

# Jedinične operacije u proizvodnji maslinovog ulja

---

**Marić, Antonija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:607414>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-05**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**JEDINIČNE OPERACIJE U PROIZVODNJI MASLINOVOG  
ULJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONIJA MARIĆ**  
**Mat.br.0011162208**

**Split, prosinac, 2019.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**STRUČNI STUDIJ**  
**ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA**

**JEDINIČNE OPERACIJE U PROIZVODNJI MASLINOVOG**  
**ULJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Mat.br.0011162208**

**ANTONIJA MARIĆ**

**Split, prosinac, 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY  
MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING**

**UNIT OPERATIONS IN OLIVE OIL PRODUCTION**

**BACHELOR THESIS**

**Parent number: 0011162208**

**ANTONIJA MARIĆ**

**Split, December, 2019.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko tehnološki fakultet

Stručni studij, smjer Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada

Mentor: Renato Stipišić, viši predavač

### JEDINIČNE OPERACIJE U PROIZVODNJI MASLINOVOG ULJA

Antonija Marić, 0011162208

#### Sažetak:

Maslinovo ulje odavno je cijenjeno zbog svoje biološke i nutritivne vrijednosti.

Proces proizvodnje maslinovog ulja sastoji se od: čišćenja i pranja plodova masline, mljevenja, miješanja tijesta, odvajanja čvrstog od tekućeg dijela te odjeljivanja uljnog mošta na ulje i vodu. U ovom radu opisane su sve faze procesa proizvodnje maslinovog ulja. Isto tako, dana je i usporedba postupka dobivanja maslinovog ulja upotrebom mlina čekićara kao primjera modernog postupka proizvodnje ulje, te tradicionalnog postupka uz pomoć kamenog mlina.

**Ključne riječi:** maslina, maslinovo ulje, proizvodnja, mlin čekićar, kameni mlin.

**Rad sadrži:** 40 stranica, 15 slika, 4 tablice i 17 literaturnih referenci.

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv.prof.dr.sc. Sandra Svilović - predsjednica
2. Doc.dr.sc. Zvonimir Marijanović - član
3. Renato Stipišić, v.pred. - član - mentor

**Datum obrane:** 19. prosinca 2019.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici kemijsko-tehnološkog fakulteta, Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and technology**

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**The subject**

**Mentor:** Renato Stipišić, senior lecturer

### UNIT OPERATIONS IN OLIVE OIL PRODUCTION

Antonija Marić, 0011162208

#### **Summary:**

The olive oil has been appreciated for a long time for its biological and nutritional value.

The manufacturing process of olive oil consists of cleaning and washing the olive fruits, grinding, mixing the paste, separation of solid from liquid part, and separation of oil must into oil and water. This paper describes all the phases involved into manufacturing process of olive oil. In addition, the production of olive oil accomplished with the help of mill-hammer has been used as an example for modern oil mills, and compared to the traditional approach which uses stone mill.

**Keywords:** olive, olive oil, production, hammer mill, stone mill.

**Thesis contains:** 40 pages, 15 figures, 4 tables, 17 references

**Original in:** Croatian

#### **Defense committee:**

1. Sandra Svilović, PhD associate prof. – chair person
2. Zvonimir Marijanović, assistant prof. – member
3. Renato Stipišić, senior lecturer - supervisor

**Defense date:** 19. December 2019.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology, Split, Ruđera Boškovića 35.

Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod nadzorom Renata Stipišića, v. pred.  
u vremenskom razdoblju od listopada do prosinca 2019. godine.



*Zahvaljujem se Renatu Stipišiću, v. pred. na razumijevanju, savjetima i stručnoj pomoći tijekom pisanja završnog rada.*

*Hvala mojim roditeljima, braći i momku na strpljenju i velikoj podršci tijekom studiranja.*

## **ZADATAK**

1. Opisati proces dobivanja maslinovog ulja s naglaskom na tehnološke operacije koje se pri tom koriste.
2. Usporediti postupke usitnjavanja plodova maslina kamenim mlinom i mlinom čekićarem.

## SAŽETAK

Maslinovo ulje odavno je cijenjeno zbog svoje biološke i nutritivne vrijednosti.

Proces proizvodnje maslinovog ulja sastoji se od: čišćenja i pranja plodova masline, mljevenja, miješanja tijesta, odvajanja čvrstog od kapljevito dijela te odjeljivanja uljnog mošta na ulje i vodu. U ovom radu opisane su sve faze procesa proizvodnje maslinovog ulja. Isto tako, dana je i usporedba postupka dobivanja maslinovog ulja upotrebom mlina čekićara kao primjera modernog postupka proizvodnje ulje, te tradicionalnog postupka uz pomoć kamenog mlina.

**Ključne riječi:** maslina, maslinovo ulje, mlin čekićar, kameni mlin.

## **SUMMARY**

The olive oil has been appreciated for a long time for its biological and nutritional value.

The manufacturing process of olive oil consists of cleaning and washing the olive fruits, grinding, mixing the paste, separation of solid from liquid part, and separation of oil must into oil and water. This paper describes all the phases involved into manufacturing process of olive oil. In addition, the production of olive oil accomplished with the help of mill-hammer has been used as an example for modern oil mills, and compared to the traditional approach which uses stone mill.

**Keywords:** olive, olive oil, hammer mill, stone mill.

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.2. Maslina .....	2
2.3. Građa i sastav ploda masline .....	3
2.4. Sorte maslina .....	5
3. MASLINOVO ULJE .....	9
3.1. Djevičanska maslinova ulja .....	9
3.2. Rafinirano maslinovo ulje .....	9
3.3. Maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranih i djevičanskih maslinovih ulja .....	9
3.4. Sirovo ulje komine maslina .....	10
3.5. Rafinirano ulje komine maslina .....	10
3.6. Ulje komine maslina .....	10
4. KEMIJSKI SASTAV .....	10
4.1. Osapunjivi sastojci maslinova ulja (trigliceridi) .....	11
4.2. Neosapunjivi sastojci maslinova ulja .....	12
4.3. Kvaliteta maslinovog ulja .....	18
5. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE .....	19
5.1. Berba maslina .....	23
5.2. Transport maslina .....	25
5.3. Priprema maslina za mljevenje .....	26
5.4. Mljevenje maslina .....	27
5.5. Miješanje .....	27
5.6. Odvajanje ulja iz maslinovog tijesta .....	28
5.7. Filtracija i bistrenje .....	29
5.8. Skladištenje ulja .....	30
6. USPOREDBA KAMENOG MLINA I MLINA ČEKIĆARA .....	32

<b>6.1. Kameni mlin .....</b>	<b>32</b>
<b>6.2. Mlin čekičar .....</b>	<b>34</b>
<b>6.3. Glavni učinci načina prerade na ulje .....</b>	<b>37</b>
<b>7. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>38</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>39</b>
<b>9. IZVOR SLIKA .....</b>	<b>40</b>

## **1. UVOD**

Prerada ploda masline u ulje predstavlja jedan od završnih koraka dugog procesa proizvodnje, a koji započinje sadnjom mladih maslina. Proces prerade maslina u ulje poznat je od davnih vremena. Od manufakturne do suvremene proizvodnje svi postupci izdvajanja uja od ostalih dijelova ploda jedinstveni su u primjeni mehaničke sile.

Postupak prerade maslina odvija se u nekoliko faza: čišćenje i pranje plodova, mljevenje, miješanje tijesta, odvajanje čvrstog od kapljevito dijela, te odvajanja uljne smjese na ulje i vodu. Konačan cilj tog postupka je dobivanje ulja iz ploda masline bez izazivanja promjena kemijskog sastava značajnih za kvalitetu ulja i njegovu biološku i nutritivnu vrijednost. (1)

## 2. OPĆI DIO

### 2.2. Maslina

Maslina, *Olea europea L.* (slika 1.) biljna je vrsta mediteranskog podneblja. Zastupljena je s dvije podvrste: divlja maslina, *Olea europea oleaster*, te pitoma-kultivirana maslina, *Olea europea sativa*.(2)

Divlja maslina je samonikla i rasprostranjena po cijelom Mediteranu u sastavu makije. Ima vrlo sitne plodove i daje mali prirod. Bila je korisna kao podloga i oprašivač pitome masline. Ulje od divlje masline često se preporučavalo u medicinske svrhe. Pitoma maslina ima mnogo sorti, koje se razlikuju po obliku i veličini stabla, obliku, veličini i boji listova, rodnosti, otpornosti na bolesti, štetnike i klimatske uvjete, te obliku, veličini i sastavu ploda.(2)

Maslina se odlikuje zelenim lišćem jajolikog, kopljastog oblika, čija je donja strana bjelkaste boje, cvjetovi su mali, bijelo-zelenkaste boje i nalazimo ih sakupljene u grozd u velikoj količini za vrijeme cvjetanja. Samo jedan mali postotak cvijeta pretvori se u plod zbog obilnog ranog opadanja.(2)

Za neka stabla se zna da su doživjela i daleko veću starost, a neka od njih rastu i na našoj obali. Danas se širom svijeta uzgaja više od 500 milijuna stabala maslina. Preko 80% danas postojećih stabala raste na Mediteranu, najviše u Španjolskoj (42%), zatim Italiji (24%) i Grčkoj (12%). U manjoj mjeri maslina se uzgaja u nekim zemljama Bliskog Istoka, Sjeverne Afrike (Tunis i Maroko) i Južne Amerike, a u zadnje vrijeme i na jugozapadu SAD-a (Kalifornija, Arizona).(2)

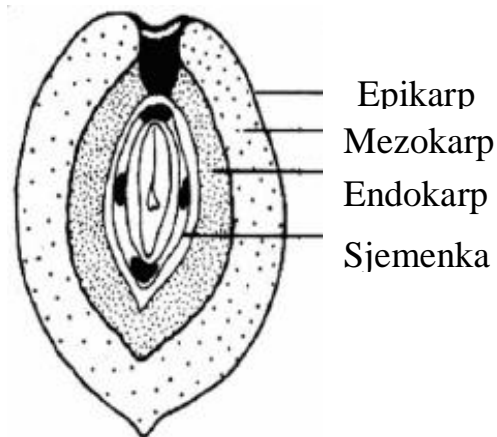




**Slika 1.** Maslina (1)

### **2.3. Građa i sastav ploda masline**

Plod masline (slika 2.) ima perikarp sastavljen od tri dijela: kožice (epikarp: 1,5 - 3,5% mase ploda), pulpe (mezokarp: 70 - 81% mase ploda) i koštice (endokarp 11 - 24,5% mase ploda). Mezokarp je građen od stanica bogatih uljem koje čine najveći i tehnološki najvažniji dio ploda. Količina ulja u plodu uvjetovana je sortnim osobinama kao i vanjskim čimbenicima uzgoja. Plodovi divljih maslina u odnosu na kultivirane sorte, značajno su manji i imaju značajno drugačiji odnos pojedinih dijelova ploda. Plod divljih maslina ima relativno velik endokarp zbog čega je smanjen udio mezokarpa što za posljedicu ima manji sadržaj ulja.(3)



**Slika 2.** Presjek ploda masline (2)

**Kožica (epikarp)** je najtanji zaštitni sloj ploda masline, odnosno vanjska ovojnica ploda prekrivena masno-voštanom prevlakom. Zauzima 1,3-3,5 % ukupnog dijela ploda. Sastoji se od ugljikohidrata te polimera, voskova i kutina koji je zapravo složena mješavina derivata masnih kiselina i štiti plod od gubitka vlage. Kod nedostatka vode ili za vrijeme suše kod plodova dolazi do povećanja debljine kože, povećava se udio slojeva voskova koji onda stvaraju zaštitni sloj na samom plodu i štite ga od gubitka vlage. Kožica štiti plod masline od štetnika i raznih bolesti. (4)

**Pulpa (mezokarp)** sastoji se od velikog broja nepravilnih stanica i vlaknastog materijala kao što su celuloza i lignin. Te stanice tijekom sazrijevanja mijenjaju veličinu, oblik i funkciju. Meso ploda čini 70-81% mase ploda. Pulpa masline sadrži vodu, ulje, ugljikohidrate, minerale, vitamine, pigmente, vlakna i proteine. (4)

**Koštica (endokarp)** je drvenasta ljuska koja okružuje i štiti jezgru. Koštica čini 11-24,5% mase ploda (udio ulja u jezgri je od 20-30% i različitog je kemijskog sastava u odnosu na ulje iz pulpe). Tkivo koštice je svjetlije boje i građeno je od manjih stanica nego u pulpi. Početna boja koštice ploda masline je žućkaste boje od boje kože, a mijenja se do smeđe uslijed oksidacije na zraku. Koštice su različitih oblika i veličina te imaju karakterističnu površinu prema kojoj se mogu jasno identificirati sorte. (4)

**Tablica 1.** Sastav ploda masline i pojedinih dijelova masline (4)

<b>SASTOJCI</b>	<b>PLOD MASLINE (%)</b>	<b>MESO PLODA (%)</b>	<b>KOŠTICA (%)</b>	<b>SJEMENKA (%)</b>
<b>Voda</b>	45-55	50-60	10	30
<b>Ulje</b>	13-28	15-30	0,7	27
<b>Dušični spojevi</b>	1,5-2	2-4	3,3	10
<b>Nedušični spojevi</b>	18-24	3-7		
<b>Celuloza</b>	5-8	3-6	79	29
<b>Pepeo</b>	1-2	1-2	4	1,5

Veličina ploda uvjetovana je genetskim i okolišnim čimbenicima. Mase zrelih plodova mogu se kretati od 2 do 12 g, iako ima i onih koji dosežu i 20 g. Tijekom stoljeća selekcionirane su mnoge sorte maslina, koje se razlikuju po veličini, boji, kemijskom sastavu, te po vremenu dozrijevanja plodova.

## **2.4. Sorte maslina**

Osnovna podjela sorti maslina polazi od njihove namjene, pa se svrstavaju u uljne i stolne sorte. Uljne sorte u svojim plodovima imaju veći sadržaj ulja nego stolne i uglavnom su sitnijeg ploda. Stolne sorte krupnijeg su ploda, s povoljnijim odnosom mesa i koštice, te manjim sadržajem ulja.(5)

### **STOLNE SORTE**

Sorta *oblica* čini glavninu (oko 60 %) hrvatskog asortimana i pretežno je zastupljena u dalmatinskim područjima, gdje čini 90 % asortimana. Oblica kao sorta ima dvojaku ulogu. U pogledu kvalitete, to je naša najbolja sorta. Stablo je visoko i kuglastog oblika. List je zelenosmeđe boje, šiljast, a plodovi jajasta oblika, mase 2.5 -10 grama.(6)

Dobro podnosi sušu pa se uspješno uzgaja na plitkim tlima. Pored suše oblica je otporna i na niske temperature, te rak masline, a srednje je otporna na paunovo oko i druge

bolesti masline. Veliki nedostatak ove sorte je alternativna rodnost. Razlozi alternativne rodnosti su višestruki. Najvažniji razlog je što oblica ima više od 40% funkcionalno muških cvjetova u cvatu, a mogućnost samooplodnje je veoma niska.(4)



**Slika 3.** Oblica (3)

*Dužica* razvija srednje bujna stabla, srednje visokog debla i kuglaste krošnje. Kut grananja je dosta oštar. Razvija veliki broj dugih izbojaka koji se lako savijaju prema tlu te ima pendulasti izgled. Ima srednje veliki broj listova koji su blijedo-zelene boje, dugi i kopljastog izgleda. Listovi se ponekad uzdužno savijaju prema licu lista. Prema međunarodnoj klasifikaciji list dužice svrstan je u kategoriju velikih listova.

Ovo je djelomično samooplodna sorta masline. Plod je duguljast blago uvijen prema vrhu. Oblikom, plod podsjeća na plod šljive. Plod ima zelenkastu boju u početku zrenja koja postupno prelazi u crvenkasto-ljubičastu da bi u fazi pune zrelosti bila crvenovinske boje. Prosječna masa ploda je oko 9 grama radi čega se plodovi mogu konzervirati. Sadržaj ulja u plodu je mali, a ulje je slabije kvalitete.(6)



**Slika 4.** Dužica (4)

#### ULJNE SORTE

*Levatinka* je domaća sorta i najviše raširena na području srednje i južne Dalmacije. Razvija okruglastu i bujnu krošnju, a za uzgoj traži zaštićene položaje s dubokim i plodnim tlom.(4)



**Slika 5.** Levatinka (5)

Osjetljiva je prema suši i niskim temperaturama. Rađa redovno i daje prinose po stablu veće od bilo koje domaće sorte. Ovo je veoma vrijedna sorta sa srednje krupnim

plodovima mase oko 4 grama i randmanom ulja oko 19 %. Njena karakteristika su krupni tamno-zeleni listovi, te grozdovi s više plodova.(4)

*Lastovka* je domaća sorta proširena u južnoj i dijelu srednje Dalmacije. Piramidalnog je rasta, a kut razgranjenja krošnje je mali, spada u sorte osjetljive na studen. Plod je nešto sitniji, mase oko 3 grama, s randmanom ulja do 23%. Odlikuje se specifičnom bojom i okusom. Nedostatak ove sorte je osjetljivost na rak masline i niske temperature.(4)

Zbog osjetljivosti na studen, zahtijeva zaštićene položaje. Rodnost je redovita zahvaljujući boljoj samooplodnji, a dobar je oprašivač sorte oblica.(6)



**Slika 6.** Lastovka (6)

### **3. MASLINOVO ULJE**

#### **3.1. Djevičanska maslinova ulja**

**Ekstra djevičansko maslinovo ulje** je ulje dobiveno izravno iz ploda masline isključivo mehaničkim postupcima, koje sadržinajviše 0,8 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja i čija svojstva odgovaraju onima navedenim u tablici 25. b)

**Djevičansko maslinovo ulje** je ulje dobiveno izravno iz ploda masline isključivo mehaničkim postupcima, koje sadrži najviše 2 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja i čija svojstva odgovaraju onima navedenim u tablici 25. c) Maslinovo ulje lampante je djevičansko maslinovo ulje neprihvatljivih senzorskih svojstava, koje sadrži više od 2 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja

#### **3.2. Rafinirano maslinovo ulje**

Rafinirano maslinovo ulje je ulje dobiveno rafinacijom djevičanskog maslinovog ulja, koje ne sadrži više od 0,3 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja

#### **3.3. Maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranih i djevičanskih maslinovih ulja**

Maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranih maslinovih ulja i djevičanskih maslinovih ulja je ulje dobiveno miješanjem rafiniranog maslinovog ulja i djevičanskih maslinovih ulja osim maslinovog ulja lampante, koji ne sadrži više od 1 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja



### **3.4. Sirovo ulje komine maslina**

Sirovo ulje komine maslina je ulje dobiveno preradom komine maslina mehaničkim postupcima i/ili ekstrakcijom komine maslina organskim otapalima, bez rafinacije i reesterifikacije te bez miješanja s uljima druge vrste

### **3.5. Rafinirano ulje komine maslina**

Rafinirano ulje komine maslina je ulje dobiveno rafinacijom sirovog ulja komine maslina, koji ne sadrži više od 0,3 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja

### **3.6. Ulje komine maslina**

Ulje komine maslina je ulje dobiveno miješanjem rafiniranog ulja komine maslina i djevičanskih maslinovih ulja osim maslinovog ulja lampante, koje ne sadrži više od 1 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja

## **4. KEMIJSKI SASTAV**

Na kemijski sastav maslinovog ulja utječe široki spektar faktora: okolina, klima, tlo i nadmorska visina, sorta maslina, uzgojne tehnike, stupanj zrelosti ploda i način berbe, skladištenje maslina i obrada plodova.

Maslinovo ulje je prirodna masnoća koja se poput svih prehrambenih masnoća (lipida) sastoji u najvećoj mjeri od triglicerida, te u manjoj mjeri od fosfolipida, glikolipida i sterola.(8)

Trigliceridi su glavna kemijska komponenta maslinovog ulja (čak više od 98%), a ostatak čine ugljikovodici, alkoholi, steroli, voskovi i drugi sastojci. U vodenom dijelu citoplazme sadržani su šećeri (glukoza i fruktoza, a u manjem dijelu saharoza i manitol), organske kiseline, enzimi, fenoli i druge u vodi topljive tvari. Od organskih kiselina u plodu masline najzastupljenije su limunska, jabučna i oksalna kiselina koje pulpi osiguravaju pH vrijednosti u rasponu 4,5 – 5.(4)



#### 4.1. Osapunjivi sastojci maslinova ulja (trigliceridi)

Trigliceridi su jednostavni lipidi, koji na sobnoj temperaturi mogu biti u čvrstom, polučvrstom ili kapljevitom stanju, sastavljene od jedne molekule glicerola i tri molekule masnih kiselina. Same masne kiseline se dijele na zasićene, mononezasićene i polinezasićene masne kiseline. Zasićene kiseline su karakteristika masnoća životnjskog porijekla poput (maslaca, svinjske masti), dok su mono i poli nezasićene kiseline glavna odlika masnoća biljnog porijekla (kako sjemenskog tako i maslinovog ulja).

Najzastupljenije masne kiseline u maslinovom ulju u obliku triglicerida su:

Oleinska 55-83% (nezasićena)

Palmitinska 7,5-20% (zasićena)

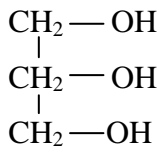
Stearinska 0,5-5% (zasićena)

Linolna 3,5-21% (nezasićena)

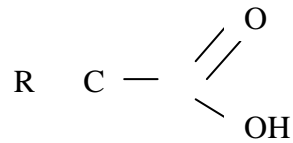
Linolenska 0,9-3% (nezasićena)

Poput svih lipida i maslinovo ulje se sastoji u najvećem dijelu od gliceridnih (osapunjivih) sastojaka, tj. triglicerida, diglicerida i monoglicerida dok se preostalih 2% odnosi na negliceridne (neosapunjive) sastojke.(8)

Gliceridi su esteri masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola. Ako je od tri hidroksilne skupine glicerola esterificirana samo jedna nastaju monogliceridi. Ako se esterski vežu dvije masne kiseline nastaju digliceridi, a ako su sve tri –OH skupine esterificirane masnim kiselinama nastaju trigliceridi. U prirodnim uljima i mastima zastupljene su različite masne kiseline, koje u pravilu čine mješovite trigliceride. Iako postoji mogućnost izgradnje i jednostavih triglicerida, oni se rijetko nalaze u prirodnim uljima i mastima tako da se njihovo formiranje može smatrati iznimkom. Naziv pojedinog glicerida ovisi o vrsti masnih kiselina i njenom položaju u molekuli. Kod naziva se najprije navodi masna kiselina koja se nalazi na položaju 2 molekule glicerola, a zatim one na položaju 1 i 3. Razmještaj masnih kiselina u prirodnim uljima nije slučajan.(4,9)



i



GLICEROL

MASNA KISELINA

Masne kiseline predstavljaju i reaktivni dio molecule glicerida. Stoga je poznavanje njihove građe i kemijsko-fizikalnih svojstava vrlo bitno, jer o tome ovise i svojstva glicerida odnosno ulja. Molekule masne kiseline građene su od lanca uljikovodika na kraju kojeg se nalazi karboksilna (-COOH) funkcionalna skupina. Dakle, masne kiseline se sastoje od ugljikovodičnog lanca i karboksilne skupine. (4)

#### 4.2. Neosapunjivi sastojci maslinova ulja

Upravo su ovi posljednji, negliceridni sastojci vrlo bitni sa nutritivnog gledišta jer sadrže antioksidanse koji imaju bitnu ulogu u prevenciji kardiovaskularnih, tumorskih i drugih oboljenja. Tvari koje su sadržane u negliceridnoj komponenti maslinovog ulja su odlučujući pri utvrđivanju čistoće i eventualnih prevara u trgovini maslinovim uljem, jer su upravo one te koje karakteriziraju maslinovo ulje i razlikuju ga od ostalih biljnih ulja. Naime, u navedenih 2% negliceridnih sastojaka nailazimo na tvari koje ulju daju mirise, arome, okuse (gorko, slatko, pikantno) te na snažne antioksidanse, prirodne konzervanse i tijelu korisne nutritivne sastojke. (8)

**Ugljikovodici:** U prosjeku ugljikovodici sudjeluju s oko 50-60% u ukupnom sadržaju neosapunjivog dijela. Zastupljeni su u količini između 150 I 180 mg/100g. Više od 90% ugljikovodika u maslinovom ulju čini skvalen. Udjel skvalena u maslinovom ulju kreće se od 200-1200 mg/kg ulja, što ovisi o sorti masline i o načinu ekstrakcije ulja iz ploda, a opada tijekom skladištenja te osobito tijekom rafinacije. Skvalen u maslinovom ulju ima blago antioksidacijsko djelovanje, te djeluje kao "hvatač" slobodnih radikala. Od policikličkih aromatskih ugljikovodika u maslinovom ulju najzastupljeniji su: fenantren,

1,2-benzantracen, krizen i perilen. Udio ugljikovodika viši je u nezrelim nego u zrelim plodovima. (10)

**Negliceridni esteri:** Alifatski alkoholi, sterol i triterpenski alkoholi prisutni su u prirodnom maslinovom ulju slobodni ili esterificirani. Esteri alifatskih n-alkohola, sterol i triterpenskih alkohola s masnim kiselinama utvrđeni su u negliceridnom dijelu ulja. Utvrđene su i male, ali značajne količine metilnih i etilnih estera, koji su također sastojci arome maslinova ulja. (4)

**Tokoferoli:** Redoviti su sastojci u negliceridnom dijelu maslinova ulja, a zajedničkim imenom nazivaju se vitamin E. Istraživanja vitamin maslinova ulja uglavnom su usrdotočena na vitamin E. Osam je prirodnih spojeva koji imaju aktivnost vitamin E, a nazivaju se  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -tokotrienoli. Tokoferoli pokazuju različito antioksidacijsko djelovanje, djeluju kao inaktivatori slobodnih radikala i hvatači slobodnih radikala. Sprečavaju autooksidaciju ulja, odnosno vezanje kisika iz zraka na nezasićene veze u lancu masne kiseline. Od tokoferola u maslinovom ulju najzastupljeniji je  $\alpha$ -tokoferol (88,5%), koji ima i najjače biološko djelovanje. Najbolje antioksidacijsko djelovanje ima  $\delta$ -tokoferol, a zatim  $\gamma$ -tokoferol, te  $\alpha$ -tokoferol.  $\alpha$ -Tokoferol ima najjače vitaminsko djelovanje. Vitamina E u maslinovom ulju ima vrlo malo svega 125-200 mg/kg. Najvažniji učinak vitamin E je njegovo antisterilitetno djelovanje, te zaštita  $\beta$ -karotena od oksidacije za vrijeme njene enzimske razgradnje u vitamin A (Tablica 2)(4)

**Alifatski alkoholi:** alifatski alkoholi prisutni su u prirodnom maslinovom ulju kao slobodni ili esterificirani. Ukupan sadržaj alifatskih alkohola u maslinovom ulju kreće se od 10 do 20 mg/100g ulja. U tijeku dozrijevanja plodova, količina alifatskih alkohola smanjuje se sve do razdoblja kada je u plodu najveći sadržaj ulja, a nakon toga se povećava. Sorta kao čimbenik ne utječe značajnije na promjene sastava alifatskih alkohola, dok su bitne promjene ustanovljene u slučaju dužeg skladištenja maslina prije prerade. (4)

**Terpenski alkoholi:** Ovi alkoholi čine 20 do 40 % neosapunjivog dijela maslinova ulja. Dva najvažnija dihidroksitriterpena su eritridol i uvaol. Prvenstveno se nalaze u kožici ploda, a u manjim količinama i u ostalim dijelovima ploda. Udio eritrodiola i uvaola kod djevičanskih maslinovih ulja, uključujući i kategoriju lampante, znatno je niži (najviše 4,5%) u odnosu na ulja koja se dobivaju ekstrakcijom otapalima iz komine masline

(najmanje 12%). Tako značajna odstupanja njihova sadržaja koriste se za razlikovanje ulja dobivenih mehaničkim postupcima iz ploda masline, od ulja što su dobivena ekstrakcijom organskim otapalima iz komine masline. Udio eritrodiole u uljima povećava se kako opada kvaliteta ulja, odnosno kako se povećava udio slobodnih masnih kiselina. (10)

**Triterpenski alkoholi:** Triterpenski alkoholi prisutni su u maslinovom ulju kao slobodni ili u obliku estera. Ukupan sadržaj triterpenskih alkohola u neosapunjivom dijelu prirodnih maslinovih ulja kreće se između 100-300 mg/100g ulja.

Ovi spojevi praktično nisu prisutni u prvim fazama razvoja ploda. Njihovo je nastajanje povezano s biosintezom ulja u plodu, pa se i ukupna količina ovih spojeva povećava do stupnja najvećeg sadržaja ulja u plodu masline. Znatnije razlike sastava ove skupine spojeva izražene su kod različitih sorti maslina, dok se kod dužeg čuvanja plodova ne očituju promjene.(9)

**Voskovi:** Vrlo ih je malo u ekstra djevičanskom maslinovom ulju, dok ulja maslinove komine sadrže više voskova. Zbog toga određivanje voskova može se koristiti kao metoda dokazivanja patvorenja djevičanskog maslinovog ulja s uljima dobivena otapalima. Voskovi su esteri viših masnih kiselina i viših alifatskih alkohola pa njihove molekule sadrže velik broj ugljikovih atoma.(8)

**Fosfolipidi:** Udio fosfolipida u maslinovom ulju nije velik i iznosi 40-135 mg/kg, a najzastupljeniji su fosfatidilkolin (PC), fosfatidiletalamin (PE), fosfatidilinozitol (PI) i fosfatidilserin (PS). Uobičajeni naziv za fosfatidilkolin je lecitin. Tijekom istraživanja dokazana su antioksidacijska djelovanja fosfolipida.(10) Fosfolipidi su u biljnom svijetu prisutni slobodni ili vezani u drugim spojevima, prvenstveno proteinima. Maslinovo ulje sadrži male količine fosfolipida, što ovisi o biološkim i tehnološkim čimbenicima, a osobito starosti ulja.(4)

**Steroli:** Steroli su spojevi koji su u neosapunjivoj komponenti prisutni od 0.1 do 0.25 % te imaju vrlo važnu ulogu jer utječu na smanjenje apsorpcije kolesterola. Također su bitni pri utvrđivanju kvalitete ili patvorenja ekstra djevičanskih maslinovih ulja. Količina sterola se smanjuje tijekom oksidacije za vrijeme čuvanja ulja.(8) Steroli količinski predstavljaju značajnu skupinu spojeva u neosapunjivom dijelu. Njihove količine u maslinovom ulju kreću se od 0,10 do 0,25%. U visokom postotku među

sterolima zastupljen je sitosterol, kojemu se pripisuje značajna biološka uloga ograničavanja crijevnog upijanja viška kolesterola. Može ga biti najviše 0,5% od ukupne količine sterola. Promjene u sastavu sterolnih sastojaka mogu nastati tijekom dužeg razdoblja skladištenja maslina. Vrijednosti dopuštene za ukupne sterole u svim kategorijama djevičanskih i rafiniranih maslinovih ulja jesu  $\geq 1000$  mg/kg, dok su za sirovo ulje komine maslina  $\geq 2500$  mg/kg, rafinirano ulje komine maslina  $\geq 1800$  mg/kg te ulje komine maslina  $\geq 1600$  mg/kg.(9,10)

**Pigmenti:** Pigmenti su tvari koje daju boju tkivima biljaka. Maslinovo ulje je zeleno-žute do zlatnožute boje, što ovisi o sorti i stupnju zrelosti ploda. Dvije su osnovne skupine pigmenata prisutne u maslinovo ulju. To su klorofil i karotenoidi. Klorofil (klorofil a i b, te feofitin a i b ) su odgovorni za zelenu boju ulja, a utječu i na autooksidacijske i fotooksidacijske procese u ulju. Najzastupljeniji među klorofilnim pigmentima je feofitin, njegov udio može biti i do 80%, a u ulju iz crnih maslina gotovo 100%. Najzastupljeniji karotenoidi djevičanskog maslinovog ulja jesu  $\beta$ -karoten te lutein, violaksantin i neolaksantin. Karotenoidi su vrlo rašireni u prirodi, redoviti su sastojci biljnih ulja, dok klorofili dolaze samo u nekim uljima (maslinovo, sojino, ulje od sjemenki grožđa i dr). Ukupan sadržaj karotenoida u maslinovom ulju ovisi o brojnim biološkim i tehnološkim čimbenicima tijekom zrenja ploda, izlučivanja i čuvanja ulja. Stoga su ulja dobivena od maslina ubranih na početku sezone prerade bogatija ovim sastojcima, nego ulja od zrelih i prezrelih plodova. Karoteni imaju prvovitaminsko djelovanje, pošto se u organizmu, utjecajem odgovarajućih enzima, pretvaraju u vitamin A. Količina klorofila u ulju prvenstveno ovisi o stupnju zrelosti ploda, načinu prerade i čuvanja ulja. Ulje dobiveno od zelenih plodova masline sadrži više klorofila.(9,10)

**Vitamini:** Liposolubilni vitamini, odnosno vitamini topljivi u uljima i u mastima, su vitamini A, D, E i K. Ovi vitamini čine značajnu skupinu negliceridnih sastojaka.

Vitamin A dolazi samo u životinjskim mastima. U biljnim uljima nalaze se karotenoidi koji su provitamini vitamina A. Uz prisutnost tokoferola vitamin A može smanjiti posljedice foto-oksidacije u biljnim uljima, u ljudskom organizmu štiti stanice od oksidacijskog djelovanja slobodnih radikala, jača imunološki sustav, važan je za rast i razvoj stanice, potreban je za stvaranje vidnog purpura (pigmenta neophodnog za vid).

Vitamin D u ovu skupinu spada veći broj spojeva kao D2, D3, D4 i drugi, koji su po biološkom djelovanju vrlo slični. Reguliraju apsorpciju kalcija u organizmu. Uslijed

nedostatka vitamina D dolazi do pomanjkanja minerala Ca i P, koji su neophodni za kalcifikaciju kostiju. Posljedica su teške bolesti kao rahitis kod djece i osteomalacija kod odraslih osoba.(4)

Vitamin K poznat je kao koagulacijski vitamin. Tri su različita spoja koja predstavljaju vitamin K:K1 koji je otkriven u zelenim biljkama, K2 proizvode bakterije crijevne mikroflore i K3 koji se ne pojavljuje u prirodi. Udjel vitamina K u maslinovom ulju iznosi 12,7-18,9  $\mu\text{g}/100\text{g}$  maslinovog ulja. Kod velikih konzumacija vitamina K može doći do neželjenih posljedica kao što su hemolitička anemija, povišenje bilirubina i žutice.(10)

Važnost fenolnih sastojaka, pa time i polifenola, je u tome što su oni prirodni antioksidansi koji zaštićuju ulje od autooksidacijskih promjena, te utječu na organoleptička svojstva ulja. Glavni fenolni sastojak ploda masline je oleuropein koji utječe na jačinu gorkosti ploda masline i samoga ulja. Taj spoj blagotvorno djeluje na krvožilni sustav te ima čitav niz pozitivnih utjecaja na organizam, između ostalog antibakterijsko i spazmolitičko djelovanje. Tijekom zrenja ploda količina ovog sastojka se smanjuje.

Među fenolnim spojevima nalazi se i oleokantal, prirodni sastojak ekstra djevičanskog maslinova ulja. Osim što blagotvornog utjecaja na ljudsko zdravlje, i oleokantal daje gorkast okus ulju. To je organski spoj koji ima prirodna protuupalna svojstva i profil koji se u velikoj mjeri podudara s nesteroidnim protuupalnim lijekovima, npr. ibuprofenom.(8)

**Fenolni spojevi:** Fenolni spojevi su biljnog podrijetla i nalazimo ih u različitom voću i povrću. U djevičanskim maslinovim uljima i plodovima masline utvrđeno je više desetaka fenolnih spojeva koji se mogu svrstati u nekoliko skupina: fenolne kiseline, fenolni alkoholi, sekoiridoidi, lignani i flavonoidi. U ovojnici ploda ima najviše flavonoida, u pulpi prevladavaju sekoiridoidi. Potpuno razvijen ali još uvijek zelen plod sadržava 20-30 g/kg fenola. Kako maslina dozrijeva i crni, udio fenolnih tvari se smanjuje, te sadržava samo 5-10 g/kg. Smatra se da je pripadna biološka uloga fenola u maslini zaštita od mikroorganizama prilikom oštećenja ploda i da odbija nametnike i biljojede. Nakon prerade ploda u ulju se otopi samo 0,5-1% fenolnih tvari. Njihov udio kreće se od 40-900 mg/kg, što ovisi o sorti masline, klimatskim uvjetima, tlu, stupnju zrelosti ubranih plodova, načinu prerade i uvjetima skladištenja ulja. Fenoln tvari su jedna od najvažnijih sastojaka maslinova ulja, koje uvelike utječu na njegovu kvalitetu, kako na organoleptička svojstva tako i na kemijsku i prehrambenu vrijednost. Fenolni spojevi su prirodni

antioksidansi koji zaštićuju ulje od autooksidacijskih promjena, te time pridonose stabilnosti ulja u smislu očuvanja njegove kvalitete i trajnosti.

Svojtven i glavni fenolni spoj ploda masline je složeni glukozid oleuropein. Od njegove nazočnosti ovisi jačina gorkosti ploda i ulja. Tijekom zrenja ploda njegova se količina smanjuje. Složeni fenolni sastojci mesa ploda također su i antocijani i flavonoidi. Antocijani u razdoblju pigmentacije daju plodu svojstvenu boju (crvenu, ljubičastu, ili ljubičasto crnu).

Fenoli blagotvorno djeluju i na ljudsko zdravlje. Djeluju kao antioksidansi, antitrombotici, štite kožu od opasnih svjetlosnih zraka. Neki sastojci čak imaju širok antimikrobni učinak, sprječavaju rast različitih bakterija, virusa i gljivica.(4,10)

**Sastojci arome:** Osobita kvaliteta prirodnog maslinovog ulja, pored opisanih prednosti, proizilazi i iz njegove svojstvene arome. U prirodnom maslinovom ulju nalaze se različite skupine aromatskih spojeva: aromatski ugljikovodici, alkoholi, esteri, aldehidi, ketoni i drugi. Oni su tvorci organoleptičkih svojstava maslinova ulja, a skoro su svi više ili manje vrijedni antioksidansi koji maslinovo ulje čine nezamjenjivom namirnicom. O njihovim količinama ovisi i kvaliteta maslinova ulja.(4)

**Ostali sastojci:** U neosapunjivom dijelu prirodnoga maslinova ulja prisutan je i sastojak koji pripada skupini ubikinona ili koenzima Q. Koenzim Q10 ima ključnu uloga u energetske metabolizmu, a pripisuje mu se i svojstvo antioksidansa. U maslinovom ulju se nalazi u količini 0-40 mg/kg, koja je vrlo promjenjiva. Velika odstupanja u količini uvjetovana su stupnjem zrelosti ploda, trajanjem skladištenja maslina prije prerade i razdobljem čuvanja ulja. U prirodnim maslinovim uljima često se nalaze i različiti metali (Fe, Cu, Ni, Co, Mn i dr.). Njihova prisutnost i u malim količinama pospješuje autooksidacijske procese kvarenja ulja. Sadržaj pojedinih metala u ulju ovisi o čistoći plodova maslina, uvjeta prerade, čuvanja i dorade ulja.(4,9)

### 4.3. Kvaliteta maslinovog ulja

Kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja je rezultat uzajamnih odnosa čovjeka i stabla odnosno ploda masline. Poimanje “kvaliteta” kao statičnog momenta jedne dinamičke promjene u aktualnom vremenu ima za posljedicu i jasno definirane optimalne odnose čovjeka i masline tj. čimbenike utjecaja toga trenutka.(11)

Potvrda navedenog je stalno širenje i poimanje novih čimbenika sustava kvalitete te stvaranje novog sortimenta, inovacija u agrotehničkim zahvatima i tehnologijama prerade plodova u ulje. Zato se danas o kvaliteti, kroz čimbenike utjecaja, govori drugačije nego što se govorilo prije 15-20 godina, a vjerovatno će se drugačije govoriti za 15-20 godina nego što se govori danas.(11)

Kvaliteta maslinovog ulja podjeljena je u tri osnovne grupe:

**Osnovna kvaliteta** po kojoj djevičansko maslinovo ulje udovoljava zahtjevima da bude “zdravo, korisno i da ima tržište”. Kategorija kriterija za ovu kvalitetu su najveće dopuštene koncentracije nepoželjnih sastojaka.(11)

**Prirodna (urođena) ili stvarna kvaliteta** se često mijenja s vremenom, a odražava senzorske i nutritivne vrijednosti djevičanskih maslinovih ulja. Kategorija kriterija za ovu kvalitetu su fizikalno-kemijska svojstva koja su objektivno mjerljiva te organoleptička svojstva čije je pouzdano određivanje kompleksno.(11)

Fizikalno kemijskim analizama utvrđuju se slijedeći parametri:

- sadržaj slobodnih masnih kiselina, izraženih kao oleinska (%)
- peroksidni broj (meq/kg), kojim se izražava količina hidroperoksida – primarnih proizvoda autooksidacije u ulju

- određivanjem spektrofotometrijske apsorbancije u UV području, utvrđuje se stupanj oksidacije ulja. Primarni proizvodi oksidacije pokazuju najvišu apsorpciju na valnoj dužini 232 nm, dok sekundarni proizvodi oksidacije imaju najvišu apsorpciju na 270 nm. Ovim mjerilima utvrđuje se također i eventualno rafiniranje ulja ili patvorenje dodavanjem rafiniranog ulja.(4)



Organoleptička svojstva:

-izgled

-miris

-konzistencija-

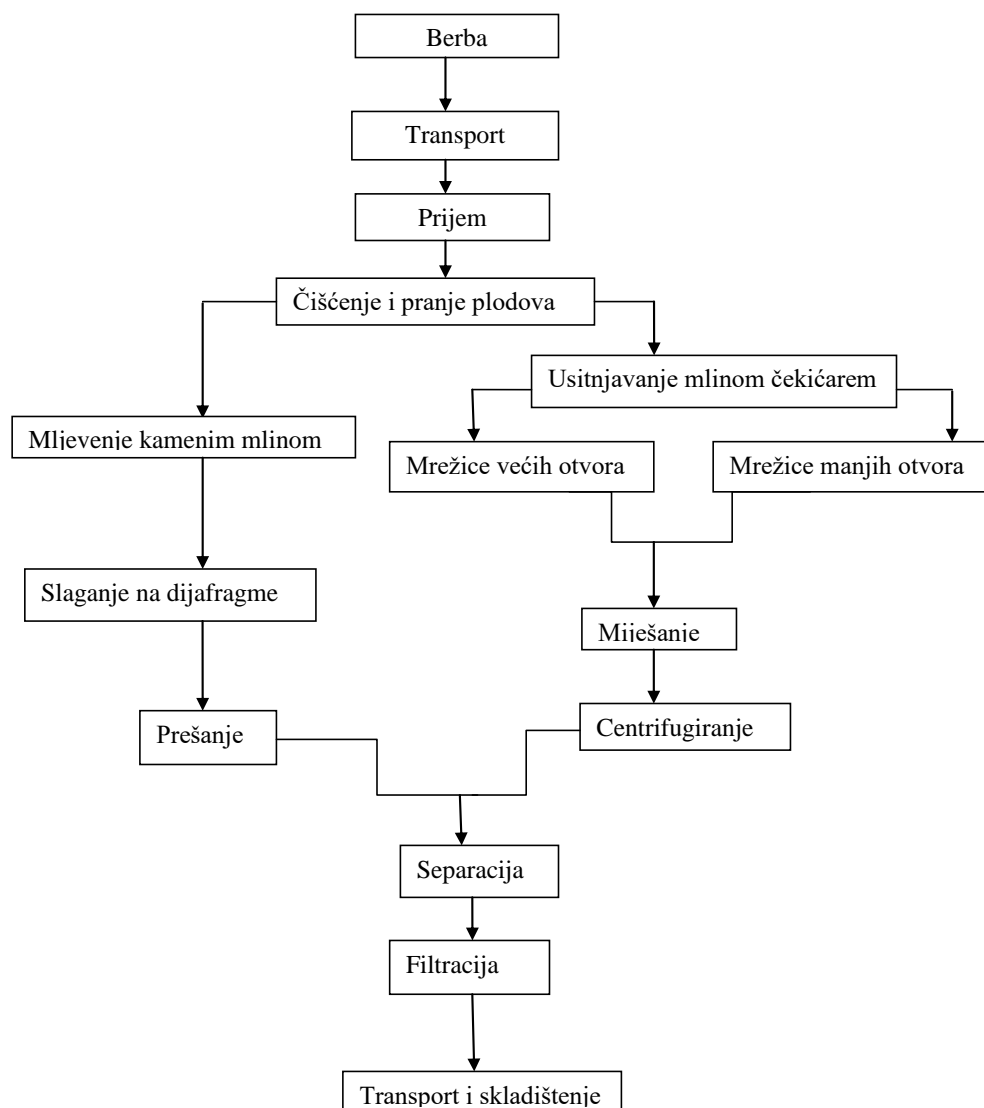
-okus

-zvuk (4)

**Pripadajuća (pridodana) kvaliteta** pokriva aspekte subjektivne prirode, a koji često nisu nerealni. Kategorija kriterija ove kvalitete je stvaranje imidža djevičanskog maslinovog ulja povezanog uz kulinarsku tradiciju te Mediteransku klimu i podneblje. Kod ove kvalitete naglasak je na vrijednostima koje je jako teško objektivizirati i kao takve nisu strogo zadane i određene. (11)

## **5. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE**

Tehnološki process prerade plodova maslina u ulje u užem smislu obuhvaća operacije koje se obavljaju u samom pogonu (slika 7.). Ove operacije su vaganje, odstranjivanje lišća (defolijacija), pranje, tuširanje, odvajanje koštice, mljevenje, miješanje, doziranje, odvajanje kapljevite i krute faze te separacija ulja iz kapljevite faze. Vaganje prispjelih plodova maslina za preradu u ulje se obavezno vrši zbog kvantifikacije samog procesa prerade. (4)



**Shema 1.** Tehnološki proces proizvodnje maslinovog ulja

Prema glavnim učincima načina prerade na kvalitetu ulja, vidi se da uvjeti tehnologije izravno utječu na prijenos sastojaka iz ploda masline, te tako utječu na kemijske sastojke i posredno na senzorsku ocjenu maslinova ulja.(11)

Od načina prerade (tehnologije) očekuje se da iz ploda u ulje prenese što više prirodno nedegradiranih sastojaka i pri senzorskom ocjenjivanju poveća pozitivna osjetilna svojstva (tablica 2.). Također, od načina prerade očekuje se što manje prenošenje specifičnih negativnih osjetilnih svojstava u ulje (tablica 3.) (11)

**Tablica 2.** Pozitivna osjetilna svojstva (4)

<b>Broj</b>	<b>Svojstvo</b>
1	Voćno po maslini
2	Voćno intenzivno
3	Voćno zrelo
4	Voćno zeleno
5	Voćno harmonično
6	Voćno posustalo (smanjeno)
7	Slatko
8	Gorko
9	Pikantno
10	Po travi
11	Po lišću
12	Po ostalom voću (jabuka, dinja)
13	Trpk

**Tablica 3.** Negativna osjetilna svojstva (4)

<b>Broj</b>	<b>Svojstvo</b>
1	Pljesnivo/vlažno
2	Po zemlji
3	Po vinu ili octu
4	Kuhano/prekuhano
5	Po slojnici
6	Teško
7	Metalno
8	Po biljnoj vodi
9	Po uljnom talogu
10	Užeglo
11	Crvljivo
12	Po sredstvima za održavanje (mineralna ulja, gorivo)
13	Vlažno drvo
14	Krastavac

Detaljnije razmatranje proizvodnih karakteristika pogona zahtijeva analizu pojedinačnih operacija u proizvodnom procesu, tj. berbu i transport plodova, pripremu plodova za preradu, mljevenje plodova, miješenje tijesta, izdvajanje ulja, filtriranje ulja te skladištenje ulja. (12)

## 5.1. Berba maslina

Vrlo je važno odrediti pravo vrijeme berbe maslina. Vrijeme berbe ovisi o sorti i klimatskim prilikama tokom godine. U pravilu se pristupa ranijoj berbi plodova sa stabla kad je pokožica do jedne trećine promijenila zelenu boju u nijanse karakteristične za pojedinu sortu. Kod prerade takvih plodova ne može se očekivati visoki randman kao kod prerade potpuno zrelih plodova, ali je zato maslinovo ulje puno kvalitetnije. Naime, zreli se plodovi pri berbi i transportu puno lakše oštećuju čime dolazi do kvarenja ulja.(13)

Indeks zrelosti plodova određuje se na uzorku od 100 do 1000 plodova ubranih slučajnim izborom na svim stranama krošnje, a temelji se na boji kože plodova. Svaki se plod razvrstava u jednu od klasa. Istraživanjem je utvrđeno da svakoj boji kože odgovara određena količina ulja u plodovima.(4)

Tijekom zriobe niže klase obojenosti kože plodova se smanjuju, a povećavaju više klase, usporedno s povećanjem količine ulja. Usporedno s mijenjanjem boje kože započinje promjena boje mesa od blijedozelenkaste, bjelkaste crvenkasto-vinske, poput boje crnog vina ili krvi.(4)

U višim klasama obojenosti sadržaj ulja je veći. Indeks zrelosti prema kojem se plodovi svrstavaju u tri grupe računa se po formuli:

$$I_z = \frac{C + 1/2p}{C + p + z}$$

Gdje je:

$I_z$  - indeks zrelosti

C - broj plodova crne boje

p - broj poluzrelih, poluobojenih plodova

z - broj zelenih plodova (4)

Izračunavanje indeksa zrelosti gdje se plodovi svrstavaju u 7 klasa, vrši se po slijedećoj formuli:

$$I_z = (ax_0) + (bx_1) + (cx_2) + \dots + (hx_7) / 100$$

Gdje je :

$I_z$  - indeks zrelosti

a do h - broj plodova u pojedinoj klasi boje

0 do 7 – broj klase(4)

Klasifikacija boje kože i mesa od 0-7

- |         |                                                                |
|---------|----------------------------------------------------------------|
| Klasa 0 | - jasno zelena boja kože                                       |
| Klasa 1 | - žućkasto-zelenkasta boja kože                                |
| Klasa 2 | - zelena boja kože sa ljubičasto crvenim pjegama               |
| Klasa 3 | - crvenkasto do purpurno crvena boja kože ploda                |
| Klasa 4 | - crna koža i bijelo meso                                      |
| Klasa 5 | - crna koža, purpurno meso, na manje od polovine debljine mesa |
| Klasa 6 | - crna koža, purpurno meso, na više od polovine debljine mesa  |
| Klasa 7 | - crna koža i cijelo meso purpurne boje (4)                    |



**Slika 7.** Berba maslina (7)

Berba rukom (slika 8.) je najstariji i najbolji način berbe. Od davnina su se za berbu koristila razna pomagala kao što su štapovi i češljevi. Međutim, danas su sve češće u upotrebi manji i veći strojevi. Mali strojevi su prenosivi češljevi i metalne kuke koje okretanjem ili vibracijom otkidaju plodove koji padaju na prostirke ispod stabla. Nasađeni su na dugu motku koja omogućuje branje i na većim visinama bez upotrebe ljestava. Pogon je električni, motorni ili pneumatski. Od većih strojeva upotrebljavaju se samohodni strojevi, svojevrsni kombajni. Branje se obavlja trešnjom stabala. (10)

## **5.2. Transport maslina**

Transport plodova do uljare ili skladišta obavlja se u plastičnim perforiranim kašetama, nikako u jutenim ili plastičnim vrećama. Time se sprječava oštećenje plodova prilikom transporta. Vrijeme od berbe do prerade mora biti što kraće, ne duže od 48 do 72 sata, po mogućnosti istoga dana. Ukoliko to nije moguće, plodovi maslina mogu se čuvati u hladnom, sjenovitom i prozračnom prostoru, u sloju debljine do 10 cm po mogućnosti na drvenom podu, nikako na golom betonu, keramičkim pločicama ili plastičnoj foliji, jer tada dolazi do kondenzacije vlage iz plodova uslijed čega dolazi do njihovog kvarenja. (13)

### 5.3. Priprema maslina za mljevenje

Pod pojam pripreme plodova za preradu može se uvrstiti i operacija **izdvajanja koštica** s ciljem daljnje ekstrakcije ulja isključivo iz usplođa masline. Izdvajanjem koštice izbjegava se nepoželjno djelovanje enzima sadržanih u sjemenci na formiranje okusno-mirisnih svojstava te na otapanje fenolnih tvari u ulju tijekom miješanja tijesta.(12)

Pristigli plodovi maslina zaprimaju se u prostoriju za skladištenje i to tako da se iz transportnog sredstva prekrcajavu u plastične koševе volumena 600 L ili 400 kg maslina. Koševi se prihvaćaju paletarom sa ugrađenom digitalnom vagom. Izvaganı koševi, obilježeni sa imenom vlasnika i izvaganom količinom plodova maslina odlažu se uzduž zidova skladišta uz pomoć električnog mini viljuškara.

Ovako odloženi prozračni koševi čekaju na preradu. Koševi se u momentu početka prerade preuzimaju iz skladišta uz pomoć mini viljuškara koji na sebi ima instaliran uređaj za okretanje koša iznad prijemnog lijevka elevatora maslina. Pranje plodova masline vrši se radi uklanjanja zemlje, kamenja, pijeska te se na taj način sprječava "blatnjavaı okus ulja". Čišćenje i pranje plodova obavlja se pomoću automatskih strojeva koji čine sastavni dio proizvodnih postrojenja.(9)

Masline padaju u perilicu čiji zadatak je da operu masline od svih anorganskih nečistoća, zaostataka zemlje i eventualnog kamenja. Pranje se vrši vodom obogaćenom zračnim mjehurićima, čime se višestruko povećava efekt čišćenja površine masline. Eventualne zaostale nečistoće ispiru se na tušu s čistom vodom na samom izlazu maslina iz peračice.



**Slika 8.** Hidropneumatski stroj za pranje maslina – perilica (12)



## 5.4. Mljevenje maslina

Mljevenje je operacija koju je moguće provesti različitim vrstama mlinova, koji plod usitnjavaju djelovanjem različitih sila (pritiska, udara, rezanja ili njihovim kombinacijama). Kao nepoželjne posljedice djelovanja sila javljaju se porast temperature zbog trenja, raspršenost sitnih kapljica ulja te usitnjavanje koštice i sjemenke. Za mljevenje se koriste različiti tipovi mlinova: kameni mlin, mlin s valjcima, mlin s noževima, mlin sa zupčastim diskovima, te mlin čekićar.(12)

## 5.5. Miješanje

Miješanje tijesta smatra se ključnom operacijom za postizanje optimalnog omjera između kvalitete i iskorištenja ulja. To se postiže prilagodbom temperature i trajanja operacije karakteristikama pojedine količine maslina.(12)

Postupak se sastoji od neprekidnog i sporog miješanja tijesta. Svrha mu je da poveća količinu "slobodnog ulja", pospješujući spajanje sitnih kapljica ulja u veće kapi, koje se mogu odvajati u neprekidnom procesu, te smanjenje emulzije ulje/voda. Miješanje tijesta plodova maslina provodi se pri temperature od 28°C. Strojevi za miješanje tijesta izrađeni su od nehrđajućeg čelika. Opremljeni su sustavom zagrijavanja pomoću električne energije (kod manjih kapaciteta), ili dovodom i cirkulacijom tople vode u dvostrukim stijenkama stroja. U postupku miješanja tijesta dolazi do smanjenja ukupnih polifenola, osobito njihovih bitnih sastojaka, koji su značajni za zaštitu ulja od oksidacije. Također se smanjuje i količina hlapljivih aromatskih sastojaka. Zapaža se povećanje alkohola, aldehida i klorofila. To može utjecati na veće ili manje promjene organoleptičke i prehrambene vrijednosti ulja. Ove promjene prvenstveno ovise o temperatura i vremenu trajanja postupka.(9,10)

## 5.6. Odvajanje ulja iz maslinovog tijesta

**Odvajanje ulja iz maslinovog tijesta** - može se provesti primjenom neke od sljedećih sila: sile pritiska uz korištenje filtrirajućeg materijala (kod preša), centrifugalne sile (kod horizontalnih centrifuga) te sile površinske napetosti (kod procjeđivanja). Kod prešanja se koriste hidraulične preše, pri čemu se iz tijesta dobiju smjesa voda/ulje i komina. Komina nakon prešanja sadrži vodu i oko 6% ulja pa se može ponovno samljati i prešati, ali je tako dobiveno ulje, („ulje drugog prešanja“), lošije kvalitete.(4,12)

Glavni nedostaci preša su isprekidan rad, značajan udio ljudskog rada i teškoće s održavanjem higijene filtrirajućih slojnica. Stoga su centrifugalni sustavi povoljnija opcija, koja je manje kritična u pogledu narušavanja kvalitete ulja, pa je razumljiva njihova dominacija u pogonima čija starost uglavnom ne prelazi 10 godina. Ovi se sustavi neprestano usavršavaju, pa su danas u primjeni 3 osnovna tipa: sustavi s 3 izlaza (tijesto razdvajaju na kominu, biljnu vodu i ulje), sustavi s 2 izlaza (tijesto razdvajaju na kominu i ulje) te sustavi s mogućnošću odabira 2 ili 3 izlaza.(12)

Kontinuirana centrifugalna separacija - kod ovog postupka u maslinovo tijesto dodaje se topla voda i uz pomoć pumpe transportira u centrifugalni separator u kojem se izdvaja voda, a sakuplja ulje. Ulje koje izdvajamo iz vodene faze sadrži također nešto vode zbog čega se vraća u separator. Postupak se bazira na razlici gustoće ulja, vode i komine.(9,14)

Za razliku od preša, centrifugalni separatori ne zauzimaju puno prostora, ne zahtijevaju puno radno snage, imaju veliki kapacitet i kontinuirani su. Nedostaci su: visoka cijena i velika potrošna energije, nastanak velike količine otpadne vode ili vlažne komine. Nakon prešanja ili centrifugiranja potrebno je ulje odvojiti od vode na vertikalnom centrifugalnom separatoru koja se sastoji od niza konusnih diskova postavljenih jedan povrh drugog. Ulje se zbog manje gustoće kreće prema osi vrtnje, a voda i krute čestice prema perifernom dijelu centrifuge.(12)



**Slika 9.** Uređaj za centrifugu (8)

## **5.7. Filtracija i bistrenje**

Nakon proizvodnje, maslinovo ulje nije spremno za uporabu jer je mutno. Sadrži ostatke vegetabilne vode, organske i mineralne primjese te aktivne tvari koje pospješuju hidrolitičke promjene u sastavu ulja. Zaostale čestice iz ulja mogu se ukloniti postupkom filtracije i bistrenja. Bistrenje ulja se provodi u spremnicima postupkom taloženja prilikom čega dolazi do izdvajanja taloga koji sadrži enzime, šećere, anaerobne mikroorganizme i proteine koji nepovoljno utječu na miris ulja. Da bi se odvojilo ulje od taloga potrebno je više puta pretakati ulje iz punog spremnika u prazni kako ne bi došlo do pojave nepoželjnih mirisa i okusa. Filtracija je također je jedan od načina uklanjanja zaostalih čestica u ulju. Ono se provodi na filter prešama ili primjenom diatomejske zemlje, teflonskih i celuloznih filtera. Bez obzira koji način se koristi, ulje prije punjenja u boce treba biti bistro kako bi se izbjeglo nastajanje taloga prilikom čega može doći do kvarenja ulja.(15)

## 5.8. Skladištenje ulja

Nakon proizvodnje ulja potrebno ga je na pravilan način skladištiti kako ne bi došlo do negativnog utjecaja na ulje. Za vrijeme skladištenja ulja može doći do hidrolitičkih i oksidacijskih promjena koji utječu na kvalitetu ulja. Hidrolitičke promjene su povezane sa hidrolizom triglicerida pri čemu dolazi do povećanja ukupnih masnih kiselina i nastanak glicerola. Ono može biti uzrokovano povišenom temperaturom, vlagom, prisutnosti enzima i mikroorganizama. Oksidacijske promjene se javljaju zbog kontakta ulja s kisikom. Produkti oksidacijskog kvarenja imaju neugodan miris i okus te značajno utječu na prehrambenu vrijednost ulja. Maslinovo ulje ima tri glavna „neprijatelja“: kisik, povišena temperatura i svjetlost.(16)

Prostor u kojem se skladišti ulje mora biti taman, hladan, suh i prozračan. Optimalna temperatura skladištenja je između 10 i 15 °C. Posljedica povećanja temperature dovodi do ubrzavanja oksidacijskih reakcija te kvarenja ulja. S druge strane, preniska temperatura (oko 4 stupnja) uzrokuje smrzavanje ulja pri čemu dolazi do gubitka aromatskih sastojaka. Ulje ima svojstvo da lako upija hlapive i mirisne komponente, zato je bitno da prostor bude oslobođen svih stranih mirisa. Danas se ulje najčešće skladišti u spremnicima izgrađenim od nehrđajućeg čelika odnosno INOX-a (Slika 10.). Takav materijal je fizički i kemijski inertan prema maslinovom ulju te je očuvana njegova kvaliteta i zdravstvena ispravnost.(15)

Spremnici za čuvanje ulja mogu biti pomični ili nepomični. Prilikom čuvanja ulja preporučuje se da cijeli skladišni prostor bude ukopan. U slučaju da se ulje čuva na otvorenom spremnici moraju imati termoizolaciju da se spriječe ekstremne promjene temperature. Svi spremnici trebali bi imati konično dno na kojem je ugrađena odvodna cijev s ventilom za ispuštanje taloga i vode. Spremnici trebaju biti fizikalno i kemijski inertni naspram ulja da se izbjegne zadržavanje loših okusa i mirisa u ulju. U prošlosti su se koristile glinene i metalne posude za čuvanje ulja. Ulja iz metalnih posuda imala su okus po metalu i oksidativno kvarenje ulja je bilo ubrzano. Prevlačenjem metalnih spremnika s emajlom poboljšana je njihova inertnost prema ulju. Emajlirajuće i staklene prevlake se smatraju najboljom prevlakom za spremnike velikih kapaciteta.



**Slika 10.** Spremnik za skladištenje maslinovog ulja (9)

Maslinovo ulje se stavlja u promet isključivo u tamnim, neprozirnim staklenim bocama. Ambalaža mora sadržavati etiketu i deklaraciju proizvođača u skladu sa zakonom. (Pravilnik o temeljnim zahtjevima za ulja od ploda i komine maslina, NN 35/99, 44/00, 109/00, 158/03)

Jednom otvorena boca maslinovog ulja treba biti potrošena u što kraćem vremenskom razdoblju kako bi se izbjegla oksidacija i ostale nepoželjne promjene koje utječu na njegovu kvalitetu. (13)



**Slika 11.** Ambalaža za maslinovo ulje (10)

## 6. USPOREDBA KAMENOG MLINA I MLINA ČEKIČARA

### 6.1. Kameni mlin

Mljevenje maslina kamenim mlinovima (slika 11.) predstavlja tradicionalni, vrlo star postupak. Obavlja se kamenima od granita, različitih veličina i mase. Mlinski kamen je valjkastog oblika, ima nazubljenu površinu. Na taj način se izbjegava pretjerano usitnjavanje koštice, koja služi kao drenažni materijal prilikom cijeđenja ulja. Mljevenje stoga ne treba biti dulje od 20-30 minuta.(9)

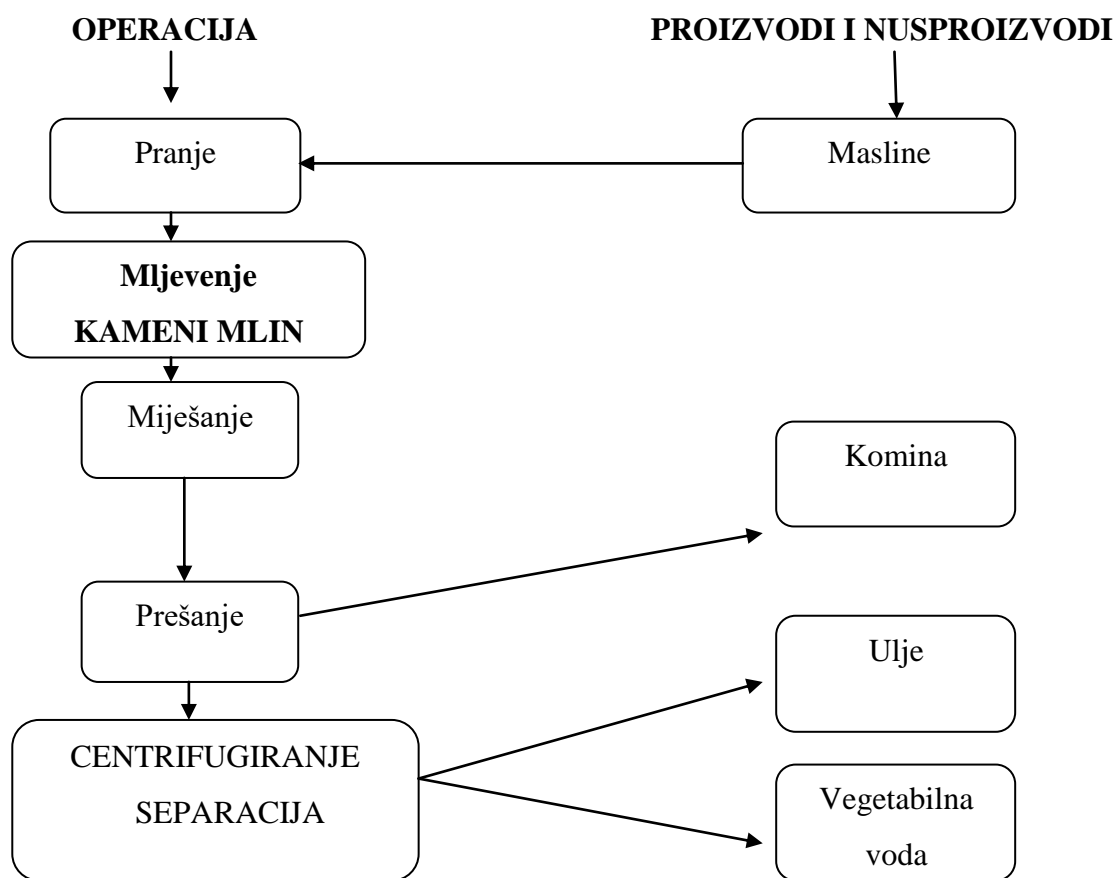
Kameni mlinovi daju krupnije kapljice ulja, stvaraju manje emulzije te se prilikom drobljenja oslobađa manje topline. Krupnije kapljice ulja i izostanak emulzije olakšavaju izdvajanje ulja iz tijesta, a niža temperatura tijesta pogoduje nastanku poželjnih mirisnih tvari.(15)

Nedostatci kamenih mlinova su: spor rad s prekidima, teže održavanje čistoće stroja i radnog prostora, visoka cijena te potreba za većim prostorom.(15)



**Slika 12.** Kameni mlin za masline (11)

Na slici (13) je prikazana shema prerađivanja plodova masline u ulje upotrebom kamenog mlina.



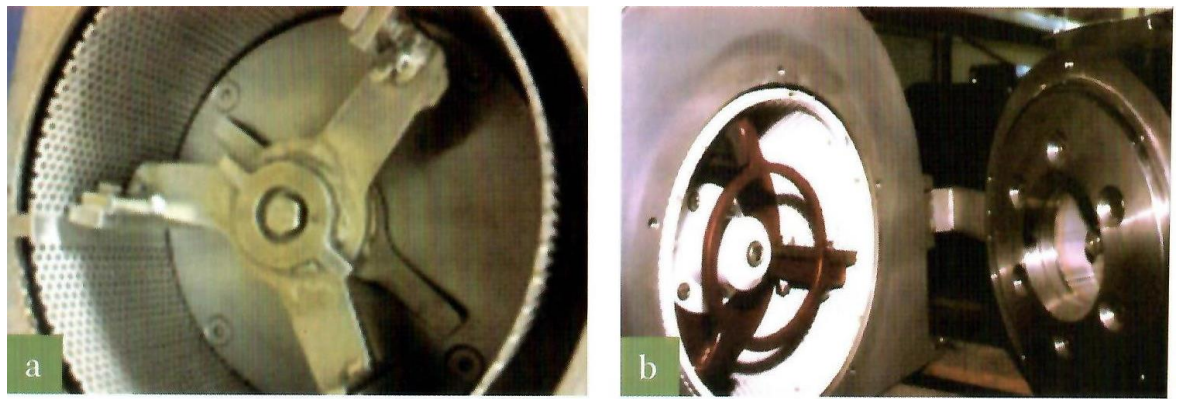
Slika 13. Shema prerađivanja plodova masline u ulje upotrebom kamenog mlina (4)

## 6.2. Mlin čekićar

Moderni način proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja uključuje korištenje metalnih mlinova (čekićar, s diskovima, s konusima). Za razliku od kamenih mlinova imaju manju cijenu, veliki kapacitet i kontinuirani su.

Mlin čekićar (Slika 13) sastoji se od rupičastog metalog obruča unutar kojeg se brzinom od nekoliko tisuća okretaja u minuti, vrti nosač s čekićima. Ulaskom unutar obruča, plod se drobi zbog udaraca i silovitog protiskivanja kroz rupice. Često su u upotrebi i mlinovi s usporedno postavljenim rotirajućim diskovima sa zupcima, kod kojih se plod, koji upada u prostor između diskova, usitnjava silom udaraca i silom rezanja. (17)

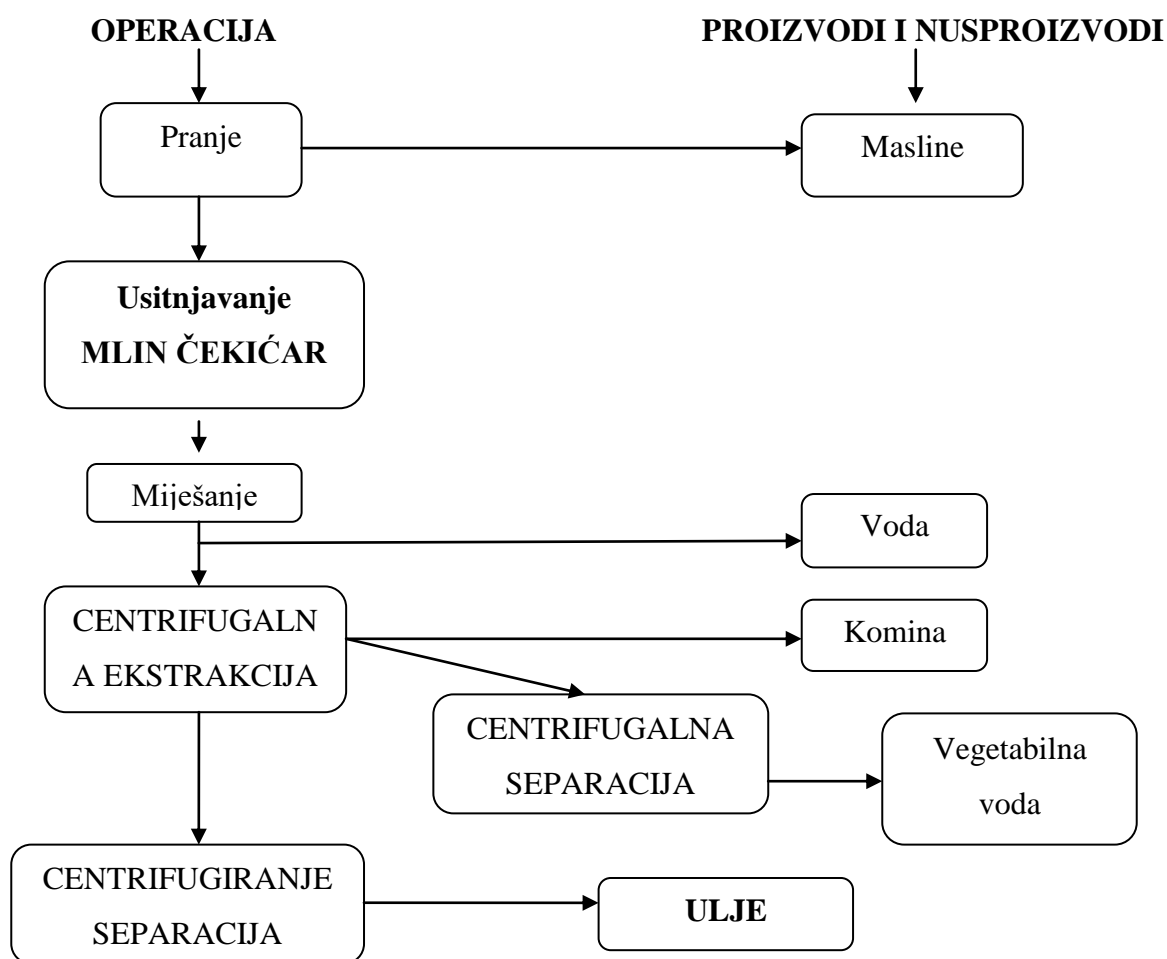
Nedostatak je sto ovakvim načinom mljevenja dolazi do stvaranja emulzije jer se postupak odvija velikom brzinom. Problem stvaranja emulzija rješava se miješanjem samljevane mase maslinovog tijesta prilikom kojeg dolazi do povezivanja malih kapljica ulja u veće. (15)



**Slika 14.** Mlin čekićar a) sa jednim sitom i b) mlin čekićar sa dva sita (13)



Na slici (15) je prikazana shema prerade plodova masline u ulje upotrebom mlina čekićara.



**Slika 15.** Shema prerade plodova masline u ulje upotrebom mlina čekićara (4)

Tijesta nastala u mlinu čekićaru daju nešto manje prinose ulja iz ploda masline u odnosu na kameni mlin. Produljenje vremena miješanja pozitivno utječe na prinos ulja ali može smanjiti kvalitetu ulja. Provedbom ovog postupka događaju se značajne promjene u kemijskom sastavu ulja te se povećava mogućnost degradacije i oksidacije maslinova ulja.

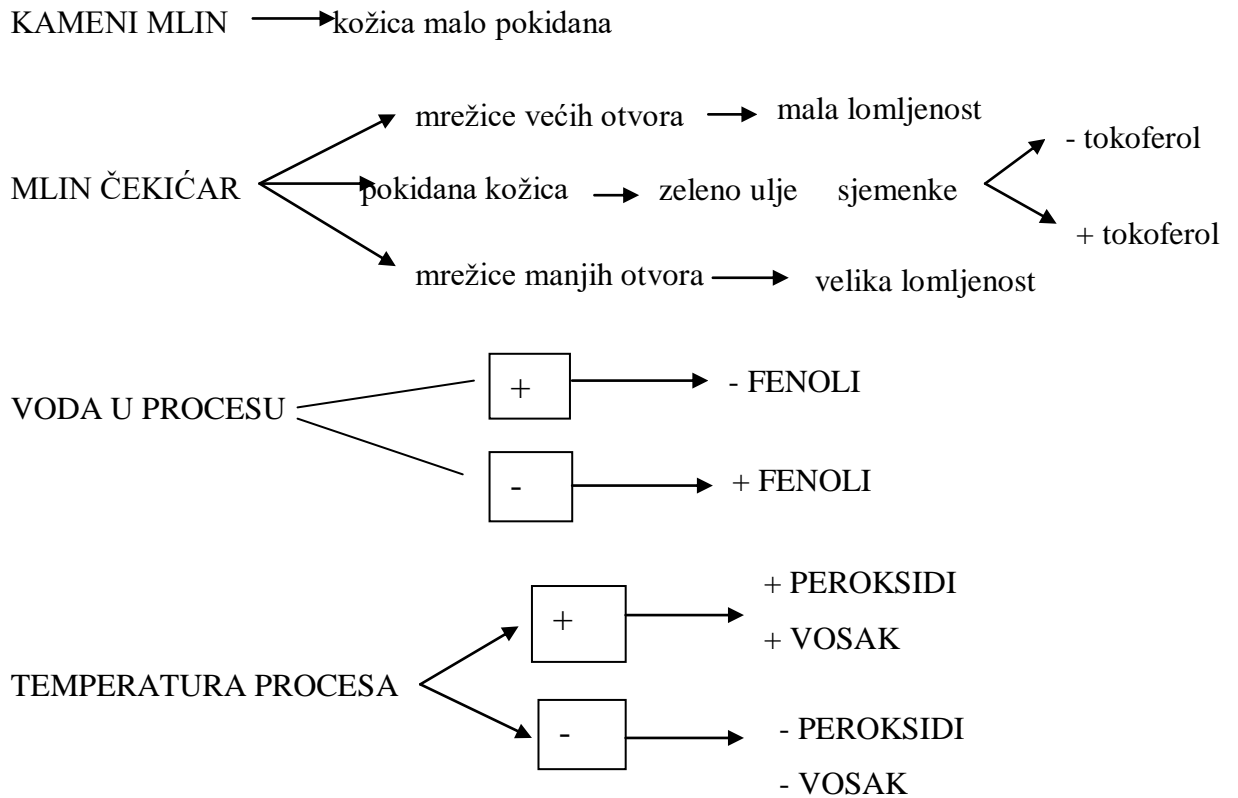
Korištenjem mlina čekićara i uvođenjem izmjenjivača topline, dobiva se ulje koje se odlikuje većim brojem ugodnih hlapljivih spojeva, pogotovo trans-2-heksanala, heksanala i cis-3-heksen-1-ola. Korištenjem ove tehnike izlučeno ulje ima bolju osjetilnu ocjenu, sadrži veći broj hlapljivih spojeva te ima visoku tržišnu cijenu.

Korištenje kamenih mlinova daje veće prinose ulja od prinosa dobivenih korištenjem mlina čekićara.

**Tablica 4.** Ovisnost standardnih parametara kvalitete, vremena indukcije i ukupnih polifenola u maslinovom ulju o upotrebljenom mlinu za usitnjavanje plodova masline (17)

	Kameni mlin		Mlin čekićar		Mlin čekićar s izmjenjivačem topline	
	Srednja vrijednost	Standardna odstupanja	Srednja vrijednost	Standardna odstupanja	Srednja vrijednost	Standardna odstupanja
<b>Kiselost</b> (% oleinske kiseline)	0,21	0,02	0,2	0,03	0,19	0,03
<b>Peroksidni broj</b> (meq O <sub>2</sub> /kg ulja)	4,7	0,05	4,5	0,04	4,5	0,06
<b>K<sub>232</sub></b>	1,71	0,02	1,68	0,1	1,66	0,02
<b>K<sub>270</sub></b>	0,12	0,00	0,12	0,00	0,10	0,01
<b>Vrijeme indukcije</b> (h/120°C)	15,2	0,4	18,2	0,3	19,1	0,5
<b>Ukupni fenoli</b> (mg/kg)	213	43	372	28	449	20
<b>Osjetilna ocjena</b>	6,4	0,2	7,9	0,1	8,7	0,2

### 6.3. Glavni učinci načina prerade na ulje



## **7. ZAKLJUČAK**

Tehnološki postupak izravno utječe na prijenos sastojaka iz plodova masline u maslinovo ulje, te tako utječe na kemijska i senzorska svojstva maslinovog ulja.

Vrsta upotrebljenog mlina (kameni mlin, mlin čekićar, te mlin čekićar s izmjenjivačem topline) ne utječe značajno na kemijska svojstva maslinova ulja.

Vrsta upotrebljenog mlina značajno utječe na vrijeme indukcije, ukupni sadržaj fenola, te senzorska svojstva maslinova ulja.

Upotreba modernih mlinova čekićara s izmjenjivačima topline daju maslinova ulja najboljih kemijskih i senzorskih svojstava.

## 8. LITERATURA

1. <http://www.oio-vivo.com/kvaliteta-maslinovo-ulje> (21.06.2019.)
2. Prerada ploda maslina u ulje visoke kvalitete
3. T. Klepo, Đ. Benčić, Utjecaj genotipa na kemijski sastav maslinovog ulja, Glasnik zaštite bilja, 5/2014.
4. Gugić Mirko i suradnici, Maslina-kemija i tehnologija prerade, interna skripta, Veleučilište Marko Marulić Knin 2009 .,str.5,10
5. <https://www.searchnewworld.com/search/search2.html?partid=imnsknsch&p=podjela+sorti+na+uljne+i+stolne&subid=62212345> (21.06.2019.)
6. <https://www.agroportal.hr/maslinarstvo/1924> (23.06.2019.)
7. <http://she.hr/koja-je-razlika-izmedju-maslinovog-ulja-i-djevicanskog-maslinovog-ulja/> (27.06.2019.)
8. <http://www.balija.eu/hr/ulje-balija/kusanje/kemijski-sastav/> (23.06.2019.)
9. [www.7maslina.net](http://www.7maslina.net); 26.06.2012g
10. P. Bakarić i suradnici, Maslina i maslinovo ulje A-Ž, Naklada Zadro, Zgreb, 2008.
11. Ana Gugić, I. Ordulj, Prerada plodova maslina i kvaliteta djevicanskog maslinovog mulja Glasnik zaštite bilja 6/2006.
12. Koprivnjak, O. (2006), Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola, MID d.o.o., Poreč
13. <https://cdn.agroklub.com/upload/documents/masline.pdf> (15.07.2019.)
14. A.K.Kiritsakis, (Olive oil, American Oil Society, Champaign, 1990.)
15. Škarica B., Žužić I., Bonifačić M. (1996) Maslina i maslinovo ulje visoke kakvoće u Hrvatskoj, Rijeka
16. Žanetić, M., Gugić, M. (2005), Storage of virgin olive oil, Pomologia Croatica 11
17. Paolo Amirante, Maeia Lisa Clodoveo, Giacomo Dugo, Alessandro Leone, Antonia Tamborrino, Advance tehnology in virgin olive oil production from traditional ande de-stoned pastes: Influence of the introduction of a heat exchanger on oil quality, Food Chemistry, 2006.,str. 797-805

## 9. IZVOR SLIKA

1. <https://www.zvijezda.hr/masline/>.
2. [https://www.researchgate.net/figure/Cross-section-of-olive-fruit-b-scheme-showing-how-fragments-of-modern-olive-stones-were\\_fig5\\_299418863](https://www.researchgate.net/figure/Cross-section-of-olive-fruit-b-scheme-showing-how-fragments-of-modern-olive-stones-were_fig5_299418863)
3. [https://www.granum.ba/product/433/sadnica\\_maslina\\_oblica](https://www.granum.ba/product/433/sadnica_maslina_oblica)
4. <https://www.agroklub.com/vocarstvo/morfoloski-citoloski-i-fizioloski-sterilitet-masline/9194/>
5. Gugić Mirko i suradnici, Maslina-kemija i tehnologija prerade, interna skripta, Veleučilište Marko Marulić Knin 2009
6. [https://hrvatski-poduzetnik.com/poljoprivredna-zadruga-maslina-i-vino-ekoloska-proizvodnja-prodaja-i-prezentacija-vina-maslina-smokva-hrvatska-zadarska-zupanija-polaca-13/](https://hrvatski-poduzetnik.com/poljoprivredna-zadruga-maslina-i-vino-ekoloska-proizvodnja-prodaja-i-prezentacija-vina-maslina-smokva-hrvatska-zadarska-zupanija-polaca/poljoprivredna-zadruga-maslina-i-vino-ekoloska-proizvodnja-prodaja-i-prezentacija-vina-maslina-smokva-hrvatska-zadarska-zupanija-polaca-13/)
7. <http://www.dom-ivanpavaoii.com/berba-maslina-2017/>
8. <https://com-ing.hr/uljarstvo/>
9. <https://fatur.hr/trgovina/spremnik-inox-za-ulje-50l/>
10. [http://festacropak.hr/hr/00/prva/cropak/2005/2005\\_3](http://festacropak.hr/hr/00/prva/cropak/2005/2005_3)
11. <https://living.vecernji.hr/zelena-zona/istarsko-zelena-zlato-od-stabla-dokusaonice-910586>
12. <https://com-ing.hr/uljarstvo/>
13. Maslina i proizvodi, Mirko Gugić i Mladenka Šarolić, 2017, Nakladnik Ogranak Matice hrvatske u Sinju