži uglavnom zasićene masne kiseline oleinsku, palmitinsku i stearinsku (Čorbo, 2008).

b) Voda

Voda koja se upotrebljava za proizvodnju margarina mora biti higijenski čista, bezbojna, bistra, filtrirana bez prisustva metala. Voda se ne koristi samo za proizvodnju margarina, već i za pranje strojeva.

c) Emulgatori

Emulgatori koji se mogu dodavati u margarine i masne namaze za stabilizaciju emulzije su mono i digliceridi masnih kiselina, lecitin i poliglicerolpoliricinoleat (PGPR). Margarini i mazivi namazi se definiraju kao emulzija vode u ulju. Takva emulzija teži destabilizaciji stoga je nužno koristiti emulgatore. Emulgatori rade na principu površinske napetosti između dvije faze. Njihov hidrofilni dio veže se s vodom, a hidrofobni s masnom fazom.

d) Arome

Arome koje se dodaju u smjesu margarina su acetilmetilkarbinol 88 %, diacetil 10 % i limunska kiselina 2 %.

e) Šećer

Šećer se dodaje za korekciju okusa. Najčešće se koriste saharoza, glukoza i mliječni šećer od 0,5 % do 1,5 %.

f) Sol (natrijev klorid)

Sol se također dodaje kao poboljšivač okusa. Za neslane margarine dodaje se 0,1 %, a za slane do 2 % soli. Sol se također koristi kao konzervans. Slani okus margarina ne ovisi samo o količini dodane soli, već i o finoći margarinske smjese.

g) Boje

Masti koje se upotrebljavaju za proizvodnju margarina nemaju dovoljno izraženu boju, pa je potrebno dodavati boju. Najčešće se upotrebljava β -karoten u količini od 12 do 18 g/t margarina.

h) Vitamini

Vitamini se upotrebljavaju ovisno o vrsti margarina, dodaje se vitamin A u količini od 4000 IJ, vitamin D 300 IJ i tokoferol odnosno vitamin E 40 mg/100 g margarina.

i) Sredstva za konzerviranje

U cilju produženja trajnosti margarina i sprečavanja kvarenja, dodaju se konzervansi i to sorbinska kiselina u količini od 0,12 %. Ona je bez okusa i mirisa, sa bakteriostatičkim i fungistatičkim djelovanjem (Čorbo, 2008).

2.4. Proizvodnja margarina

Proces proizvodnje sastoji se od sljedećih operacija:

- Priprema masti,
- Priprema vode,
- Sastavljanje smjese,
- Emulgiranje,
- Hlađenje i kristalizacija,
- Pakiranje,
- Skladištenje.

Za pripremu masne faze koriste se jestiva rafinirana biljna ulja i 30 % hidrogenirane masti. Izbor masti koja će se koristiti za proizvodnju vrši sam proizvođač, sastavljajući vlastitu recepturu prema mogućnosti nabave sirovine, cijene i namjene. Pripremljena i sastavljena biljna ulja i masti čuvaju se u posebnim tankovima na odgovarajućoj temperaturi. Čvrste masti u tankovima se tope pomoću vodene pare ili tople vode. Vodu prije upotrebe za pripremu margarinske smjese potrebno je sterilizirati pomoću ultrafiltracije ili UV zračenjem.

U masnoj fazi se otapa lecitin, monogliceroli, boje, vitamini, a u vodenu fazu dodaju se šećer, sol i konzervansi. Smjesa se sastavlja u automatskim uređajima koji su priključeni na pumpu za doziranje.

Margarinska smjesa se emulgira u kotlovima za miješanje i temperiranje. Emulgatori koji se dodaju u smjesu utječu na stabilnost emulzije vode u masti. Emulgator stvara omotač koji čestice vode vezuje na masnu fazu i sprečava spajanje s kapljicama vode.

Hlađenje i kristalizacija obavlja se u sistemu „votator“, hlađenje se odvija pomoću amonijaka ili freonom preko cijevi kroz koje prolazi emulzija. Unutar cijevi nalazi se osovina, a na njima noževi koji služe za struganje. Emulzija ulazeći u cijevi naglo se hladi pri čemu nastaju fini kristali. Hlađenjem i kristalizacijom dobiva se plastičnost margarinske smjese. U kristalizadoru se smjesa hladi na temperaturu 26 °C do 27 °C, kako bi se formirali sitni kristali (Čorbo, 2008).

Karakteristike margarina

Margarin je kruta plastična emulzija masti, vode ili mlijeka, slična kravljem maslacu. Dobiva se emulgiranjem masti biljnog ili životinjskog podrijetla. Sirovine koje se koriste u proizvodnji trebaju imati određena fizikalna, kemijska i organoleptička svojstva.

Najvažnija organoleptička svojstva su: boja, okus, miris i konzistencija.

Boja margarina zavisi od masti koja se upotrebljava u proizvodnji. Boja treba biti zlatnožuta ili slabijeg intenziteta, ako je loša onda je previše blijeda boja.

Miris bi trebao biti svjež, čist, ugodno aromatičan, koji podsjeća na maslac, kao i na ulja od kojih je proizveden.

Dobra konzistencija dobiva se miješanjem raznih vrsta masti u određenom omjeru. Pod konzistencijom se smatra mazivosti, pojava vode na presjeku i topljivost. Pod pojmom mazivost smatra se kako margarin ima dobru homogenu strukturu i dobro se razmazuje i rasteže. Na presjeku treba biti suh bez uočljivih kapljica vode. Margarin bi se trebao u ustima jednakomjerno topiti, ne previše lijepiti i ne biti viskoznan (Čorba, 2008).

2.4.1. Pakiranje margarina

Margarin se na tržištu može naći u različitoj ambalaži i različitog oblika. Pakira se u posudice od plastičnih masa, a omotnice za pakiranje su od pergament-papira koji može biti jednoslojni ili dvoslojni. Moguće je koristiti i aluminijske folije na pergament-papiru.

Aluminijska folija sprečava djelovanje svjetlosti, gubitka vode, ulaska zraka i margarinu daje toplinsku izolaciju.

Ako se margarin plasira kao industrijski proizvod, pakira se u veliku ambalažu. Ambalaža ima veliki utjecaj na kemijski sastav i trajnost margarina za vrijeme skladištenja (Čorbo, 2008).

2.4.2. Skladištenje margarina

Skladištenje margarina vrši se u hladim, mračnim i čistim prostorijama bez direktnog svjetla, bez mirisa, zaštićeno od štetočina. Temperatura skladišta trebala bi biti 4 °C -5 °C. Osim temperature na trajnost utječu i drugi uvjeti kao što su ambalaža, tijekom proizvodnje, te same sirovine koje se koriste u proizvodnji. Cilj skladištenja margarina je sačuvati njegovu kvalitetu do upotrebe (Čorbo, 2008; Rac, 1964).

2.5. Kemijske karakteristike

Ispitivanjem sastava i identifikacijom ulja i masti najčešće se određuje:

- Saponifikacijski broj,
- Jodni broj,
- Reichert – Meissl-ov i Polenske-ov broj,
- Negliceridni sastojci,
- Hidroksilni broj,
- Kiselinski broj,
- Peroksidni broj.

Saponifikacijski broj označava miligrame KOH potrebne za osapunjivanje jednog grama masti. Broj osapunjivanja ovisi o sastavu masnih kiselina. Kod ulja i masti u kojima prevladavaju masne kiseline s C18 atomima, saponifikacijski broj kreće se od 170 do 185. Masti koje sadrže niskomolekulske masne kiseline imaju viši saponifikacijski broj.

Jodni broj predstavlja količinu joda u gramima koja se veže na 100 grama masti. Masti koje sadrže visoki udio nezasićenih masnih kiselina imaju visoki jodni broj, veći od 130, a one s nižim manje od 80. Jodni broj prati se kod procesa hidrogeniranja ili termooksidativnih promjena (Čorbo, 2008).

Tablica 2. Jodni broj nekih masnih kiselina (Rac, 1964)

<i>Masne kiseline</i>	<i>Jodni broj</i>
<i>Oleinska kiselina</i>	89,96
<i>Linolna kiselina</i>	181,2
<i>Linolenska kiselina</i>	273,8

Reichert – Meissl–ovim i Polenske–ovim brojem se određuje sadržaj isparenih masnih kiselina. Reichert – Meissl-ovim brojem se određuje sadržaj niskomolekulskih masnih kiselina rastopljenih u vodi, izražava se u mililitrima. Za neutralizaciju niskomolekulskih masnih kiselina koristi se 0,1 M NaOH. Polenske-ovim brojem određuje se sadržaj isparenih masnih kiselina koje nisu topljive u vodi, ali su niskomolekulske masne kiseline. Izražava se u mililitrima. Za neutralizaciju niskomolekulskih masnih kiselina koristi se 0,1 M NaOH kako bi se odredio sadržaj ovih masnih kiselina u ispitivanoj masti.

Negliceridni sastojci se određuju instrumentalnim metodama (kromatografijom, spektroskopijom). Ulja i masti sadrže 0,8 do 1,3 % neosapunjivih sastojaka. To su negliceridne komponente koje se za razliku od triglicerida neosapunjavaju s alkalnim hidroksidima.

Hidroksilni broj dobiva se utroškom kalijevog hidroksida u miligramima. Kalijev hidroksid je potreban za neutralizaciju octene kiseline, te se tako oslobađa jedan gram acetiliranih masti (Čorbo, 2008).

Kiselinski broj definiran je utroškom KOH u mg koji je potreban za neutralizaciju 1 grama masti. Kiselinski broj služi za određivanje kiselosti masti koja potječe od prisutnih slobodnih masnih kiselina.

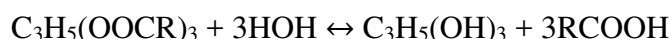
Peroksidni broj (Pbr) izražava se u ml 0,002 N Na₂S₂O₃ koji su potrebni za redukciju joda izlučenog djelovanjem peroksida na 1 gram masti. Tako se određuje stupanj oksidacije (Rac, 1964).

2.6. Kemijske reakcije masti i masnih kiselina

2.6.1. Hidroliza

Hidroliza je raspadanje, odnosno cijepanje molekula kovalentnih kemijskih spojeva u reakciji s vodom pri čemu se vodikov atom vode veže s jednim, a hidroksilna skupina s drugim produktom raspadanja (Enciklopedija, url).

U određenim uvjetima trigliceridi se hidroliziraju i tada nastaju slobodne masne kiseline i glicerol:



Reakcija je reverzibilna i provodi se u stupnjevima. Reakciju kataliziraju kiseline, specifični reaktanti koji osiguravaju dobar kontakt, enzimi, spojevi na bazi sapuna, povišena temperatura i prisutstvo same vode ili vodene pare. Visoka temperatura i tlak ubrzavaju hidrolizu (Rac, 1964; Swern, 1972).

2.6.2. Esterifikacija

Esterifikacija masnih kiselina je obrnuta reakcija od hidrolize. Može se dovesti do kraja samo ako se iz reakcijskog medija kontinuirano izdvaja voda. Tijekom esterifikacije nastaju mono-, di- i trigliceridi tako da se kod monoglicerida veže jedna molekula masne kiseline na molekulu glicerola, kod diglicerida se vežu dvije molekule masnih kiselina, a kod triglicerida se vežu tri molekule masnih kiselina na glicerol. Reakcija je vrlo polagana i nikad kvantitativna, ubrzava se s dodavanjem katalizatora kao što su soli kovina SnCl_4 , MnO_2 , PbO , FeCl_3 , ZnO (Rac, 1964; Swern, 1972).

2.6.3. Interesterifikacija

Interesterifikacija obuhvaća odnos u kojoj mast ili druge tvari sastavljene od estera masnih kiselina reagira s masnom kiselinom kako bi nastali novi esteri. Interesterifikacija može se podijeliti u tri tipa: alkoholizu kod koje dolazi do zamjene alkoholnog dijela estera, acidolizu kod koje dolazi do zamjene kiselinskog dijela estera, te transesterifikaciju kod koje dolazi do zamjene između estera. Poželjno je koristiti katalizatore kako bi se izbjegle visoke temperature

koje dovode do pojave drugih nepoželjnih reakcija kao što su polimerizacija, izomerizacija, oksidacija itd. Kao katalizatori se mogu upotrebljavati kiseline, lužine, soli i kovine.

Interesterifikacija se provodi na različitim temperaturama, ovisno o vrsti katalizatora i o tome što se želi postići. Neki katalizatori zahtijevaju visoke temperature (160 °C – 220 °C) kao npr. cink, kositar, lužine, dok alkoholi omogućavaju interesterifikaciji na nižim temperaturama (20 °C – 60 °C) (Rac, 1964).

2.6.4. Hidrogeniranje

Hidrogeniranje je katalitički proces kod kojeg se vodikom zasićuje dvostruka veza nezasićenih masnih kiselina i njihovi gliceridi. Svrha hidrogeniranja masti je povišenje njihovog tališta, odnosno tehnološka pretvorba tekućih ulja u krute masti (Rac, 1964).

Plinoviti vodik lagano se veže na dvostruku vezu nezasićenih masnih kiselina, pretvarajući ih u zasićene kiseline ili smanjuje broj nezasićenih kiselina. Hidrogeniranje je primarno sredstvo za pretvaranje tekućih ulja u polukrute plastične masti, pogodne za proizvodnju margarina. Reakcija se provodi na povišenoj temperaturi (130 °C – 220 °C) i povišenom tlaku (Rac, 1964; Swern, 1972).

2.6.5. Oksidacija

Autooksidacija masti se najvećim dijelom zasniva na autooksidativnim procesima. To je proces oksidacije na lance masnih kiselina (Čorbo, 2008). Brzina procesa ovisi o sastavu ulja, uvjetima skladištenja, prisustvu sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju reakciju oksidacije (Martin – Polvillo, Marquez - Ruiz, Dobarganes, 2004).

Faktori koji ubrzavaju autooksidaciju su (Čorbo, 2008):

- temperatura,
- svjetlo,
- tragovi metala (Cu, Fe, Ni).

Nezasićene masne kiseline lako oksidiraju utjecajem kisika iz zraka. Masti koje oksidiraju elementarnim kisikom imaju izražen okus i miris tj. postanu „užegnute“ (Rac, 1964). Produkti koji nastaju procesom oksidacije (aldehidi i ketoni) u malim količinama biljnih ulja daju neugodan miris i okus, te narušavaju senzorska svojstva biljnih ulja (Brodhant & Pike, 2003). Oksidacija masti kisikom iz zraka je vrlo spor autokatalitički proces. U početku nastaju male količine peroksida i hidroperoksida, koji odvajanjem aktivnog kisika pospješuje daljnju

oksidaciju, te tako dolazi do razgradnje ili polimerizacije molekule masti. Kod viših temperatura nastaju peroksidi, a kod nižih temperatura hidroperoksidi (Rac, 1964). Stabilnost biljnih ulja može se poboljšati dodatkom antioksidansa, a to su tvari koje inhibiraju, poboljšavaju autooksidaciju kvarenja biljnih ulja. Primjenjuju se razni sintetički i prirodni antioksidansi za stabilnost oksidacije (Yanishlieva & Marinova, 2001; Merill i sur., 2008).

2.7. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijske tvari koje mogu zaustaviti tj. usporiti lančanu reakciju stvaranja slobodnih radikala, odnosno zaustaviti njihovo povećanje i popraviti oštećenja nastala tijekom oksidacije (Reuben, 1998). Sintetički antioksidansi su jeftiniji od prirodnih, ali generalno prirodni antioksidansi imaju snažnije, efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje nego sintetički (Bera i sur. 2006).

Dodani antioksidansi u maloj koncentraciji, usporavaju autooksidaciju u manjoj ili većoj mjeri i povećavaju održivost ulja 3 do 6 puta (Oštrić-Matijašević & Turkulov, 1980).

Biljna ulja sadrže dovoljno prirodnih antioksidansa (tokoferola i nekih fenolnih antioksidansa), pa ih nije potrebno dodavati kako ne bi djelovali prooksidativno. Životinjske masti ne sadrže prirodne antioksidanse, pa im se moraju dodavati.

Od prirodnih antioksidansa najpoznatijih su tokoferoli, zatim antioksidansi dobiveni od začina koji imaju izrazito antioksidativno djelovanje i zadržavaju ga na visokoj temperaturi (98 °C do 194 °C). Od sintetskih antioksidansa koji se najviše upotrebljavaju su butilhidroksianisol (BHA), butilhidroksitoluol (BHT), propilgalat (PG), butilagalat (BG), oktagalat (OG) i dodecilgalat (DG), a dodaju se u koncentraciji od 0,01 do 0,02 % (Čorbo, 2008).

3. MATRIJALI I METODE

3.1. Materijali

U okviru ovog rada prikupljen je 81 uzorak u periodu od 07. siječnja do 19. travnja 2019. godine. Uzorci su analizirani u internom laboratoriju proizvođača, odmah nakon proizvodnje. Uzorci su podijeljeni u tri skupine: tvrdi ili konzumni margarini, industrijski margarini i mazivi margarini.

3.2. Metode

3.2.1. Određivanje udjela masti u margarinu

Određivanje udjela masti izražava se sadržajem masnih kiselina u 100 grama proizvoda. Određivanje udjela masti vrši se žarenjem, dok ne ishlapi voda i hlapljivi dodaci. Ostavlja se 5 do 10 minuta kako bi se ohladilo, te se važe i izračunava postotak vode i masti (Dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o.)

Pribor i kemikalije:

- Analitička vaga,
- Rešo,
- Staklena posudica.

Postupak rada:

Izvaže se prazna staklena posudica, zatim se doda do 5 grama uzorka. Na rešou se uzorak žari, uz konstantno miješanje dok ne ishlapi sva voda i hlapljivi dodaci u proizvodu. Iz izžareni uzorak ostavlja se sastane 5 do 10 minuta da se ohladi, te se potom važe i izračunava postotak vode i udio masti.

Izračunavanje:

$$\text{Udio vode} = m_3 - m_2 / m_2 - m_1 \% \quad (1)$$

m_1 – masa prazne staklene posudice (g)

m_2 – masa staklene posudice s uzorkom (g)

m_3 – masa staklene posudice s uzorkom nakon žarenja (g)

$$\text{Udio masti (\%)} = 100 - \% \text{ vode} - k \quad (2)$$

k – konstanta za aditive

3.2.2. Određivanje udjela soli u margarinu

Udio soli se određuje kako bi se utvrdilo odgovara li postotak soli pravilniku. Margarin se otopi dodatkom kipuće vode, titrira se standardnom otopinom srebrnog nitrata (AgNO_3), kao indikator koristi se kalijev kromat (Dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o.).

Pribor i kemikalije:

- Analitička vaga,
- Erlenmeyer tikvica,
- Automatska bireta,
- Otopina srebrnog nitrata (AgNO_3) 0,1 N,
- Otopina kalijevog kromata 5 %.

Postupak rada:

Izvagati 5 grama uzorka, dodati 100 ml destilirane vode zagrijavati kako bi se uzorak otopio. Ostaviti 5 do 10 minuta da se malo ohladi. Dodati 2 ml otopine kalijevog kromata, zatim titrirati s otopinom srebrnog nitrata (AgNO_3) 0,1 N, do promjene boje u narančasto smeđu koja bi se trebala zadržati oko 30 sekundi.

Izračunavanje:

$$\text{Udio soli} = \frac{(V - V_0) \cdot k}{m} \% \quad (3)$$

V – volumen utrošene otopine srebrnog nitrata pri titraciji (ml)

V_0 - volumen utrošene otopine srebrnog nitrata pri titraciji slijepe probe (ml)

k – konstanta (0,574)

m – masa uzorka (g)

3.2.3. Osnovni parametri kvalitete margarina

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj je mjera sadržaja aktivnog kisika u mastima ili ulju, a može se izražavati na dva načina:

1. U milimolima po kilogramu ($\text{mmol O}_2/\text{kg}$)
2. U miliekvivalentima po kilogramu ($\text{meq O}_2/\text{kg}$)

Metoda za određivanje peroksidnog broja temelji se na određivanju joda (J_2) izdvojenog pod utjecajem peroksida na jodide. Ako otopini jakog oksidativnog sredstva dodamo kalijev jodid, oksidirat će se jodid u elementarni jod. U molekuli peroksida od dva vezana kisika samo je jedan tzv. „aktivni kisik“ koji je analitički gledano u stanju oksidirati jodide u jod. Određivanje peroksidnog broja vrši se tako da se u otopljeni uzorak doda kloroform i octena kiselina, potom se dodaje otopina kalijevog jodida (KJ) i otopina škroba. Nakon toga se titrira sa standardiziranom otopinom 0,01 N (0,01 mol/L) natrijevog tiosulfata (Ergović Ravančić, 2017).

Pribor i kemikalije:

- Automatska bireta od 25 ili 50 ml,
- Tikvica okrugla od 100 ml,
- Analitička vaga,
- Pipeta od 1 ml,
- Menzura 25, 10, 5 ml,
- Kloroform,
- Octena kiselina (CH_3COOH),
- Kalijev jodid (KJ), zasićena 1% otopina,
- Otopina škroba (svježe pripremljena, oko 0,1 g topljivog škroba otopiti s malo vode i ulije se u 25 ml kipuće vode, kuha se 1 minutu i ohladi),
- Natrijev tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N.

Postupak rada:

U okruglu tikvicu odvagati 1 gram uzorka. Uzorak masti može se otopiti blagim zagrijavanjem na vodenoj kupelji. Dodati 10 ml svježe pripremljene smjese octene kiseline i kloroforma u omjeru 3:2. Kada se uzorak u potpunosti otopi dodati 0,2 ml zasićene otopine kalijevog jodida (KJ) i mućkati kružnim pokretima točno jednu minutu. Dodati 20 ml destilirane

vode kako bi se zaustavila reakcija i 0,5 ml otopine škroba. Oslobođeni jod (plavo obojenje) titrirati standardnom otopinom natrijevog tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) sve dok ne nestane obojenje.

Izračunavanja:

$$\text{Peroksidni broj} = \frac{(V-V_0) \cdot f}{m} \text{ (mmol O}_2\text{/kg)} \quad (4)$$

V – volumen utrošene standardizirane otopine natrijevog tiosulfata pri titraciji (ml)

V_0 – volumen utrošene standardizirane otopine natrijevog tiosulfata pri titraciji slijepa probe (ml)

f – koeficijent (4,89)

m – masa uzorka (g)

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Biljna ulja sadrže određeni dio slobodnih masnih kiselina, koje nastaju hidrolitičkom razgradnjom triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli.

Kiselinski broj se izražava kao miligrami KOH (kalijevog hidroksida) koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu ulja ili masti. Količina slobodnih masnih kiselina određuje se količinom lužine koja je potrebna za neutralizaciju. Udio slobodnih masnih kiselina određuje se kao kiselost ulja ili masti, ali se izražava kao udio oleinske kiseline ili kao kiselinski broj tj. kiselinski stupanj (Ergović Ravančić, 2017).

Pribor i kemikalije:

- Analitička vaga,
- Vodena kupelj,
- Automatska bireta od 25 ili 50 ml,
- Tikvica za titraciju od 100 ml,
- Otopina NaOH 0,1 N,
- Etanol rafinirani 96 %,
- Indikatorska otopina, fenolftalein 1 % u etanolu.

Postupak rada:

U tikvicu odvagati 5 grama uzorka, preliterati s 50 ml etanola i otopiti uzorak na vodenoj kupelji. Dodati par kapi indikatora fenolftaleina, titrirati uz 0,1 N lužinom NaOH do pojave roze boje. Zapisati utrošak lužine u ml i izračunati postotak slobodnih masnih kiselina.

Izračunavanje:

$$\text{SMK} = \frac{(V - V_0) * f}{m} \% \quad (5)$$

V – volumen utrošenog NaOH pri titraciji (ml)

V₀ - volumen utrošenog NaOH pri titraciji slijepe probe (ml)

f – koeficijent (2,89)

m – masa uzorka (g)



Slika 1. Određivanje SMK titracijom NaOH (Izvor: autor)

Određivanje čvrstih triglicerida

Određivanje čvrstih triglicerida u uljima i mastima pomoću impulsne nuklearne magnetne rezonancije niske rezolucije. NMR je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetnog momenta jezgre s vanjskim magnetnim poljem uz pogodbu jezgre s radiovalnim zračenjem. Priprema uzorka mora biti kod propisanih temperatura (Dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o.).

Pribor i kemikalije:

- Mjerne kivete, podešene za NMR – instrument,

- Aluminijski blokovi s rupama. Promjer rupe ne smije se razlikovati za više od 0,4 mm vanjskog promjera kivete. Dubina rupe treba biti takva da je nivo masti približno 10 mm ispod gornjeg bloka. Za svaku vodenu kupelj treba jedan aluminijski blok,
- Vodena kupelj u koju se stavlja stalak,
- Vodena kupelj podešena na 60 °C, kupelj bi trebala sadržavati termostat koji zadržava željenu temperaturu, sistem za miješanje, termometar podjele 0,05 °C,
- Aparat koji radi na bazi impulsne nuklearne magnetske rezonancije niske rezolucije tj. instrument Minispec.

Postupak rada:

Otopiti uzorak na temperaturi 80 °C u vodenoj kupelji. Napuniti po jednu kivetu za svaku temperaturu s uzorkom za analizu. Koristi se četiri temperature 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C. Zagrijani uzorak staviti u termostat na 60 °C oko 1 sat, zatim izvaditi, obrisati i staviti u termostate s aluminijskim blokovima. Pripremiti NMR – instrument u skladu s uputama proizvođača, koristeći baždarene uzorke. Uzimati po jednu kivetu iz aluminijskih blokova nakon sat vremena, obrisati i staviti u instrument. Očitava se sadržaj čvrstih masti s digitalnog displeja.

Određivanje *trans* izomera masnih kiselina

Ova metoda služi za određivanje količine *trans* nezasićenih masnih kiselina hidrogeniranih i nehidrogeniranih biljnih ulja i masti, primjenom kapilarne plinske kromatografije. Dobivaju se informacije o *trans* sastavu kao postotak površine svih komponenti koje imaju jednu ili više *trans* dvostrukih veza, određene zbrajanjem rezultata dobivenih za metil linoleat (Dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o.).

Pribor i kemikalije:

- Plinska kromatografija s kapilarnim injekcijskim sistemom s obrocima razdjeljivanja 1:1000, te plameno ionizacijskim detektorom (FID) i kolnom koji trebaju zadovoljavati uvjete,
- Kapilarna kolona 100 m x 0.25 mm, 0.2 µm film, SP – 2560 ili Restek RT 2560,
- Plin nositelj argon 5.0, (čistoće 99,999 vol %), brzina 13.89 cm / sek,
- Vodik (čistoće 99,999 vol %), protoka 67.6 ml / min,
- Sintetski zrak bez ugljikovodika, protok 500 ml / min,
- Referentni standard – smjesa cis i trans metilnih estera poznatog sastava,

- Odmjerne tikvice od 50 ml,
- Stakleni ljevčić od 2 -3 cm promjera,
- 9 % ili 10 %tni metanolni BF₃ (8 ili 7.5 ml),
- Zasićena otopina NaCl,
- Petroleter p.a. 40 – 60 °C,
- 0.5 N NaOH u metanolu (2.1 gram NaOH u 100 ml metanola koji sadrži ≤ 0.5 % vode).

Postupak rada:

Podesiti plinski kromatograf kako je opisano u djelu „pribor i kemikalije“. Namjestiti srednju linearnu brzinu plina nositelja na 13,89 cm/sek, s odnosom dijeljenja 100:1. Kondicionirati novu kolonu provodeći argon tijekom noći na sobnoj temperaturi, a potom postepeno povećavati temperaturu do 10 – 20 °C višu od normalne temperature rukovanja.

Pripremiti metilne estere triacilglicerola. Odvagati 0,3 grama uzorka u omjernu tikvicu od 50 ml, zatim dodati 6 ml 0.5 N NaOH u metanol i kuhati na vodenoj kupelji dok nestanu masne kuglice (5 - 10 min). Dodati 7,5 ml 10% BF₃ metanol reagensa i ponovo kuhati 2 minute. Ohladi se pod vodom i doda se 2 ml petroletera i zasićene otopine NaCl da se dobro odvoje slojevi i metilni esteri isplivaju na površinu. Esteri se pomoću kapaljke prebacuju u vijalicu preko mrvica Na₂SO₄ i filter papira crna vrpca. Metilni esteri bi se trebali analizirati što je brže moguće, pri dužem čekanju zatvoriti ampulu i staviti u zamrzivač.

Injektirati 0,3 µL metilnih estera uzorka za mjerenje u plinski kromatograf. Izračunati količinu svake komponente metodom normiranosti površine s odgovarajućim faktorom za svaku komponentu (elektronska integracija pikova – integratorom).

Izračunavanje:

Izračunati sastav za svaki uzorak. Dobivena vrijednost za C_{18:1} je zbroj svih C_{18:1} *trans* komponenti. Isto vrijedi za C_{18:2} i C_{18:3}, koji odgovaraju zbroju C_{18:2} i C_{18:3}. Ukupna vrijednost za *trans* je zbrajanje C_{18:1}, C_{18:2} i C_{18:3}.

Određivanje sastava masnih kiselina (GC)

Određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava metil estera masnih kiselina pomoću plinske kromatografije koristeći pakirane ili kapilarne kolone (Dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o.).

Pribor i kemikalije:

- Pilen nosač (interni plin – dušik, helij, argon, dr.) dobro osušen sa sadržajem kisika manjim od 10 mg / kg,
- Pomoćni plinovi - vodik (čistoće 99,99 %) bez organskih nečistoća i kisik bez organskih nečistoća,
- Referentni standard – smjesa metil estera čistih masnih kiselina ili metil estera ulja poznatog sastava, treba paziti da ne dođe do oksidacije polinezasićenih kiselina,
- Plinska kromatografija,
- Pisač – elektronski pisač koji ispisuje krivulju,
- Integrator ili kalkulator.

Postupak rada:

Pripremiti metilne estere tako da se odvaži 0,3 grama uzorka u odmjernu tikvicu od 50 ml, zatim doda 6 ml 0,5 N NaOH u metanol i kuha se na vodenoj kupelji dok ne nestanu masne kuglice (5 – 10 min). Doda se 7,5 ml BF₃ metanol reagensa 10 % - tnog i ponovo kuha 2 minute. Ohladi se pod vodom i doda se 2 ml petroletera i zasićene otopine NaCl, kako bi se dobro odvojili slojevi.

Kapilarnu kolonu potrebno je staviti u peć, u strujanju plina nosača 0,3 bara za kolonu dugu 25 m i unutarnjeg promjera 0,3 mm. Zagrijavati peć na 3 °C / min od sobne temperature do 10 °C ispod temperature dekompozicije stacionarne faze 200 °C. Zadržavati tu temperaturu peći sat vremena dok se ne stabilizira bazna linija. Vratiti na 180 °C za rad pod izotermičkim uvjetima. Pomoću šprice uzeti 0,1 – 2 µl otopine metil estera te ga ubrizgati u kapilarnu kolonu. Elektronski pisač ispisuje unutar grafa krivulju kroz logaritam retentivnog vremena ili udaljenosti u funkciji s brojem C atoma.

Izračunavanje:

Kvantitativna analiza

Opći slučaj – izračunavanje postotka metil estera, izračunavanjem površine ispod određenog pika u odnosu na ukupnu površinu svih pikova

$$\frac{A_1}{S A_1} * 100 \quad (6)$$

A₁ – površina ispod pika odgovarajuće komponente

S A₁ – zbroj svih površina ispod pikova

Upotreba korekcijskih faktora – u slučajevima kad su prisutne masne kiseline s manje od 8 ugljikovih atoma ili kiseline sa sekundarnim grupama, koristi se korekcijski faktor kako bi se dobio težinski postotak komponenata.

$$\frac{m_1}{S_{m1}} * 100 \quad (7)$$

m_1 – masa komponente i u referentnoj smjesi

S_{m1} – ukupna masa različitih komponenti referentne smjese

Iz kromatograma referentne smjese izračunava postotak (površine/površine)

Upotreba inertnog standarda – u slučajevima kad su prisutne kiseline s 4 i 6 C atoma, zajedno s kiselinama od 16 i 18 C atoma ili kad je potrebno odrediti apsolutnu točnu količinu masnih kiselina u uzorku.

$$\frac{m_s * K'_i * A_i}{m * K'_s * A_s} * 100 \quad (8)$$

A_i – površina ispod pikova koja odgovara komponenti

A_s – površina ispod pikova koja odgovara internom standardu

K'_i – korekcionni faktor komponente (relativno na K_{C16})

K'_s – korekcionni faktor za interni standard (relativno K_{C16})

m – masa uzorka u miligramima

m_s – masa inertnog uzorka u miligramima

4. REZULTATI

Tablica 3. Kemijski parametri u tvrdom ili konzumnom margarinu sa 70 % masti „Zvijezda stolni“ u razdoblju od siječnja do travnja 2019. godine

<i>Datum proizvodnje</i>	<i>Masti (%)</i>	<i>Sol (%)</i>	<i>SMK (%)</i>	<i>Pbr (mgO₂/kg)</i>	<i>pH</i>	<i>ČTG 20°C</i>	<i>ČTG 25°C</i>	<i>ČTG 30°C</i>	<i>ČTG 35°C</i>
08.01.19.	70,00	0,44	0,14	0,42	4,21	23,2	15,8	10,7	6,8
16.01.19.	70,5	0,49	0,13	0,59	4,59				
17.01.19.	70,5	0,49	0,10	0,75	4,95	21,9	15	10,1	6,5
01.02.19.	71,9	0,50	0,14	0,00	4,55				
07.02.19.	70,6	0,50	0,12	0,33	5	23,3	15,9	10,8	7
11.02.19.	70,4	0,47	0,11	0,00	4,98				
14.02.19.	70,9	0,49	0,16	0,00	4,88				
15.02.19.	70,6	0,47	0,09	0,00	4,85				
19.02.19.	71,4	0,50	0,15	0,00	-				
20.02.19.	70,5	0,49	0,15	0,00	4,46				
21.02.19.	70,8	0,48	0,14	0,36	4,78				
25.02.19.	72,2	0,36	0,12	0,48	4,48				
26.02.19.	70,6	0,48	0,11	0,00	4,85				
27.02.19.	70,4	0,49	0,11	0,00	4,79				
04.03.19.	71,5	0,46	0,15	0,48	4,65	22,0	14,4	9,6	5,8
05.03.19.	71,2	0,45	0,13	0,47	4,84				
06.03.19.	71,7	0,50	0,17	0,75	4,96				
07.03.19.	70,9	0,45	0,09	0,58	-				
08.03.19.	70,4	0,49	0,09	0,59	4,74				
19.03.19.	71,7	0,50	0,19	0,93	-	20,6	14,0	9,3	5,9
20.03.19.	71,9	0,50	0,14	0,74	4,95				
21.03.19.	71,3	0,48	0,18	0,63	4,68				
22.03.19.	71,8	0,50	0,09	0,46	4,56				
27.03.19.	71,8	0,50	0,19	0,82	4,86				
28.03.19.	71,7	0,48	0,19	0,54	4,97				
03.04.19.	70,8	0,48	0,14	0,43	-	21,5	14,4	9,8	6,4

Tablica 4. *Trans* izomeri u tvrdom ili konzumnom margarinu sa 70 % masti „Zvijezda stolni“

<i>Trans / Datum</i>	<i>08.01.19.</i>	<i>04.03.19.</i>	<i>20.03.19.</i>
<i>18:01</i>	0,1	0,11	0,08
<i>18:02</i>	0,23	0,23	0,22
<i>18:03</i>	0,03	0,02	0,03
<i>Ukupno u proizvodu</i>	0,25	0,26	0,24

Tablica 5. Sastav masnih kiselina u tvrdim ili konzumnim margarinima sa 70 % masti „Zvijezda stolni“

<i>Masne kiseline / Datum</i>	<i>08.01.2019.</i>	<i>01.02.2019.</i>	<i>04.03.2019.</i>
<i>6:0</i>		0,01	
<i>8:0</i>	0,23	0,35	0,3
<i>10:0</i>	0,27	0,36	0,38
<i>12:0</i>	40,5	5,05	0,04
<i>14:0</i>	2,23	2,56	3,14
<i>15:0</i>	0,05	0,05	0,05
<i>16:0</i>	38,41	38,98	39,69
<i>16:1</i>	0,2	0,23	0,13
<i>17:0</i>	0,12	0,13	0,08
<i>17:1</i>	0,02	0,03	0,02
<i>18:0</i>	4,49	4,26	4,26
<i>18:1</i>	34,75	32,79	32,28
<i>18:2</i>	14,36	14,51	12,86
<i>18:3</i>	0,22	0,11	0,11
<i>18:4</i>	0,02		0,02
<i>20:0</i>	0,32	0,28	0,26
<i>20:1</i>	0,13	0,08	0,11
<i>22:0</i>	0,11	0,11	0,11
<i>24:0</i>	0,05	0,05	0,05

Tablica 6. Kemijski parametri u industrijskom margarinu s 80 % masti „Zvijezda BV“
margarin u razdoblju od siječnja do travnja 2019. godine

<i>Datum proizvodnje</i>	<i>Masti (%)</i>	<i>Sol (%)</i>	<i>SMK (%)</i>	<i>Pbr (mgO₂/kg)</i>	<i>pH</i>	<i>ČTG 20°C</i>	<i>ČTG 25°C</i>	<i>ČTG 30°C</i>	<i>ČTG 35°C</i>
07.01.19.	80,0	0,43	0,21	1,04	4,38	22,7	15,4	10,5	6,6
08.01.19.	81,8	0,38	0,18	1,00	4,36	21,8	14,9	10,1	6,4
10.01.19.	80,2	0,37	0,15	0,51	4,54	22,6	15,0	10,3	6,5
15.01.19.	82,2	0,32	0,14	0,74	4,86				
16.01.19.	80,8	0,34	0,14	0,51	4,70				
24.01.19.	81,3	0,43	0,19	1,27	4,24				
31.01.19.	80,6	0,48	0,19	0,85	4,82				
04.02.19.	82,2	0,38	0,16	0,00	-	25,8	17,9	12,3	8,1
05.02.19.	80,0	0,44	0,14	0,23	4,98				
06.02.19.	81,9	0,40	0,14	0,25	4,03				
19.02.19.	80,9	0,33	0,10	0,50	-				
20.02.19.	81,8	0,35	0,17	0,00	4,46				
21.02.19.	81,7	0,35	0,13	0,00	4,11				
22.02.19.	82,0	0,35	0,16	0,42	4,59				
25.02.19.	80,9	0,30	0,13	0,53	4,61				
27.02.19.	80,5	0,34	0,14	0,00	4,52				
28.02.19.	81,4	0,39	0,15	0,27	4,50				
01.03.19.	80,9	0,50	0,14	0,00	4,49	22,9	15,4	10,3	6,5
06.03.19.	80,0	0,46	0,15	0,78	4,74	23,4	15	8,9	4,8
25.03.19.	81,5	0,39	0,12	0,47	4,79	23,6	15,9	10,7	7,2
26.03.19.	81,0	0,41	0,14	0,57	4,78				
27.03.19.	80,2	0,44	0,14	0,34	4,88				
28.03.19.	80,5	0,42	0,14	0,44	4,71				
29.03.19.	81,8	0,37	0,16	0,29	-				
18.04.19.	80,6	0,31	0,12	0,00	4,69				
19.04.19.	80,0	0,31	0,14	0,00	4,38	24,1	16,9	11,3	7,5

Tablica 7. *Trans* izomeri u industrijskom margarinu s 80 % masti „Zvijezda BV“ maragrin

<i>Trans / Datum</i>	07.01.19.	04.02.19.	01.03.19.	06.03.19.	19.04.19.
18:01	0,12	0,12	0,06	0,36	0,15
18:02	0,24	0,14	0,20	0,10	0,25
18:03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
<i>Ukupno u proizvodu</i>	0,29	0,22	0,23	0,37	0,32

Tablica 8. Sastav masnih kiselina u industrijskom margarinu s 80 % masti „Zvijezda BV“

<i>Masne kiseline / Datum</i>	25.03.2019.
8:0	0,51
10:0	0,49
12:0	6,63
14:0	2,98
14:1	0,05
15:0	0,06
16:0	39,49
16:1	0,22
17:0	0,08
18:0	3,97
18:1	31,77
18:2	13,07
18:3	0,1
20:0	0,25
20:1	0,11
20:2	0,09
22:0	0,13

Tabilca 9. Kemijski parametri u mazivom maragrinu s 50 % masti u „Zvijezda Margo nova“ u razdoblju od siječnja do travnja 2019. godine

<i>Datum proizvodnje</i>	<i>Masti (%)</i>	<i>Sol (%)</i>	<i>SMK (%)</i>	<i>Pbr (mgO₂/kg)</i>	<i>pH</i>	<i>ČTG 20°C</i>	<i>ČTG 25°C</i>	<i>ČTG 30°C</i>	<i>ČTG 35°C</i>
08.01.19.	51,8	0,58	0,21	0,00	5,18	10,9	7,4	4,5	2,7
09.01.19.	50,1	0,59	0,29	0,00	5,05	10,3	7,0	4,4	2,4
10.01.19.	51,8	0,55	0,31	0,00	5,12	11,1	7,5	4,8	2,4
14.01.19.	50,4	0,57	0,21	0,00	5,15				
18.01.19.	50,7	0,49	0,23	0,00	5,31				
29.01.19.	50,6	0,55	0,21	0,25	5,14				
30.01.19.	50,8	0,57	0,24	0,19	4,99				
31.01.19.	51,6	0,57	0,21	0,23	5,14				
01.02.19.	50,9	0,57	0,24	0,00	5,06	10,8	7,2	4,7	2,7
12.02.19.	50,9	0,55	0,23	0,00	-				
13.02.19.	50,7	0,59	0,22	0,00	5,08				
14.02.19.	51,7	0,52	0,23	0,00	5,11				
15.02.19.	50,5	0,59	0,18	0,00	4,98				
18.02.19.	50,0	0,66	0,25	0,00	5,08				
20.02.19.	50,0	0,52	0,21	0,00	-				
21.02.19.	51,3	0,55	0,23	0,00	5,19				
22.02.19.	50,0	0,63	0,15	0,00	4,94				
25.02.19.	50,3	0,56	0,20	0,00	-				
26.02.19.	50,0	0,57	0,19	0,00	5,45				
04.03.19.	51,5	0,58	0,24	0,00	4,98	11,2	7,8	4,7	2,7
05.03.19.	51,3	0,54	0,23	0,00	5,16				
06.03.19.	50,7	0,59	0,16	0,00	4,84				
19.03.19.	51,1	0,53	0,22	0,00	-				
20.03.19.	50,7	0,56	0,22	0,00	5,17				
28.03.19.	50,6	0,55	0,24	0,00	4,95				
29.03.19.	50,1	0,64	0,29	0,00	-				
04.04.19.	50,1	0,44	0,19	0,00	-	10,4	6,7	4,1	2,6
08.04.19.	52,0	0,53	0,24	0,00	5,16				

Tablica 10. *Trans* izomeri u mazivom margarinu s 50 % masti „Zvijezda Margo nova“

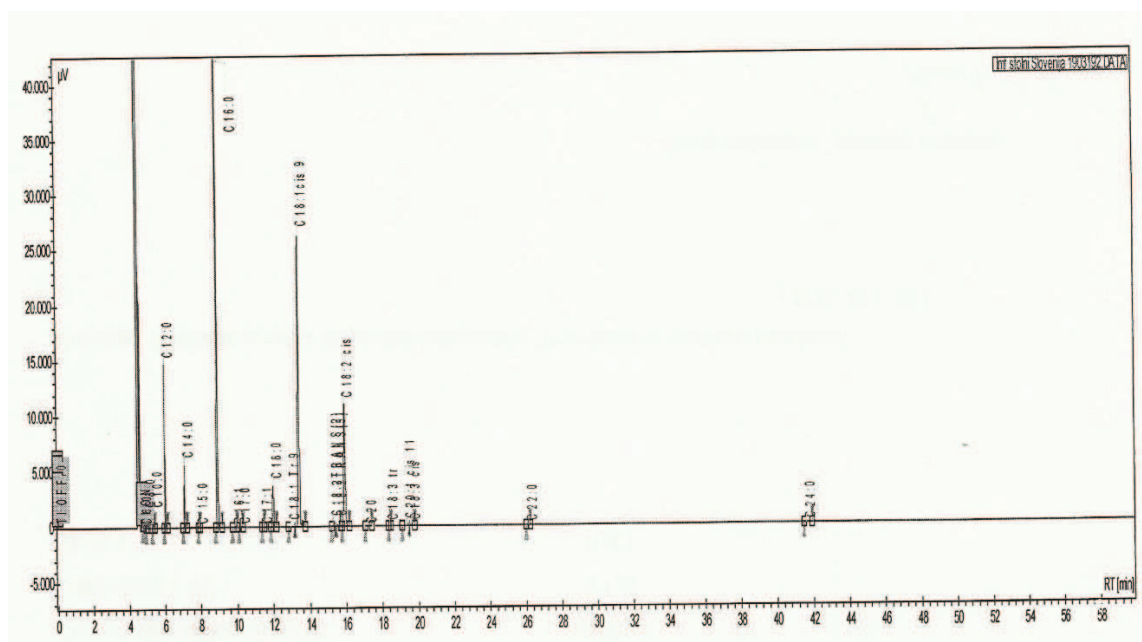
<i>Trans / Datum</i>	08.01.19.	01.02.19.	04.03.19.	04.04.19.
18:01	0,37	0,49	0,47	0,54
18:02	0,12	0,17	0,15	0,14
18:03	0,00	0,00	0,01	0,00
<i>Ukupno u proizvodu</i>	0,25	0,34	0,32	0,34

Tablica 11. Sastav masnih kiselina u mazivim margarinima s 50 % masti „Zvijezda Margo nova“

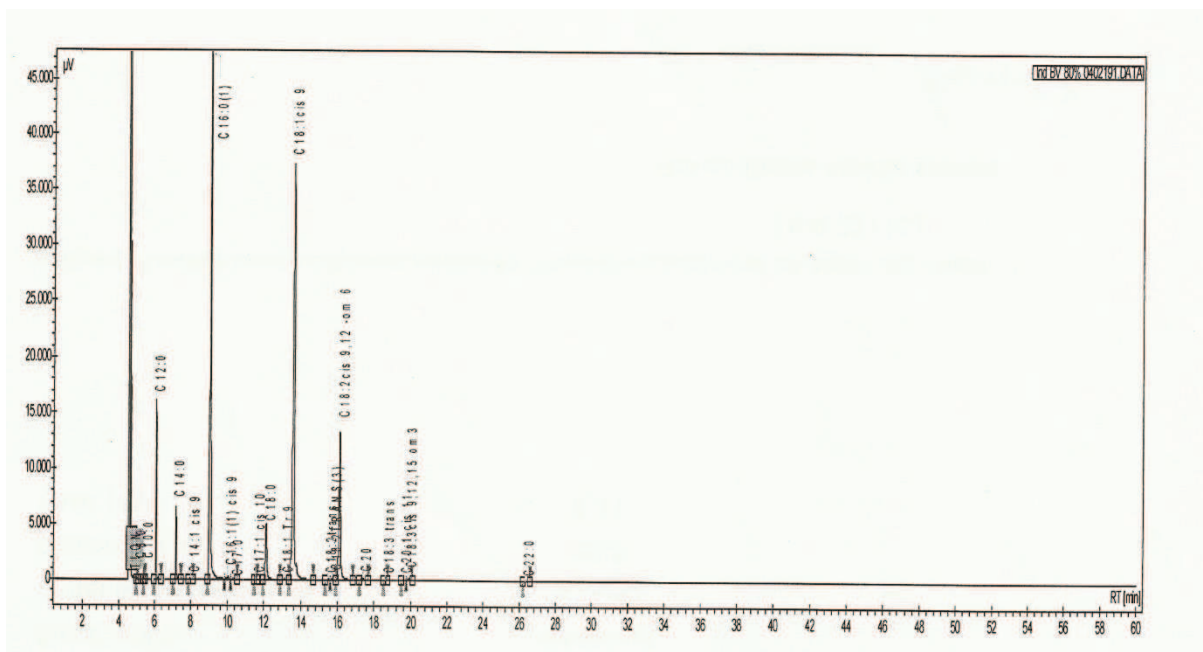
<i>Masne kiseline / Datum</i>	08.01.2019.	01.02.2019.	15.02.2019.	04.03.2019.
8:0	0,83	0,31	0,22	0,42
10:0	0,8	0,33	0,23	0,43
12:0	8,54	4,44	3,15	5,48
14:0	2,8	1,96	1,52	2,26
15:0	0,04	0,03	0,33	0,03
15:1		0,01		
16:0	20,66	19,33	30,55	19,6
16:1	0,16	0,16	0,1	0,1
17:0	0,06	0,06	0,08	0,05
17:1		0,03	0,02	0,02
18:0	3,23	3,55	6,29	3,62
18:1	29,08	31,65	23,35	32,1
18:2	32,76	37,2	32,17	34,69
18:3	0,32	0,11	0,09	0,11
18:4		0,01	0,02	0,01
20:0	0,16	0,26	0,48	0,26
20:1	0,13	0,11	0,12	0,13
20:2				0,01
20:4			0,06	
22:0	0,35	0,35	10,1	0,46
22:5			0,19	
24:0	0,08	0,09	0,32	0,18

Tablica 12. Zadani parametri kvalitete margarina (Dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o.)

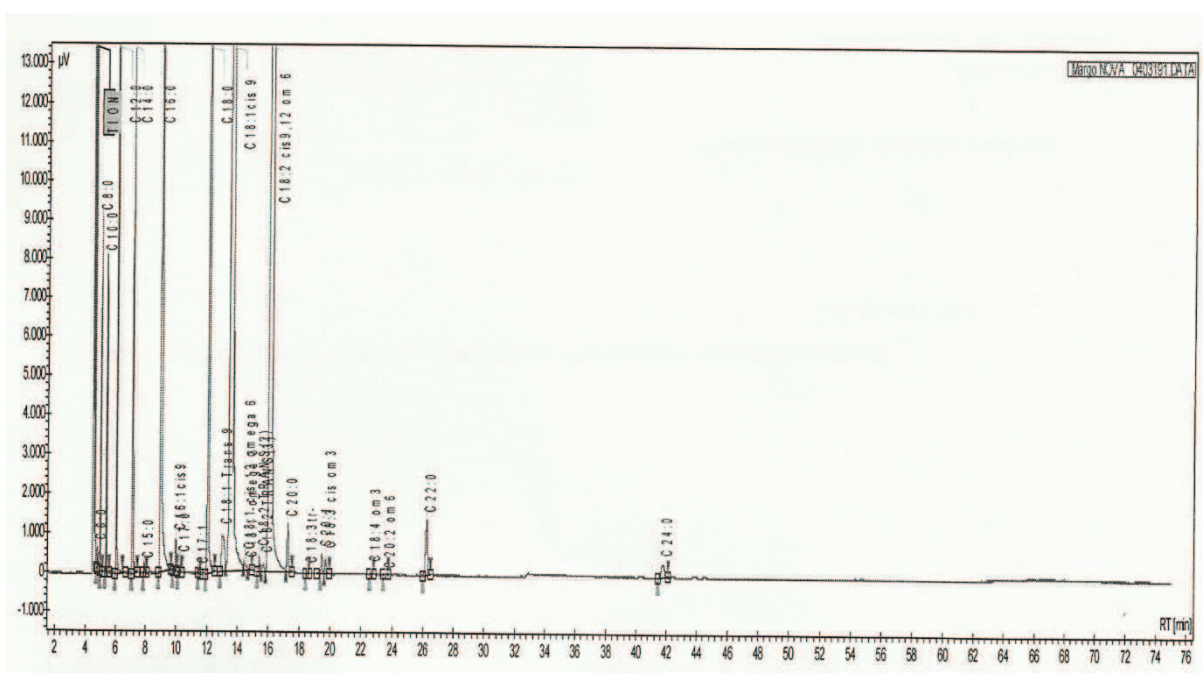
Parametri kvalitete	Tvrđi ili konzumni margarin	Industrijski margarin	Mazivi margarin
Mast (%)	≥ 70	>80	50 – 52
Sol (%)	0,3 – 0,5	0,3 - 0,5	0,4 – 0,6
SMK (%)	≤ 1,5	< 1,5	< 1,5
Pbr (mgO ₂ /kg)	0,5	0,5	< 0,5
Ph	4,5 – 5,0	3,8 – 4,9	4,8 – 5,5
ČTG (%) 20°C	21 – 28	21 – 28	8 – 14
ČTG (%) 25°C	13 – 19	13 -19	4 – 9
ČTG (%) 30°C	9 – 14	9 – 14	1 – 5,5
ČTG (%) 35°C	do 8	0 – 8	0 – 3,5
Trans izomeri ukupno u proizvodu (%)	< 0,5	< 0,5	< 0,5



Slika 2. Kromatogram sastava masnih kiselina u tvrdim ili konzumnim margarinima „Zvijezda stolni“ sa 70 % masti (Izvor: autor)



Slika 3. Kromatogram sastava masnih kiselina u industrijskim margarinima „Zvijezda BV“ s 80 % masti (Izvor: autor)



Slika 4. Kromatogram sastava masnih kiselina u mazivim margarinima „Zvijezda Margonova“ s 50 % masti (Izvor: autor)

5. RASPRAVA

U Tablici 3. prikazani su rezultati kemijskih analiza tvrdog ili konzumnog margarina. Rezultati prikazuju da su dobivene vrijednosti za udio masti, udio soli, slobodne masne kiseline, peroksidni broj, pH vrijednost i čvrste trigliceride sukladni s vrijednostima koji su propisani prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019) i dokumentacijskom sustavu upravljanja Zvijezda plus d.o.o. (Tablica 12.). Odstupanje od zadanih parametara zabilježeno je u nekim danima (17.01., 06.03., 19.03., 20.03., 21.03., 27.03.2019.), te peroksidni broj odstupa od 0,24 do 0,43 mgO₂ / kg u odnosu na zadani dokumentacijski sustav upravljanja Zvijezda plus d.o.o. Veći peroksidni broj je moguć zbog lošije kvalitete sirovina ili zbog duljeg stajanja sirovina u tankovima, stoga je potrebno što prije upotrijebiti taj proizvod, a tijekom proizvodnje miješati sirovine s većim i manjim peroksidnim brojem, tako da gotov proizvod ima što manji peroksidni broj i da odgovara zadanim parametrima dokumentacijskog sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o. i Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019).

U Tablici 4. vidljivi su rezultati udjela *trans* izomera u tvrdom ili konzumnom margarinu. Rezultati prikazuju da su dobivene vrijednosti za *trans* izomere u proizvodu sukladne s vrijednostima koje su dozvoljene prema dokumentaciji sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o (Tablica 12).

U Tablici 5. i Slici 2. vidljivi su rezultati sastava masnih kiselina u tvrdim ili konzumnim margarinima. Prikazani rezultati su sukladni s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). U tvrdim ili konzumnim margarinima dominira zasićena Palmitinska kiselina sa 16:0 C atoma i nezasićene kiseline Oleinska kiselina sa 18:1 C atoma i Linolna kiselina sa 18:2 C atoma. Manje zastupljene zasićene masne kiseline su Kapronska sa 6:0 C atoma, Pentadekanska sa 15:0 C atoma i Lignocerinska kiselina sa 24:0 C atoma, a od nezasićenih je Stearidonska kiselina sa 18:4 C atoma.

U Tablici 6. prikazani su rezultati kemijskih parametara industrijskih margarina. Rezultati prikazuju kako su dobivene vrijednosti za udio masti, udio soli, slobodne masne kiseline, peroksidni broj, pH vrijednost i čvrste trigliceride sukladni s vrijednostima koje su propisane prema zadanoj dokumentaciji sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o. (Tablica 12) i Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). Odstupanje od zadanih parametara zabilježeno je u nekim danima (07.01., 08.01., 24.01., 31.01., 06.03.2019.) godine, te peroksidni broj odstupa od 0,13 do 0,77 mgO₂ / kg u odnosu na zadani dokumentacijski sustav upravljanja Zvijezda plus d.o.o. i Pravilnik o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). Do povišenja peroksidnog broja došlo je zbog lošije kvalitete sirovina ili dužeg stajanja sirovina u tankovima.

Pa je potrebno što prije moguće upotrijebiti proizvod kako ne bi došlo do oksidacije, a u procesu proizvodnje poželjno bi bilo pomiješati sirovine s većim i manjim peroksidnim brojem, tako da gotov proizvod ima zadovoljavajući peroksidni broj prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019) i dokumentacijom sustavu upravljanja Zvijezda plus d.o.o.

U Tablici 7. vidljivi su rezultati udjela *trans* izomera u industrijskom margarinu. Rezultati prikazuju da su vrijednosti *trans* izomera u proizvodu sukladni s vrijednostima koje propisuje zadana dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda d.o.o. (Tablica 12).

U Tablici 8. i Slici 3. prikazani su rezultati sastava masnih kiselina u industrijskom margarinu, koji su sukladni sa Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). U industrijskom margarinu dominiraju zasićene kiseline Palmitinska sa 16:0 C atoma i Laurinska kiselina s 12:0 C atoma, a od nezasićenih masnih kiselina Oleinska sa 18:1 C atoma i Linolna kiselina s 18:2 C atoma. Manje zastupljene zasićene masne kiseline su: Kaprinska sa 10:0 C atoma, Pentadekanska s 15:0 C atoma i Margarinska kiselina s 17:0 C atoma. A od nezasićenih masnih kiselina manje zastupljena je Linoleska sa 18:3 C atoma.

U Tablici 9. prikazani su rezultati kemijskih parametara mazivih margarina. Rezultati prikazuju da su dobivene vrijednosti za udio masti, udio soli, slobodne masne kiseline, peroksidni broj, pH vrijednost i čvrste trigliceride sukladni s vrijednostima koje su propisane Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019) i dokumentaciji sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o. (Tablica 12.).

U Tablici 10. vidljivi su rezultati udjela *trans* izomera u mazivim margarinima. Rezultati prikazuju da udio *trans* izomera u proizvodu odgovara zadanoj dokumentaciji sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o. (Tablica 12.).

U Tablici 11. i Slici 4. prikazani su rezultati sastava masnih kiselina u mazivim margarinima. Rezultati su sukladni sa Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). U mazivim margarinima dominiraju zasićene masne kiseline Palmitinska sa 16: C atoma, Laurinska sa 12: C atoma i Stearinska kiselina sa 18:0 C atoma, od nezasićenih masnih kiselina dominiraju: Oleinska sa 18:1 C atoma i Linolna kiselina sa 18:2 C atoma. Manje zastupljena zasićena kiselina je Pentadekanska kiselina sa 15:0 C atoma, a od nezasićenih masnih kiselina manje zastupljene su: Stearidonska sa 18:4 C atoma i Arahidonska kiselina sa 20:4 C atoma.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu ispitivanja kemijskih parametara i sastava masnih kiselina u različitim Zvijezdinim margarinima, može se zaključiti sljedeće:

- Rezultati prikazuju da u tvrdim ili konzumnim margarinima udio masti, udio soli, slobodne masne kiseline, čvrsti trigliceridi, pH vrijednost, *trans* izomeri i sastav masnih kiselina zadovoljavaju, a peroksidni broj odstupa od 0,24 – 0,43 mgO₂/ kg.
- Kako bi se smanjio peroksidni broj tijekom proizvodnje potrebno je miješati sirovine s većim peroksidnim brojem i sirovine s manjim peroksidnim brojem, kako bi se dobio zadovoljavajući peroksidni broj.
- U tvrdim ili konzumnim margarinima dominiraju Palmitinska kiselina (kao zasićena), te Oleinska i Linolna kiselina (kao nezasićene). Manje zastupljene zasićene kiseline su Kapronska i Pentadekanska kiselina, a nezasićene Stearidonska kiselina.
- Rezultati prikazuju da u industrijskim margarinima udio masti, udio soli, slobodne masne kiseline, čvrsti trigliceridi, pH vrijednost, *trans* izomeri i sastav masnih kiselina zadovoljavaju, a peroksidni broj odstupa od 0,13 – 0,77 mgO₂/kg.
- U industrijskim margarinima dominiraju zasićene Palmitinska i Laurinska kiselina, te nezasićene Oleinska i Linolna kiselina. Manje zastupljene zasićene kiseline su Kaprinska, Pentadekansta i Margarinska kiselina, a od nezasićenih Linolenska kiselina.
- Rezultati prikazuju da u mazivim margarinima udio masti, udio soli, slobodne masne kiseline, peroksidni broj, čvrsti trigliceridi, pH vrijednost, *trans* izomeri i sastav masnih kiselina zadovoljavaju.
- U mazivim margarinima dominiraju zasićene Palmitinska, Laurinska, Stearinska kiselina, a nezasićene Oleinska i Linolna kiselina. Manje zastupljena zasićena kiselina je Pentadekanska, a od nezasićenih Stearidonska i Arahidonska kiselina.

7. LITERATURA

1. Bera, D., Lahiri, D., Nag, A. (2006): Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. *Journal of Food Engineering*, 74, str. 542-545.
2. Broadbent, C.J., Pike, O.A. (2003): Oil stability indeks correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, str. 59–63.
3. Čorbo, S. (2008): *Tehnologija ulja i masti*. Sarajevo: Bemust.
4. Ergović Ravančić, M. (2017) *Tehnologija ulja i masti – priručnik za vježbe*. Požega: Veleučilište u Požegi.
5. Martin-Polvillo, M., Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. (2004.): Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 81, str. 577-583.
6. Merrill, L.I., Pike, O.A., Ogden, L.V. (2008): Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 85, str. 771-776.
7. Narodne novine (2019) *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Zagreb: Narodne novine d.d., 229, str. 2-7.
8. Oštrić-Matijašević, B, Turkulov, J. (1980): *Tehnologija ulja i masti*. Novi sad: Tehnološki fakultet.
9. Rac, M. (1964) *Ulja i masti*. Beograd: Privredni pregled
10. Reuben, C. (1998): *Antioksidansi-cjeloviti vodič*. Zagreb: Izvori.
11. Swern, D. (1972): *Industrijski proizvodi ulja i masti*. Zagreb: Nakladni zavod znanje.
12. Yanishlieva, Nedyalka V., Marinova, Emma M. (2001): Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, str. 752-767.
13. Zvijezda plus d.o.o., Dokumentacija sustava upravljanja Zvijezda plus d.o.o.

Mrežne stranice:

1. Hidroliza – Hrvatska enciklopedija, URL:
<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=25418> (pristup: 05.06.2019.)

POPIS SLIKA, TABLICA I KRATICA

POPIS SLIKA

Slika 1. Određivanje slobodnih masnih kiselina titracijom NaOH

Slika 2. Kromatogram sastav masnih kiselina u tvrdom ili kozumnom margarinu „Zvijezda stolni“ sa 70 % masti

Slika 3. Kromatogram sastava masnih kiselina u industrijskom margarinu „Zvijezda BV“ sa 80 % masti

Slika 4. Kromatogram sastava masnih kiselina u mazivom margarinu „Zvijezda Margo nova“ sa 50 % masti

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sastav masnih kiselina nekih biljnih ulja

Tablica 2. Jodni broj nekih masnih kiselina

Tablica 3. Kemijski parametri u tvrdom ili konzumnom margarinu sa 70 % masti „Zvijezda stolni“

Tablica 4. *Trans* izomeri u tvrdom ili konzumnom margarinu sa 70 % masti „Zvijezda stolni“

Tablica 5. Sastav masnih kiselina u tvrdim ili konzumnim margarinima sa 70 % masti „Zvijezda stolni“

Tablica 6. Kemijski parametri u industrijskom margarinu sa 80 % masti „Zvijezda BV“

Tablica 7. *Trans* izomeri u industrijskim margarinima sa 80 % masti „Zvijezda BV“

Tablica 8. Sastav masnih kiselina u industrijskom margarinu sa 80 % masti „Zvijezda BV“

Tablica 9. Kemijski parametri u mazivom margarinu sa 50 % masti „Zvijezda Margo nova“

Tablica 10. *Trans* izomeri u mazivom margarinu sa 50 % masti „Zvijezda Margo nova“

Tablica 11. Sastav masnih kiselina u mazivim margarinima sa 50 % „Zvijezda Margo nova“

Tablica 12. Osnovni parametri kvalitete margarina

POPIS KRATICA

ČTG – čvrsti trigliceridi

GC – sastav masnih kiselina

Pbr – peroksidni broj

SMK – slobodne masne kiseline

POPIS FORMULA

Udio vode (%)

Udio masti (%)

Udio soli (%)

Peroksidni broj (%)

Slobodne masne kiseline (%)

Kvantitativna analiza (%)

IZJAVA O AUTORSKOM RADU

Ja, **Dorotea Brlek**, pod punom moralnom, matrijalnom, kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog rada pod naslovom **Određivanje kemijskih parametara u različitim margarinima** te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, 09.07.2019.

Dorotea Brlek