Utjecaj proizvodnih uvjeta i vremena skladištenja na kvalitetu ulja dobivenog iz plodova masline sorte oblica

Kosor, Lana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:627879

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split







SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ PROIZVODNIH UVJETA I VREMENA SKLADIŠTENJA NA KVALITETU ULJA DOBIVENOG IZ PLODOVA MASLINA SORTE OBLICA

ZAVRŠNI RAD

LANA KOSOR
Mat.br. 1391

Split, rujan, 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO- TEHNOLOŠKI FAKULTET
STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
PREHRAMBENA TEHNOLGIJA

UTJECAJ PROIZVODNIH UVJETA I VREMENA SKLADIŠTENJA NA KVALITETU ULJA DOBIVENOG IZ PLODOVA MASLINA SORTE OBLICA

ZAVRŠNI RAD

LANA KOSOR
Mat.br. 1391

Split, rujan, 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PROFESSIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
FOOD TECHNOLOGY

INFLUENCE OF PRODUCTION CONDITIONS AND TIME OF STORAGE ON THE QUALITY OF OIL OBTAINED FROM OLIVE VARIETY OBLICA

BACHELOR THESIS

LANA KOSOR
Parent number: 1391

Split, September, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu

Stručni studij kemijske tehnologije, smjer Prehrambena tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Renato Stipišić, viši predavač

UTJECAJ PROIZVODNIH UVJETA I VREMENA SKLADIŠTENJA NA KVALITETU ULJA DOBIVENOG IZ PLODOVA MASLINA SORTE OBLICA

Lana Kosor, 1391

Sažetak:

Postupak prerade maslina odvija se u nekoliko brižno provedenih faza: čišćenja i pranja plodova, mljevenja, miješanja tijesta, odvajanja čvrstog od tekućeg dijela te separacije uljne smjese na ulje i vodu.
Konačan cilj tog postupka je dobivanje ulja iz ploda masline bez da se izazovu promjene kemijskog sastava značajne za kvalitetu ulja i njegovu biološku i nutritivnu vrijednost.

Procesu miješanja tijesta treba dati osobitu pozornost jer je upravo tu moguć značajniji gubitak polifenola, što će u konačnici utjecati na kvalitetu ulja i njegovu daljnju zaštitu od oksidacije. Oksidacijska stabilnost jedan je od pokazatelja kvalitete maslinovog ulja. Ona ovisi o temperaturi i vremenu miješanja tijesta te o uvjetima i vremenu skladištenja maslinovog ulja. Najpovoljniji procesni uvjeti prerade maslina mogu se odrediti ispitivanjem oksidacijske stabilnosti maslinovog ulja.

U radu je ispitivan utjecaj proizvodnih uvjeta i vremena skladištenja na kvalitetu ulja dobivenog iz plodova maslina sorte oblica. Ispitivanja su pokazala da se povećanjem vremena miješanja oksidacijska stabilnost povećava skupa s porastom temperature miješanja. Isto tako, pri 26°C oksidacijska stabilnost opada porastom vremena miješanja, dok pri višim temperaturama (36°C i 46°C) vrijeme miješanja ne utječe značajno na oksidacijsku stabilnost.

Ključne riječi: temperatura miješanja, vrijeme miješanja, vrijeme skladištenja, oksidacijska stabilnost

Rad sadrži: 40 stranica, 24 slika, 4 tablice, 15 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv.prof.dr.sc. Ani Radonić - predsjednik

2. izv.prof.dr.sc. Sandra Svilović - član

3. Renato Stipišić, v.pred. – član - mentor

Datum obrane: (05. listopada 2017.)

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

Professional study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. XXI.

Mentor: Renato Stipišić, senior lecturer

INFLUENCE OF PRODUCTION CONDITIONS AND TIME OF STORAGE ON THE QUALITY OF OIL AVAILABLE FROM OLIVE VARIETY OBLICA

Lana Kosor, 1391

Abstract:

The process of olive processing takes place in several well-run phases: cleaning and washing of fruits, grinding, mixing of olive dough, separating the solid from the liquid work, and separating the oil mixture on oil and water. The ultimate goal of this procedure is to obtain olive oil from the olive fruit without causing changes in the chemical properties of oil important to the quality of oil and its biological and nutritional value.

On the process of mixing dough special attention should be given because during this process a significant loss of polyphenols, which will ultimately affect the quality of the oil and its further oxidation protection may occur. Oxidation stability is also one of the indicators of olive oil quality. Oxidation stability of olive oil depends on temperature and malaxation and on the condition and storage time of olive oil. By determining the oxidation stability of oil can be determined by the most favorable process conditions olive.

In this paper the influence of production condition and time of storage on the quality of oil available from olive variety oblica was examined. Study has shown that increase of mixing time increases the oxidative stability by increasing mixing temperatures. Similarly, at 26 ° C oxidation stability decreases with stirring time, while at higher temperatures (36 ° C and 46 ° C) mixing time does not significantly affect oxidative stability.

Keywords: mixing temperature, mixing time, storage time, oxidation stability

Thesis contains: 40 pages, 24 figures, 4 tables, 15 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. Ani Radonić, PhD associate prof. – chair person

2. Sandra Svilović, PhD associate prof - member

3. Renato Stipišić, senior lecturer – member - supervisor

Defense date: (October 05 2017.)

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom Renata Stipišića, v.pred od srpnja do rujna 2017. godine. Rad je dijelom financiran sredstvima projekta Hetmix (HRZZ).

Zahvaljujem se mentoru, Renatu Stipišiću, v.pred., na predloženoj temi, stručnoj pomoći, susretljivosti, savjetima i uloženom trudu tijekom izrade završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Pripremiti uzorke ulja od plodova maslina sorte oblica u mini laboratorijskoj uljari

Odrediti utjecaj temperature na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte oblica uz pomoć automatiziranog Rancimat 734 uređaja.

Odrediti utjecaj vremena miješanja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte oblica uz pomoć automatiziranog Rancimat 734 uređaja.

Odrediti utjecaj vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte oblica uz pomoć automatiziranog Rancimat 734 uređaja.

SAŽETAK

Postupak prerade maslina odvija se u nekoliko brižno provedenih faza: čišćenja i pranja plodova, mljevenja, miješanja tijesta, odvajanja čvrstog od kapljevitog djela, te separacije uljne smjese na ulje i vodu.
Konačan cilj tog postupka je dobivanje ulja iz ploda masline bez da se izazovu promjene kemijskog sastava značajne za kvalitetu ulja i njegovu biološku i nutritivnu vrijednost.

Procesu miješanja tijesta treba dati osobitu pozornost jer je upravo tu moguć značajniji gubitak polifenola, što će u konačnici utjecati na kvalitetu ulja i njegovu daljnju zaštitu od oksidacije. Oksidacijska stabilnost jedan je od pokazatelja kvalitete maslinovog ulja. Ona ovisi o temperaturi i vremenu miješanja tijesta, te o uvjetima i vremenu skladištenja maslinovog ulja. Najpovoljniji procesni uvjeti prerade maslina mogu se odrediti ispitivanjem oksidacijske stabilnosti maslinovog ulja.

U radu je ispitivan utjecaj proizvodnih uvjeta i vremena skladištenja na kvalitetu ulja dobivenog iz plodova maslina sorte oblica. Ispitivanja su pokazala da povećanjem vremena miješanja se oksidacijska stabilnost povećava porastom temperature miješanja. Isto tako, pri 26°C oksidacijska stabilnost opada porastom vremena miješanja, dok pri višim temperaturama (36°C i 46°C) vrijeme miješanja ne utječe značajno na oksidacijsku stabilnost.

SUMMARY

The process of olive processing takes place in several well-run phases: cleaning and washing of fruits, grinding, mixing of olive dough, separating the solid from the liquid work, and separating the oil mixture on oil and water.
The ultimate goal of this procedure is to obtain olive oil from the fruit of the olive without causing changes in the chemical properties of oil quality and its biological and nutritional value.

The process of mixing the dough should be given special attention because right there could be a significant loss of polyphenols, which will ultimately affect the quality of the oil and its further oxidation protection. Oxidation stability is also one of the indicators of olive oil quality. Oxidation stability of olive oil depends on temperature and malaxation and on the condition and storage time of olive oil. By determining the oxidation stability of oil can be determined by the most favorable process conditions olive.

In this paper is examined the influence of production condition and time of storage on the quality of oil available from olive variety oblica Tests have shown that increase in mixing time increases oxidative stability by increasing mixing temperatures. Similarly, at 26 ° C oxidation stability decreases with stirring time, while at higher temperatures (36 ° C and 46 ° C) mixing time does not significantly affect oxidative stability

SADRŽAJ

UVOD ... 1
1. MASLINA ... 2
1.1. IZGLED MASLINE ... 2
1.2. PLOD MASLINE ... 3
1.2.1. Građa ploda masline ... 4
1.2.2. Razvoj ploda ... 5
1.2.3. Kemijski sastav ploda masline ... 5
1.3. SORTE MASLINA ... 8
1.3.1. Sorta oblica ... 9
1.4. MASLINOVO ULJE ... 10
1.4.1. Dobivanje maslinovog ulja ... 10
1.4.2. Sastav ulja ... 18
1.4.3. Parametri kvalitete maslinovog ulja ... 23
1.4.4. Čimbenici koji utječu na kvalitetu ulja ... 25
1.4.4. Kvarenje maslinovog ulja ... 26
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 27
2.1. MATERIJALI I METODE ... 27
2.1.1. Prerada ploda u laboratorijskoj uljari Abencor mc2 ... 27
2.1.2. Rancimat metoda ... 29
3. REZULTATI ... 32
4. RASPRAVA ... 34
5. ZAKLJUČAK ... 38
6. LITERATURA ... 39
7. IZVOR SLIKA ... 40

UVOD

Razne legende o maslini i maslinovom ulju ukazuju na to da svaki narod u bazenu Mediterana zapravo prikazuje pojedinu legendu na svoj način. Povijesne priče su krenule od grčkih i rimskih pisaca koji su uzgoj maslina smjestili upravo na područje Mediterana. Prvi primjerci ovog ponosnog stabla, koje je i simbol mira, mudrosti, plodnosti, napretka i nade, bili su uzgojeni u oazi Siua na granici Egipta, a tek su se kasnije masline proširile u starom i modernim svijetom. Veliki doprinos širenju masline dali su stari Grci i Rimljani, koji su u osvajačkim pohodima osvojenim područjima sadili stabla masline.[1]

Stari Rimljani klasificirali su maslinovo ulje u pet kategorija: ‘oleum exalbis ulivis‘ dobiveno mljevenjem zelenih maslina, ‘oleum viride‘ dobiveno od zrelijih maslina, ‘oleum maturum‘ od potpuno zrelih plodova, ‘oleum caducum‘ dobiveno od plodova koji su sami pali na zemlju i ‘oleum cibarium‘ dobiveno od gotovo ‘podriadas’ maslina, koje je bilo namijenjeno prehrani robova.

Osim kao osnovna prehrambena namirnica, maslinovo ulje se koristilo prilikom crkvenih obreda, kao gorivo za uljane svijeće, za masažu, a bilo je poznato i njegovo blagotvorno djelovanje na zdravlje.[2]

1. MASLINA

1.1. IZGLED MASLINE

Maslina, *Olea europea* L. (slika 1), je zimzelena suptropska vrsta iz porodice maslina, Oleaceae. Doseže visinu 8 do 10 m, dok na položajima zaštićenim od vjetra može narasti i viša. Samonikla maslina raste grmoliko, 4 do 5 m visoko. Grančice su joj bodljikave, a lišće tvrdo i manje nego kod kultivirane masline. Krošnja se počinje granati na visini od 1 m, rijetko 2 m ili više od 2 m nad zemljom.

Drvo masline je prilično tvrdo, no također je i dosta krhko. Korijen masline razvija se dublje ili pliće, ovisno o sastavu tla, o udaljenosti stabala u masliniku te o tome je li stablo uzgojeno iz sjemena ili od izboja.[3]

Listovi su mali, duguljasti, kožasti i vrlo slični lišću vrbe. Lice lista je svijetlozelene boje, a naličje je sivo-bijelo. Lišće je po granama pravilno razdijeljeno: uvijek su po dva lista nasuprot, a grana završava s jednim listom. U pazušcima listova smješteni su šiljasti ili okrugli pupovi. Šiljasti su pupovi drveni, a okrugli su cvjetni. Samo na jednogodišnjim (prošlogodišnjim) granama rastu cvjetovi i kasnije plodovi.

Cvjetovi su grozdasti, žućkasto bijeli i ugodnog mirisa. Nakon cvatnje i oplodnje razvija se plod. Plod je prvo zelen, a pred zriobu mijenja boju u tamnoljubičastu ili gotovo crnu. Dok je plod zelen, meso je gorko. Dozrijevanjem se gubi gorčina i povećava se sadržaj ulja u plodu.[3]

Masline se uzgajaju uglavnom uz more, iako se mogu naći i na nadmorskim visinama od 500 i više metara (Kunovska visoravan na Pelješcu, Klenove zidine kod Jablanca i Baški dolac kod Karlobaga). Maslina uspijeva na većini tala Dalmacije, ali da bi davala optimalni urod, tla trebaju biti duboka, rahla i prozračna.

Maslina je osjetljiva na nagle promjene vremena, te ih se preporuča saditi na zaklonjenim područjima. Masline uspijevaju samo u krajevima s umjerenom klimom. Iako mogu podnijeti temperaturu do -10°C, ona ne smije biti dugotrajna. Najviše im odgovara ako se temperatura ne spušta ispod 0°C.[4]



Slika 1. Olea europea L[1]

1.2. PLOD MASLINE

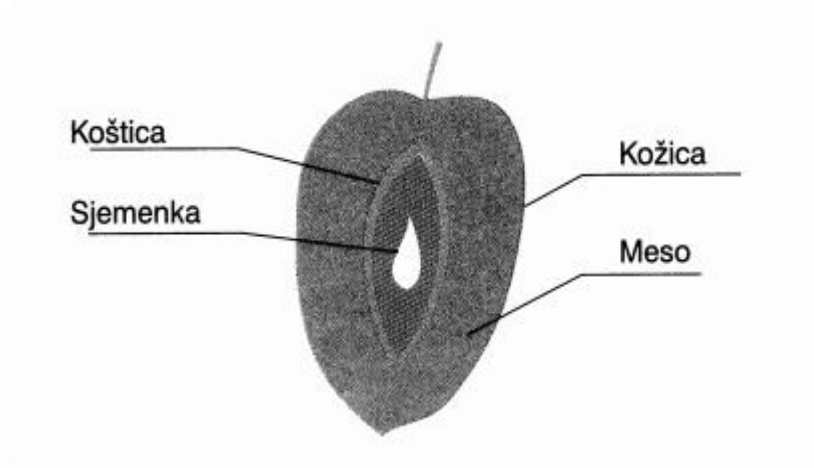
Plod masline je bobica koja se razvija nakon cvatnje i oplodnje. Plod je prvo zelen, a pred zriobu tamnoljubičast ili gotovo crn. Dok je plod zelen, meso maslina je gorko. Dozrijevanjem se gubi gorčina i povećava se sadržaj ulja u plodu. Veličina i oblik ploda i koštice ovise prvenstveno o sorti.

Ulje se pojavljuje u mesu maslina nakon formiranja koštice i to u obliku kapljica. To se događa krajem kolovoza i u srpnju te traje do obojenja ploda.

1.2.1. Građa ploda masline

Plod masline je koštenica, koja kao i svi pravi plodovi ima perikarp sastavljen od tri dijela: kožice (epikarp), pulpe (mezokarp) i koštice (endokarp) (slika 2). Pulpa je građena 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.

Plod divljih maslina ima relativno veliku košticu (endokarp) zbog čega je smanjen udio pulpe što kao posljedicu ima manji sadržaj ulja.[5]



Slika 2. Građa ploda masline

1.2.2. Razvoj ploda

Na dinamiku rasta ploda i njegovo dozrijevanje utječu mnogi faktori kao npr. starost stabla, sorta odnosno kultivar, zdravstveno stanje stabla, zemljopisni položaj, klimatski uvjeti i dr.

Masline cvatu u proljeće, a točno vrijeme cvatnje povezano je s temperaturama tijekom prethodne vegetacijske sezone. Razvoj plodova masline od zametanja do pune zrelosti dug je i spor proces koji traje više od 5 mjeseci (35-40 tjedana). To je jedan od najdugotrajnijih perioda rasta među uobičajenim plodovima voća. Razvoj samog ploda možemo podijeliti u 5 faza:

1. Oprašeni cvijet se razvija u plod.
2. Plod ubrzano raste zbog rasta endokarpa odnosno koštice.
3. Rast ploda je usporen.
4. Plod ubrzano raste zbog rasta mezokarpa te se u stanicama nakuplja ulje.
5. Rast ploda je usporen ali se ulje i dalje nakuplja u stanicama. [5]

1.2.3. Kemijski sastav ploda masline

Glavni sastojci ploda masline su: voda, šećeri, proteini, antocijanini, oleuropein i ulje (tablica 1).
Sastojci ulja mogu se podijeliti po sposobnosti saponifikacije na osapunjive i neosapunjive.

Tablica 1. Kemijski sastav ploda masline

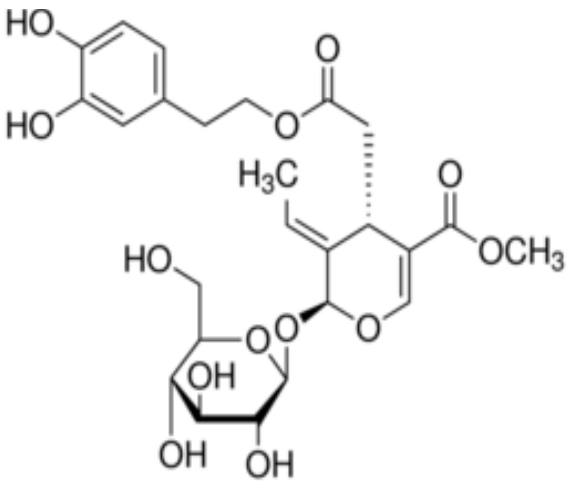
Sastojak	**% u plodu**
Voda	45-55%
Ulje	13-28%
Spojevi s dušikom	1.5-2%
Spojevi bez dušika	18-24%
Celuloza	5-8%
Pepeo	1-2%

Voda je sastojak koji je najviše zastupljen u plodu masline. U vodi su otopljene organske kiseline, tanini, oleuropein i drugi topljivi sastojci ploda. Udio vode u plodu varira te ovisi o stupnju zrelosti, sorti, klimatskim prilikama i dr.

Najzastupljeniji **šećeri** u pulpi ploda su glukoza i fruktoza. Saharoza, manoza i galaktoza su također prisutne, ali ne u svim sortama.

Proteini se nalaze u mezokarpu te njihov udio iznosi 1.5 do 3.0 %. Udio ovisi o sorti i stupnju zrelosti samog ploda. Od aminokiselina najzastupljeniji je arginin.

Oleuropein je fenolni glikozid tipičan za maslinu (slika 3). Daje gorak okus nezrelom plodu masline. Kako plodovi zriju tako se smanjuje udio oleuropeina u njima, a oni time postaju manje gorki. Općenito, sorte s malim plodovima su bogatije oleuropeinom od onih s velikim plodovima. Topiv je u vodi te se koristi u farmaceutskoj industriji.



Slika 3. Kemijska struktura oleuropeina[2]

Pulpa ploda masline sadrži i steroide, cerebrozide, sulfolipide, organske kiseline i minerale. Također, u plodu možemo pronaći male količine malonske, fumarne, vinske, mliječne, octene kiseline i trikarbonskih kiselina. Organske kiseline dolaze u obliku soli ili slobodne. Poznat je velik broj hlapivih spojeva (oko 90) koji su odgovorni za aromu maslinovog ulja, no nisu svi jednako važni niti jednako doprinose ukupnom doživljaju ulja iako se pretpostavlja da zajedno i u nižim koncentracijama utječu na senzorne karakteristike ulja. Većina hlapivih spojeva nastaje u procesima lipogeneze, unutar staničnih metaboličkih procesa. [5]

U plodu se nalaze i **pigmenti** koji mogu biti topivi u vodi i topivi u ulju. U vodi su topivi klorofil a i b, karoteni te terpenski ugljikovodici, a u ulju antocijani.

Minerali se mogu podijeliti na: makroelemente i mikroelemente. Makroelementi su kalij, natrij, kalcij i sumpor, a mikroelementi su bor, bakar, željezo, mangan i cink. U plodu također nalazimo vitamine te aromatične tvari. [6]

1.3. SORTE MASLINA

Sorte su botanički varijeteti iste genetske konstitucije, nastale odabiranjem (selekcijom) od iste vrste, a sa različitim botaničkim osobinama.

Međusobno se razlikuju po načinu rasta: obliku i bujnosti krošnje: obliku, boji i veličini lista, ploda i koštice, dobi cvatnje, broju cvjetova u grozdu, intenzitetu samooplodnje, dobi dozrijevanja, količini i kvaliteti ulja, otpornosti na studen, sušu, štetočine.
U posebnim uzgojnim uvjetima iste sorte mogu pokazivati morfološke razlike.[7]

Broj sorti maslina, koje se danas uzgajaju, izuzetno je velik. Prema nekim radovima danas se uzgaja oko 2000 sorti. Kako je maslina biljna vrsta s izvanredno dugom životnom dobi, tako postoje primjerci sorti koje su se uzgajale još prije 1000 godina. Sorta ima velik utjecaj na veličinu ploda, omjer meso/koštica, stvaranje ulja, sastav ulja, udio pojedinih masnih kiselina, stupanj njihove nezasićenosti, itd.

Sorte maslina se dijele na tri osnovne skupine: sorte za dobivanje ulja (uljne sorte), sorte za konzerviranje (stolne sorte), sorte za kombiniranu uporabu.

Od sorti za dobivanje ulja na našem području se najviše uzgajaju lastovka, levantinka, drobnica, istarska bjelica i oblica.[8]

1.3.1. Sorta oblica

Oblica je naša najraširenija sorta te se uzgaja na cijelom uzgojnom području Hrvatske. Meso i pokožica ploda oblice su čvrsti te se može koristiti i za konzerviranje.

Zastupljena je u dalmatinskim regijama uzgoja, gdje čini 90 posto asortimana. Stablo je visoko i kuglasta oblika (slika 4). List je zeleno-smeđe boje, šiljast, a plodovi su jajasta oblika, težine 2.5 -10g. Neredovito rađa, pa je u čiste nasade oblice potrebno unositi druge sorte – oprašivače (levantinka, lastovka). Plod je krupan i sadrži čak do 20% ulja. Po uporabi je uljarica i sorta za jelo.

Dobro podnosi sušu pa se uspješno uzgaja na škrtim i plitkim tlima. Pored suše, oblica je također otporna i na niske temperature i rak masline. Srednje je otporna na paunovo oko i druge bolesti masline. Veliki nedostatak ove sorte je alternativna rodnost. Razlog tome su višestruki, a najvažniji je što ona ima više od 40% funkcionalno muških cvjetova u cvatu, a mogućnost samooplodnje je veoma niska.[9]



Slika 4. Sorta masline oblica[3]

1.4. MASLINOVO ULJE

Ulje se nalazi unutar stanica ploda, smješteno je u vakuolama koje, kako se ulje nakuplja, mogu rasti, pa tako čak ispuniti cijelu stanicu. Vakuole maslinovog ulja mogu imati promjer između 39 i 63 μm.

1.4.1. Dobivanje maslinovog ulja

Koraci u proizvodnji maslinovog ulja su:

1. Berba,
2. Transport,
3. Skladištenje,
4. Odvajanje lišća,
5. Pranje,
6. Mljevenje,
7. Miješanje,
8. Odvajanje kapljevite faze od krute,
9. Odvajanje ulja od vode,
10. Filtriranje,
11. Skladištenje,
12. Pakiranje u boce,
13. Skladištenje boca i
14. Zbrinjavanje otpada.

Berba plodova:

Vrijeme i način berbe su važni za dobivanje ulja visoke kvalitete. Berba bi se trebala odvijati u fazi kada plodovi sadrže najviše ulja. Berba može biti:

- ručna i
- strojna.

Oba načina imaju prednosti i mane. Mana ručne berbe je ta što je to dugotrajan i naporan posao. Kod strojne berbe dolazi do oštećivanja plodova. Prednost strojne berbe je brzina.

Transport i **skladištenje**:

Neoštećeni plod je važno dopremiti do mjesta prerade. Skladištenje i transport maslina u plastičnim vrećama i vlažnim uvjetima nije poželjno (slika 5), te je bolje koristi plastične nosiljke (slika 6). Važno je da temperatura kod skladištenja bude od 5°C do 8°C te da je relativna vlažnost okolnog zraka 90-95%.[6]



Slika 5. Prijevoz plodova u plastičnim vrećama[4]



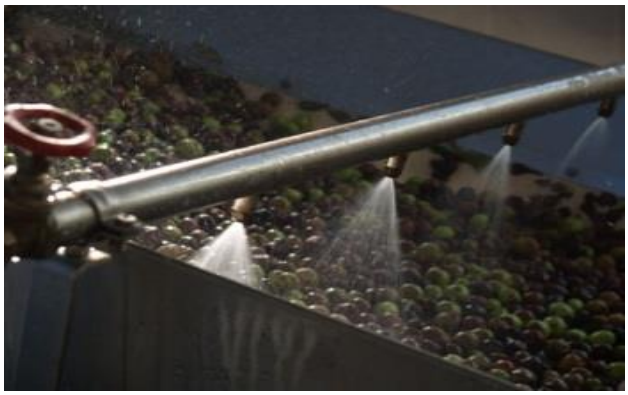
Slika 6. Plastična nosiljka za prijevoz maslina[4]

Odvajanje plodova od grančica i lišća i pranje plodova:

Plodove je potrebno odvojiti od grančica i lišća (slika 7). Zatim se oni peru hladnom vodom te prolaze preko vibrirajućih rešetki kako bi odvojili vodu i ostale nečistoće (slika 8).



Slika 7. Stroj za odvajanje lišća od plodova masline[5]



Slika 8. Pranje plodova masline[6]

Mljevenje:

Mljevenje je proces koji direktno utječe na kvalitetu ulja. Ono omogućava oslobađanje kapljica ulja iz vakuola. Dakle, to je proces kojim se razbija stjenka stanice da bi se oslobodilo ulje.
Mljevenje se obavlja uz pomoć dva tipa strojeva:

- kameni mlinovi
- metalni mlinovi.

Tradicionalno se koriste kameni (granitni) mlinovi (slika 9). Korištenjem kamenih mlinova dolazi do manjeg oslobađanja topline u usporedbi s metalnim mlinovima. Problem kod kamenih mlinova je spor rad i teško održavanje.

Mljevenje maslina moguće je obaviti i u metalnim mlinovima različitog tipa, npr. mlinovima čekićarima. Kod korištenja metalnih mlinova dio energije se pretvara u toplinu koja uzrokuje oksidaciju i kvarenje ulja.



Slika 9. Kameni mlin[7]

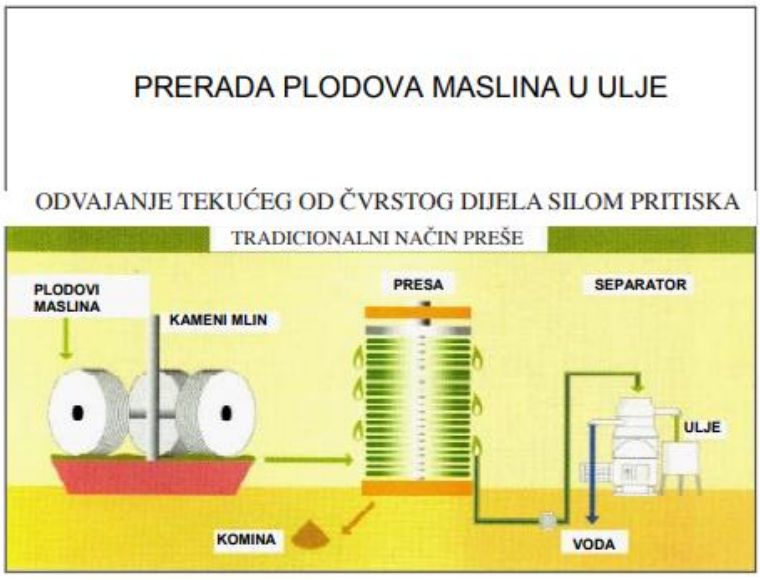
Miješanje:

Cilj miješanja je skupiti prisutno ulje u tijestu, od sitnih kapljica dobiti veće kapljice ulja procesom koalescenije odnosno spajanja uljnih kapljica. Temperatura tijesta koje se miješa treba biti 25 – 28°C. Miješanje traje 15-60 minuta ovisno o sorti, stupnju zriobe, profilu frakcije i sl.

Ekstrakcija ulja je postupak odvajanje kapljevite faze od krute faze. Obavlja se na različite načine:

1. **Prešanje:**

   Tradicionalni način (slika 10) koji koristi silu pritiska hidraulične preše. Dobiva se smjesa ulja, vode i komine.



Slika 10. Ekstrakcija ulja prešanjem[8]

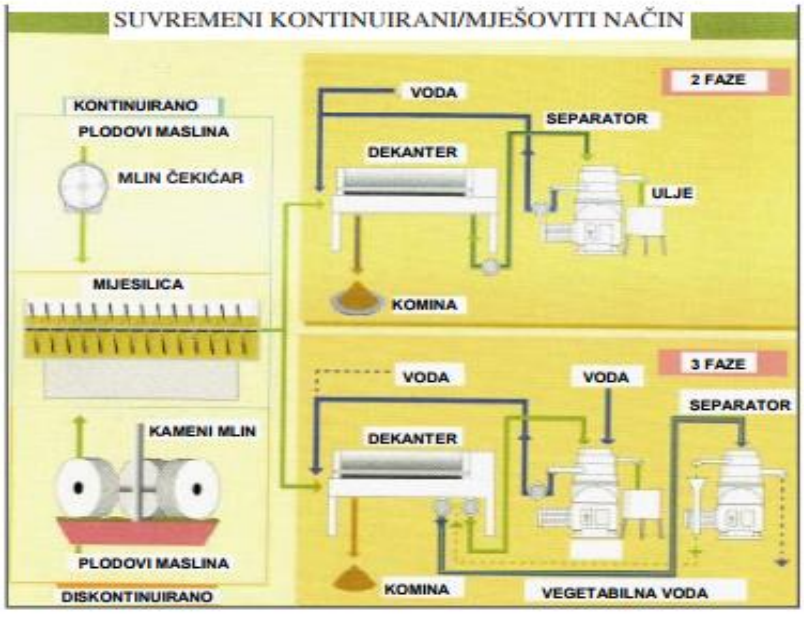
2. **Centrifugiranje:**

Centrifugiranje je noviji postupak ekstrakcije ulja (slika 11). Frakcije se odvajaju na osnovi razlike u masi pojedine frakcije. Sastojak koji ima najveću masu ostaje na vanjskom dijelu, a lakši proizvodi zadržavaju se u unutrašnjosti centrifuge.
Postoje 3 tipa centrifuge u kojoj dolazi do separacije:

a) klasične centrifuge s 3 izlaza se sastoje od bubnja koji se okreće brzinom od 3500 – 3600 okretaja u minuti. Unutar bubnja nalazi se vijak s malim brojem okretaja i cijev koja služi da se maslinovo tijesto dovodi u srednji dio uređaja. Kod ovih centrifuga iz tijesta se izdvajaju 3 frakcije: ulje, voda i komina.

b) integralne centrifuge s 2 izlaza imaju vijak koji se okreće puno sporije u odnosu na bubanj i sporiji dotok tijesta. Za vrijeme centrifugiranja ne dodaje se voda.

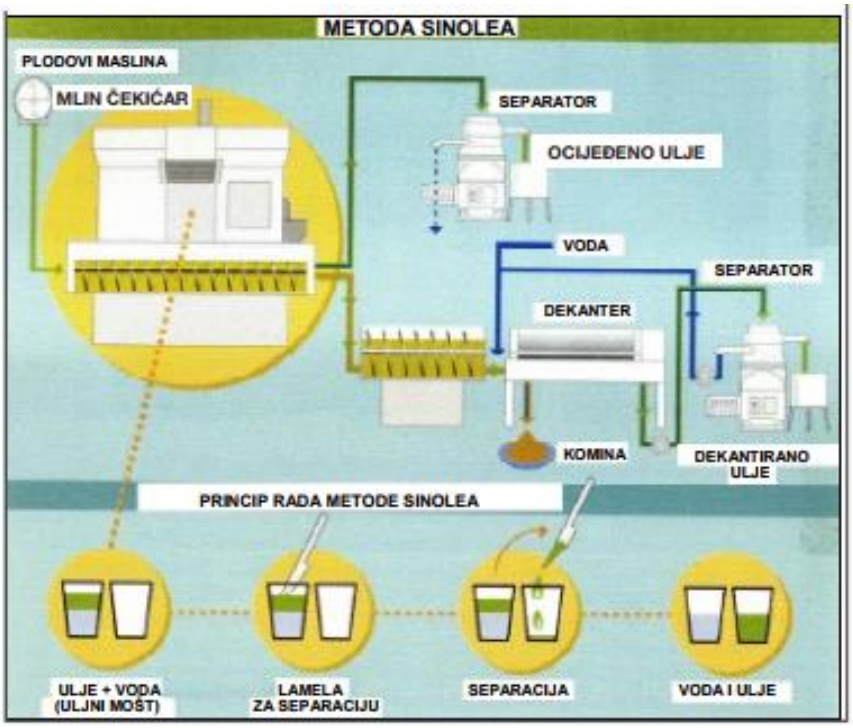
c) opcijske centrifuge s 2 ili 3 izlaza gdje se može centrifugirati s ili bez dotoka vode te je moguće reguliranje brzine okretaja vijka.



Slika 11. Ekstrakcija ulja centrifugiranjem[8]

3. **Perkloracija:**

Perkloracija je postupak koji se temelji na razlici površinske napetosti ulja i vode (slika 12). Ovaj postupak obavlja se u koritima pomoću lamela od nehrđajućeg čelika. Metalne ploče se uranjaju u tijesto, a kapljevina koja prianja na njihovu površinu postupno se sakuplja. Ovaj proces traje oko 30 min.



Slika 12. Ekstrakcija ulja perkloracijom[8]

Odvajanje ulja od vegetabilne vode:

Ovaj postupak se često radi vertikalnim centrifugiranjem, a može se raditi i dekantacijom koja je dosta spora.

Odvajanje je kod nekih ulja potrebno napraviti i nekoliko puta. Ulje dolazi u izravni kontakt s kisikom prilikom prelijevanja u drugi spremnik, pa je zbog toga ovaj postupak potrebno provesti što brže, ali ipak ne izazivajući velike turbulencije ulja. Prelijevanje se provodi lagano, niz stijenku kako bi se što manja količina kisika mogla otopiti u ulju.

Filtriranje:

Nakon prerade maslinovo ulje je mutno zbog sitnih čestica biljnog tkiva koje su zaostale u suspenziji ili disperziji. Osim tkiva, mutnoću mogu uzrokovati i kapljice biljne vode koje se nisu izdvojile centrifugiranjem. Filtracija se može provoditi preko celuloznih materijala ili uz dodatak tzv. filtarskih pomagala te korištenjem preša za filtriranje.

Skladištenje ulja:

Skladištenje se provodi s minimalnim volumenom praznog prostora u spremniku ili je taj prostor potrebno ispuniti inertnim plinom (npr. dušik). Na taj način se usporava oksidacija masnih kiselina i fenolnih spojeva. Spremnici ne smiju biti izloženi svjetlu i vlazi te su uglavnom izrađeni od inoksa.

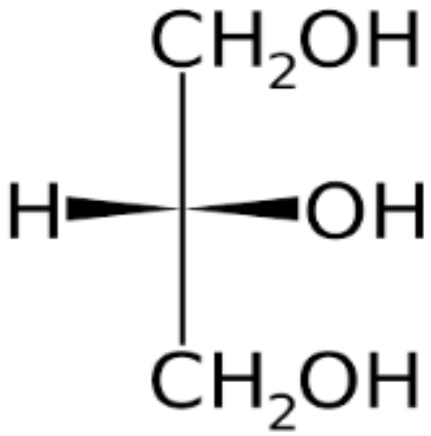
Temperatura ulja tijekom čuvanja treba se provjeravati. Ako je u bilo kojem trenutku veća od 27°C, kvaliteta ulja će biti lošija, jer dolazi do nepovratnog uništavanja fenolnih spojeva (antioksidansi) te se razvijaju loša senzorska svojstva.

1.4.2. Sastav ulja

Maslinovo ulje se sastoji od saponificirajućih i nesaponificirajućih spojeva.

Saponificirajući (osapunjivi) spojevi su slobodne masne kiseline, triacilgliceridi, diacilgliceridi, voskovi, esteri sterola, terpenski alkoholi. Saponificirajući spojevi čine 98% ulja.

Trigliceridi ili triacilgliceridi su esteri masnih kiselina i glicerola (slika 13) (tri masne kiseline vezane na tri hidroksilne skupine glicerola). U sastav triglicerida ulaze nezasićene masne kiseline (tablica 2) koje imaju 5-24 C atoma u svojoj molekuli, a najčešće ih čine masne kiseline sa 16, 17 i 18 C atoma u molekuli, a to su oleinska, palmitinska i stearinska kiselina. Zastupljenost pojedinih masnih kiselina ovisi o uzgojnom području, a najveći utjecaj ima sorta. U sastavu maslinovog ulja uglavnom prevladava oleinska kiselina. Ona predstavlja 55-83 % sadržaja svih masnih kiselina u maslinovom ulju.[5]



Slika 13. Molekula glicerola[9]

Tablica 2. Masne kiseline u sastavu ulja.

Masne kiseline	**Udio (%)**
Oleinska	55.0 – 83.0
Palmitinska	7.5 – 20.0
Linolna	3.5 – 21.0
Stearinska	0.5 – 5.0
Palmitoleinska	0.3 – 3.5
Linolenska	≤ 0.9
Miristinska	≤ 0.1
Arahinska	≤ 0.6
Behenska	≤ 0.2
Lignocerinska	≤ 0.2
Heptadekanska	≤ 0.3
Heptadecenska	≤ 0.3
Gadoleinska	≤ 0.4

Zasićene masne kiseline prisutne u maslinovom ulju su: laurinska, miristinska, palmitinska, arahinska, behenska i lignocerinska.

Maslinovo ulje visoke kakvoće ima umjerenu količinu zasićenih masnih kiselina (do 16%), izrazito visok udjel oleinske kiseline (62-82%) i optimalnu količinu višestruko nezasićenih esencijalnih masnih kiselina (8-10%).[5]

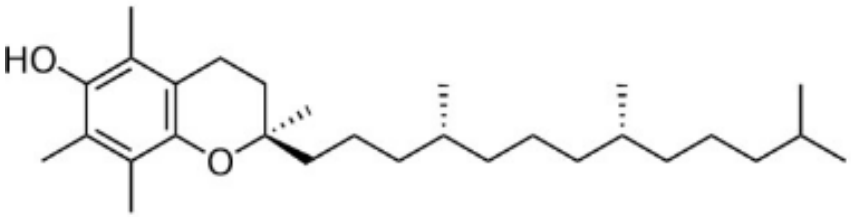
Od saponificirajućih spojeva u ulju se još nalaze voskovi i mono- i diacilglicerida. Voskovi su esteri viših masnih kiselina i viših alkohola. Prisutnost mono- i diacilglicerida u maslinovom ulju upućuje na ulje slabije kvalitete te se njihova determinacija koristi kao jedan od pokazatelja kvalitete.[3]

Nesaponificirajući spojevi zauzimaju svega 1,5-2% od ukupnog sastava ulja, ali imaju veliku važnost jer su antioksidansi i ulju daju aromu, boju. To su ugljikovodici, tokoferoli, steroli, fenoli, pigmenti, alifatski spojevi i hlapljivi spojevi.[5]

U ulju pronalazimo više vrsta ugljikovodika. Oni čine oko 60% nesaponificirajućeg dijela. To su terpenski ugljikovodici, sterolni ugljikovodici i policiklički ugljikovodici. Najzastupljeniji su terpenski ugljikovodici. Ovi spojevi mogu služiti kao indikatori kakvoće proizvoda. Najzastupljeniji terpenski ugljikovodici u maslinovom ulju su skvalen i β – karoten. Skvalen je nezasićeni ugljikovodik. Ima ulogu kao prekursor biosinteze sterola. Preostali dio ugljikovodika čine zasićeni alifatski ugljikovodici i produkti neoformacije koji potječu od sterola.[10]

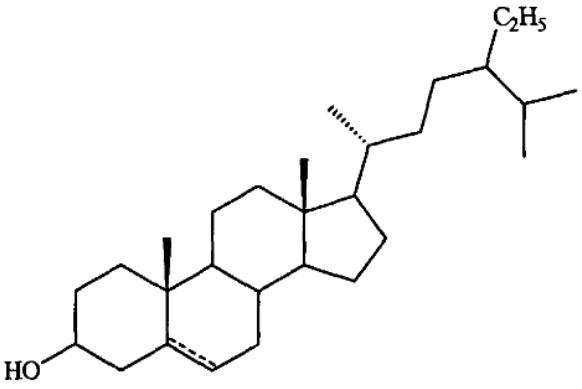
Tokoferoli su značajna skupina kemijskih spojeva koja se nalazi u svim biljnim uljima. Tokoferoli imaju antioksidacijsko djelovanje i inhibiraju proces oksidacijskog kvarenja ulja. Antioksidacijska aktivnost očituje se u neutralizaciji djelovanja slobodnih radikala koji nastaju u metabolizmu. Prosječni udjel tokoferola u maslinovom ulju iznosi 150-330 mg/kg.[11]

U najvećem iznosu je zastupljen α – oblik (vitamin E) (slika 14), koji ima najznačajniju biološku aktivnost. Uz α – tokoferol u maslinovom ulju se još nalaze β, γ i δ oblici. Kvantitativni odnos između vitamina E (izražen u mg) i udjela višestruko nezasićene masne kiseline (linolna kiselina) (izražen u g) ne bi trebao biti manji od 0,79 mg/g.[11] Kako bi α – tokoferol imao spomenutu zaštitnu ulogu u maslinovom ulju taj odnos je cca. 3 mg/g.



Slika 14. Vitamin E[10]

Steroli su velika grupa organskih spojeva. U maslinovom ulju nalazimo fitosterole, od kojih najveći značaj ima β-sitosterol (slika 15). On smanjuje crijevnu apsorpciju viška kolesterola. Osim njega u ulju nalazimo: kampesterol, kampestanol, stigmasterol, klerosterol, β-sitosterol, sitostanol, Δ5-avenasterol, Δ5-24 stigmastadienol, Δ7-stigmastenol, Δ7-avenasterol, Δ7-kampesterol, kolesterol. Od sterola je još bitan kolesterol. U maslinovom ulju je povećan udjel „dobrog kolesterola“ HLD-a.[10]



Slika 15. Molekula β-sitosterola[11]

Fenoli su ciklički spojevi kod kojih je hidroksilna skupina (-OH) direktno vezana za aromatsku jezgru. Od svih uljarica masline su najbogatije fenolnim tvarima, koje se većinom nalaze u tzv. vegetacijskoj vodi ploda. Fenoli mogu biti slobodni ili vezani u kompleksne spojeve koji se starenjem ulja raspadaju. Fenoli tvari štite od oksidacije nezasićenih masnih kiselina. Prirodna maslinova ulja, a naročito ekstra djevičansko maslinovo ulje sadrže značajnu količinu polifenolnih spojeva (50-500 mg/kg). Kod rafiniranih ulja to nije slučaj budući da se u procesu rafinacije gube prirodni fenolni spojevi. Oleuropein je glavni polifenolni spoj koji maslinovom ulju daje karakterističnu pikantnost. Hidroksitirosol, produkt razgradnje oleuropeina, sprječava oksidaciju lipoproteina niske gustoće (LDL).[10]

Pigmenti koje pronalazimo u ulju su klorofil, feofitin i karotenoidi. Oni su važni za kvalitetu proizvoda. Klorofil je zeleni pigment koji maslinovom ulju daje karakterističnu boju. Maslinovo ulje sadrži sivozeleni klorofil a i žutozeleni klorofil b, feofitin a i feofitin b koji su smeđe boje. Klorofil se lako razgrađuje u feofitin. Svježe maslinovo ulje sadrži od 0 mg/kg do 10 mg/kg klorofila i od 0,2 do 24 mg/kg feofitina. Maslinovo ulje dobiveno preradom zelenih plodova ima više klorofila i izraženiju zelenu boju. U tami ovi pigmenti djeluju kao antioksidansi, dok u prisutnosti svjetla pospješuju oksidaciju ulja.[12]

Alifatski alkoholi su prisutni u ulju u slobodnom i esterificiranom obliku. Količina im se smanjuje dozrijevanjem ploda, a najmanja je kada je udio ulja u plodu najveći. Ovi spojevi imaju ulogu biogenetskih posrednika (intermedijara) u transformacijama koje se odnose na skvalen i koje prethode nastajanju sterola.

U maslini ima dosta hlapivih spojeva (oko 90) koji su odgovorni za aromu maslinovog ulja. Nastaju u procesu lipogeneze. Najčešće su to aldehidi, ketoni i esteri.

1.4.3. Parametri kvalitete maslinovog ulja

Kriteriji kvalitete i čistoće maslinovih ulja u Hrvatskoj su propisani „Pravilnikom o uljima od ploda i komine masline“ NN 7/2009 koji je temeljen na: direktivama EU o kvaliteti i čistoći maslinovog ulja.[13]

Maslinovo ulje se prema **kvaliteti** dijeli na: ekstra djevičansko, djevičansko.

1. **Ekstra djevičansko ulje** je ulje koje se dobiva prešanjem maslina. Sadržaj masnih kiselina ne prelazi 0,8%.

2. **Djevičansko ulje** je dobiveno prešanjem maslina, a sadržaj masnih kiselina iznosi do 2%.

3. **Djevičansko maslinovo ulje lampante** je ulje neprihvatljivog okusa i mirisa propisanog za djevičanska ulja te sadržaja masnih kiselina iznad 2%. Nije namijenjeno za neposrednu potrošnju već isključivo za industrijsku upotrebu.

4. **Rafinirano maslinovo ulje** je ulje dobiveno postupkom rafinacije maslinovog djevičanskog ulja lampante pri čemu ne dolazi do promjene osnovne strukture glicerida.

5. **Ulje komine maslina** je ulje dobiveno iz komine maslina (ostatka nakon prešanja) ekstrakcijom pomoću otapala, pri čemu ne dolazi do promjene osnovne strukture triacilglicerola, a sadrži najviše 0.5% slobodnih masnih kiselina.

Prema Pravilniku o uljima od ploda i komine maslina (NN 7/2009) osnovni pokazatelji kakvoće maslinovog ulja su:

1. Postotak slobodnih masnih kiselina (**kiselinski broj**): Slobodne masne kiseline se izražavaju kao postotak oleinske kiseline, a ukazuju na stupanj hidrolitičke razgradnje. Njihovo prisustvo je posljedica procesa degradacije koji se odvijaju u plodu djelovanjem više čimbenika, a najčešći uzrok su mehanička oštećenja ploda koja uzrokuju brzu oksidaciju. Povećanjem sadržaja slobodnih masnih kiselina prehrambena i zdravstvena vrijednost maslinovog ulja značajno pada.

2. **Peroksidni broj**: Stupanj primarne oksidacije (fotooksidacija i autooksidacija) masnih kiselina tj. stabilnost i mogućnost čuvanja iskazuje se perdoksidnim brojem. Najveća dopuštena vrijednost iznosi 10 mmol O_2/kg za sve kategorije ulja koje se mogu konzumirati bez rafiniranja.

3. **K-vrijednost**: Koeficijent apsorpcije pri različitim valnim dužinama ultravioletnog spektra. Fotooksidacijom dolazi do vezivanja kisika na lanac višestruko nezasićenih masnih kiselina koji uzrokuje premještanje dvostrukih i trostrukih veza.

4. **Senzorska ocjena:** Ispituju se i utvrđuju kvalitativna i kvantitativna senzorska svojstva maslinova ulja. Rezultatima ovih parametara, maslinova ulja se klasificiraju prema uočenim pozitivnim i prevladavajućim negativnim manama te prisutnosti/odsutnosti svojstava voćnosti.

Osim ovih metoda mogu se koristiti i vrijednosti kao što su udio hlapljivih spojeva pri 103°C, udio nečistoća topivih u heksanu te udio teških metala željeza i bakra, oksidacijska stabilnost.

1.4.4. Čimbenici koji utječu na kvalitetu ulja

Čimbenici koji utječu na kvalitetu ulja su: sorta, količina ploda po stablu, zrelost plodova, klima, tlo, dostupnost vode, čuvanje plodova i zaštitne mjere.

1. **Sorta**: Sortne razlike proističu iz različitih genskih informacija. Miješanjem različitih sorti može se postići ukusno mirisna raznovrsnost te podići kvaliteta i osebujnost ekstra djevičanskog maslinovog ulja.

2. **Količina ploda po stablu**: Maslina je biljka sklona alternativnoj rodnosti, pa je česta pojava razlika u opterećenosti stabla plodovima. Uglavnom, vrijedi pravilo da manje opterećena stabla daju plodove veće mase i dimenzija s više suhe tvari i većim udjelom ulja u suhoj tvari.

3. **Zrelost plodova:** Što se tiče zrelosti ploda uglavnom berba i prerada djelomično dozrelih plodova daju veću vjerojatnost za dobivanje ulja visoke kvalitete.

4. **Klima**: Maslini odgovaraju područja s dosta svjetla i sunca te s ljetnim nedostatkom oborina. Toplina podneblja značajno utječe na dinamiku dozrijevanja plodova, a time posredno i na sastav ulja. Više nadmorske visine i hladnija područja uzrokuju veću zastupljenost nezasićenih masnih kiselina.

5. **Tlo:** Maslini odgovaraju pjeskovita i ilovasta tla sa dovoljnom količinom hranjivih tvari. pH tla bi trebao biti 6-8.

6. **Dostupnost vode:** Dostupnost vode za nadoknadu zbog evaporacije i transpiracije biljke ne utječe bitno na pokazatelje hidrolitičkog i oksidacijskog kvarenja ulja. Izrazitiji manjak vode u razdoblju prve faze dovodi do povećanja udjela fenolnih tvari u ulju.

7. **Čuvanje plodova:** Dugo čuvanje plodova do prerade nije preporučeno, posebno ne u vodi jer dolazi do naglog gubitka poželjnih te nastanka nepoželjnih mirisnih tvari.[12]

1.4.4. Kvarenje maslinovog ulja

Za vrijeme skladištenja u maslinovom ulju moguće su razne promjene koje utječu na kvalitetu. Vrsta i stupanj tih promjena ovise o uvjetima čuvanja ulja. Promjene koje nastaju mogu biti:

1. **Hidrolitičke promjene**: One su povezane s hidrolizom gliceridnog dijela i imaju kao posljedicu povećanje ukupnih masnih kiselina te promjenu okusa uzrokovanu određenim slobodnim masnim kiselinama. Glavni utjecaj na proces hidrolize imaju: vlaga, temperatura, prisutnost enzima i mikroorganizama.

2. **Oksidacija maslinovog ulja**: Oksidacija nastupa kada je ulje u kontaktu s kisikom. Postoje i drugi faktori koje utječu na oksidaciju: temperatura (povišena temperatura ubrzava oksidaciju), svjetlost, ionizacijsko zračenje i prisutnost metala (bakar, željezo). Fenolni spojevi, tokoferoli (vitamin E) i steroli, prisutni u maslinovom ulju usporavaju ili onemogućuju oksidaciju (antioksidansi).

Maslinovo ulje je otporno na oksidaciju (autooksidaciju) zbog niskog sadržaja višestruko nezasićenih masnih kiselina (linolna, linolenska kiselina) i zato što sadrži prirodne antioksidanse, dok je vrlo osjetljivo na fotooksidaciju (oksidacija pod utjecajem svjetlosti). Unatoč samoj otpornosti, do oksidacije maslinova ulja ipak dolazi. Proizvodi oksidacije ulja imaju neugodan miris i okus te značajno utječu na smanjenje prehrambene vrijednosti ulja. Esencijalne masne kiseline sadržane u maslinovom ulju, kao što su linolna i linolenska, raspadaju se pa dolazi do otapanja vitamina. Biooksidacija se događa djelovanjem mikroorganizama (nekih vrsta gljivica i bakterija).[10]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I METODE

U eksperimentalnom dijelu završnog rada korišteni su uzorci ulja dobiveni iz ploda masline sorte oblica.

Plod masline sorte oblica ubran je na pokusnom polju Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu. Berba je obavljena u listopadu 2013. godine kada je 1/3 ploda bila tamno obojena.

Plodovi su odmah poslije branja prerađeni u ulje pri čemu je korištena laboratorijska uljara Abencor mc2. Tijekom obrade, proces miješanja maslinovog tijesta proveden je pri različitim temperaturama: 26°C, 36°C i 46°C. Za svaku temperaturu ispitivan je i utjecaj vremena miješanja maslinovog tijesta. Miješanje za svaku temperaturu provedeno je u trajanju od 30, 45 i 60 min.

Uzorci maslinovog ulja čuvani su pri sobnoj temperaturi u tamnim bocama.

2.1.1. Prerada ploda u laboratorijskoj uljari Abencor mc2

Prerada najmanje količine ploda (800 g) iz koje je moguće dobiti reprezentativan uzorak maslinovog ulja osnovna je prednost laboratorijske uljare Abencor mc2. U laboratorijskoj uljari postoji mogućnost podešavanja uvjeta prerade prema zahtjevima istraživanja. Uljara se sastoji od 3 dijela: mlina, miješalice s vodenom kupelji i centrifuge (slika 16).

Jednofazni električni motor snage 1.5 kW pokreće mlin čekićar. Svi dijelovi mlina izrađeni su od nehrđajućeg čelika i lako se odvajaju što omogućuje efikasno čišćenje. Tijekom rada, lijevak za punjenje zaštiti se poklopcem od stakloplastike. Rešetke za mljevenje su različitog promjera (4,5 mm i 5,5 mm), ovisno o potrebnoj veličini usitnjenosti ploda.

Usitnjeno tijesto se nakon odvage odvodi u miješalicu s vodenom kupelji. Miješalica ima 8 mjesta za miješanje te mogućnosti regulacije temperature i vremena miješanja. Temperaturni senzori služe za kontrolu temperature. Nakon miješanja smjesa ide na centrifugiranje.

Centrifuga se sastoji od snažnog elektromotora i bubnja od nehrđajućeg čelika koji se okreće brzinom od 3500 okr./min. Nakon 90 s dolazi do zaustavljanja centrifuge te se smjesa ulja, vode i krutog dijela sakuplja u posudi na dnu uređaja. Nakon taloženja i odvajanja ulja od krute faze, uzorak čistog ulja izdvoji se dekantiranjem. Uzorak se može dodatno centrifugirati na ultracentrifugi u svrhu pročišćavanja i odvajanja eventualno zaostalog taloga ili vode.[14]



Slika 16. Laboratorijska uljara Abencor mc2

2.1.2. Rancimat metoda

Kvarenje biljnih i životinjskih masnoća, koje se u početnoj fazi može očitovati kroz pogoršanje mirisa i okusa (tzv. užeglosti), ali i promjenama u kemijskom sastavu, u velikoj je mjeri rezultat kemijskih promjena uzrokovanih djelovanjem atmosferskog kisika.

Ovi oksidacijski procesi odvijaju se polagano pri sobnoj temperaturi i nazivaju se autoksidacija. Počinju reakcijama na nezasićenim masnim kiselinama i prolaze kroz više faza koji rezultiraju raznovrsnim produktima razgradnje: peroksidima kao primarnim oksidacijskim produktima i alkoholima, aldehidima i karboksilnim kiselinama kao sekundarnim produktima oksidacije.

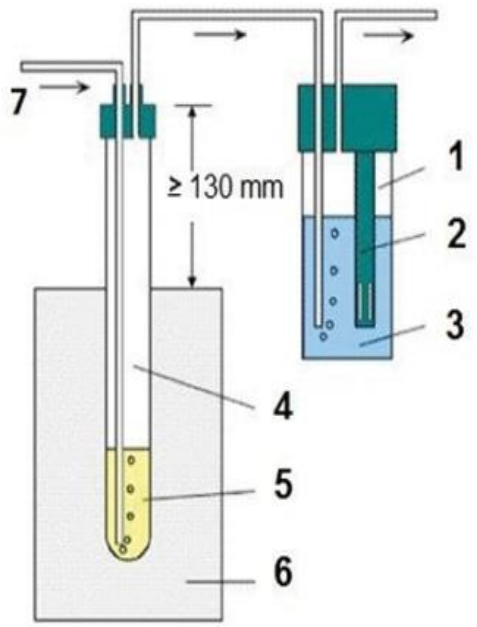
Oksidacijska stabilnost pokazatelj je kvalitete ulja i masti. Za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja i masti koristi se uređaj Rancimat 743 (Matrohm, Švicarska).

Kod Rancimat metode uzorak ulja izlaže se struji vrućeg zraka pri temperaturi od 50-220°C. Metoda se temelji na ubrzanom kvarenju ulja i masti pri povišenim temperaturama uz konstantan dovod zraka.

Indukcijski period (IP) određuje se na osnovi količine izdvojenih kratkolančanih hlapljivih organskih kiselina. Vrlo hlapljivi sekundarni oksidacijski produkti, većinom mravlja kiselina, prenose se u mjernu posudu, koja sadrži destiliranu vodu u kojoj se apsorbiraju i na taj način uzrokuju porast njene provodnosti (slika 17). Provodnost destilirane vode kontinuirano se prati. Na temelju dobivenih podataka izradi krivulja oksidacije tzv. Rancimat krivulja.

Točka infleksije dobivene krivulje je mjera oksidacijske stabilnosti uzorka.

Indukcijski period (vrijeme) je mjera otpornosti ulja prema oksidaciji. Što je indukcijski period duži to je stabilnost ili održivost ulja veća. [14]



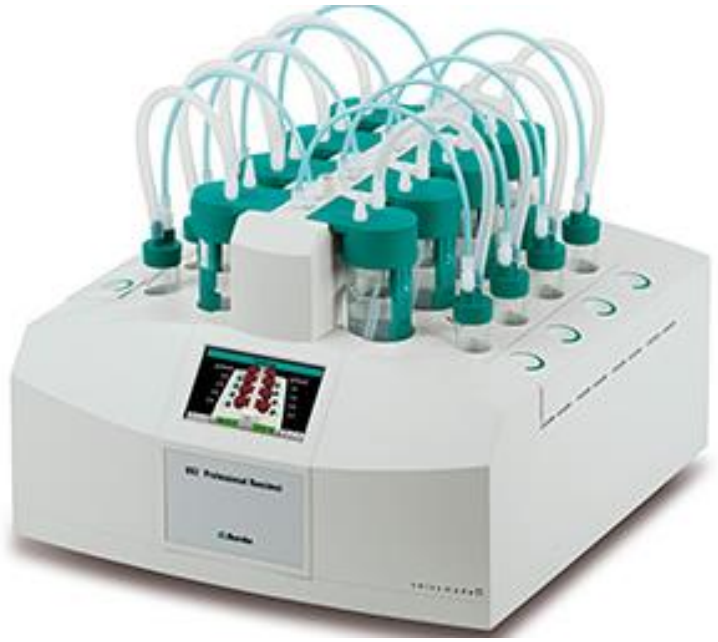
Slika 17. Shema Rancimat uređaja[12]

1. Mjerna posuda
2. Konduktometrijska čelija
3. Destilirana voda
4. Epruveta
5. Uzorak ulja
6. Grijaći blok
7. Struja vrućeg zraka

743 Rancimat Metrohm je uređaj za određivanje oksidacijske stabilnosti uzoraka koji sadrže ulje i masti (slika 18). Opremljen je s dva grijaća bloka koja sadrže po 4 mjerna mjesta (kanala). Svako mjerno mjesto može se zasebno grijati, a sve funkcije uređaja kontroliraju se računalom. Temperaturni senzori omogućavaju preciznu kontrolu.

Rancimat metodom određena je oksidacijska stabilnost uzoraka maslinovog ulja sorte Oblica proizvedenog u laboratorijskoj uljari Abencor mc2.

Svaki uzorak ulja mase 3,0 ± 0,005 g vagan je na analitičkoj vagi. Konduktometrijske posude punjene su destiliranom vodom do volumena 60 ml. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 120°C i protoku zraka 20 l/h. Rezultati mjerenja izraženi su kao indukcijski period (IP).[14]



Slika 18. Uređaj Rancimat 743 Metrohm[13]

3. REZULTATI

U tablicama 3 i 4 prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem oksidacijske stabilnosti maslinovog ulja sorte oblica Rancimat metodom, upotrebom uređaja Rancimat 743 (Metrohm, Švicarska).

Tablica 3. Eksperimentalni podaci za srpanj 2014[15]

			Indukcijsko vrijeme (h)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**I. mjerenje**	**II. mjerenje**	**III. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
Oblica	26	30	13,78	13,84	13,69	**13,77**
		45	11,94	11,81	11,68	**11,81**
		60	11,24	11,59	11,14	**11,32**
	36	30	12,12	12,08	11,69	**11,96**
		45	13,09	13,68	12,75	**13,17**
		60	11,52	12,01	11,60	**11,71**
	46	30	12,93	12,66	12,47	**12,69**
		45	12,92	13,09	12,62	**12,88**
		60	12,91	13,37	12,61	**12,96**

Tablica 4. Eksperimantalni podaci za srpanj 2016

			Indukcijsko vrijeme (h)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**I. mjerenje**	**II. mjerenje**	**III. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
Oblica	26	30	11,07	11,22	11,46	**11,25**
		45	9,69	9,74	9,80	**9,74**
		60	4,03	4,04	3,83	**3,97**
	36	30	8,78	8,64	8,61	**8,68**
		45	9,83	9,54	9,53	**9,63**
		60	9,14	9,24	9,29	**9,22**
	46	30	7,40	7,44	7,71	**7,52**
		45	10,42	10,54	10,99	**10,65**
		60	10,31	10,57	10,45	**10,44**

4. RASPRAVA

Maslinovo ulje dobiva se postupkom mljevenja (gnječenja) i prešanja zrelih plodova masline. Karakteristično je po svojim svojstvima, ima veliku vrijednost u čovjekovu životu i važnost kod zdravog načina prehrane. Samo ulje kao i njegova kvaliteta ovisi o mnogim čimbenicima, a to su: kvaliteta plodova masline, postupak prerade i način čuvanja dobivenog ulja. Navedeni čimbenici koje smo nabrojili imaju najveći utjecaj na senzorska svojstva, kemijski sastav i oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja, a samim time i na njegovu kvalitetu.

Kakva će kvaliteta maslinovog ulja biti ovisi i o brojnim postupcima prerade plodova masline u ulje. Miješanje maslinovog tijesta spada u najvažnije postupke prerade gdje treba obratiti pozornosti na temperaturu i vrijeme miješanja, jer kvaliteta maslinovog ulja dosta ovisi o tim proizvodnim koracima. Tijekom ovih postupaka treba očuvati kemijski sastav ulja te ne bi smjelo doći do gubitaka sastojaka negliceridnog dijela koji su, iako se nalaze u malim količinama u ulju, izuzetno važni za osiguranje visoke kakvoće maslinovog ulja

.

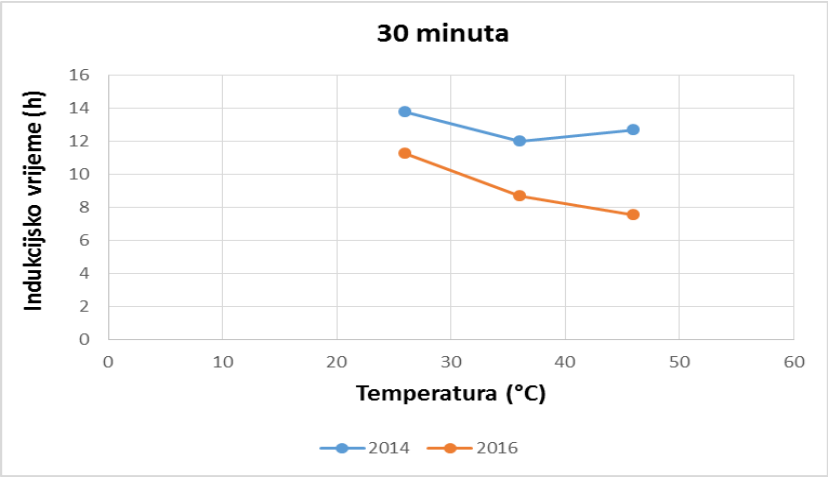
Do kvarenja maslinovog ulja dolazi u prisutnosti kisika odnosno oksidacijskim procesima. Jedan od pokazatelja kvalitete maslinovog ulja je upravo otpornost maslinovog ulja. Ovisi o temperaturi i vremenu miješanja tijesta te o uvjetima i vremenu skladištenja maslinovog ulja. Određivanjem oksidacijske stabilnosti ulja mogu se odrediti najpovoljniji procesni uvjeti prerade maslina.

U radu je ispitivan utjecaj proizvodnih uvjeta i vremena skladištenja na kvalitetu ulja dobivenog iz plodova maslina sorte oblica u svrhu određivanja najpovoljnijih procesnih uvjeta kako bi se dobilo maslinovo ulje najbolje kvalitete. Plod masline prerađen je u ulje u laboratorijskoj uljari Abencor mc2. Miješanje maslinovog tijesta provedeno je pri različitim temperaturama: 26°C, 36°C i 46°C. Za svaku temperaturu miješanje je provedeno u trajanju od 30, 45 i 60 minuta. Dobiveni uzorci maslinovog ulja do analize skladišteni su u tamnim bocama na sobnoj temperaturi.

Oksidacijska stabilnost ulja određena je Rancimat metodom pomoću automatiziranog uređaja Rancimat 743 Metrohm. Mjerenja su izvršena na uzorcima ulja mase 3.0 ±

0.005 g pri temperaturi 120°C i protoku zraka 20l/h. Rezultat mjerenja izražen je kao indukcijsko vrijeme i pokazatelj je oksidacijske stabilnosti maslinovog ulja (tablica 3 i 4).

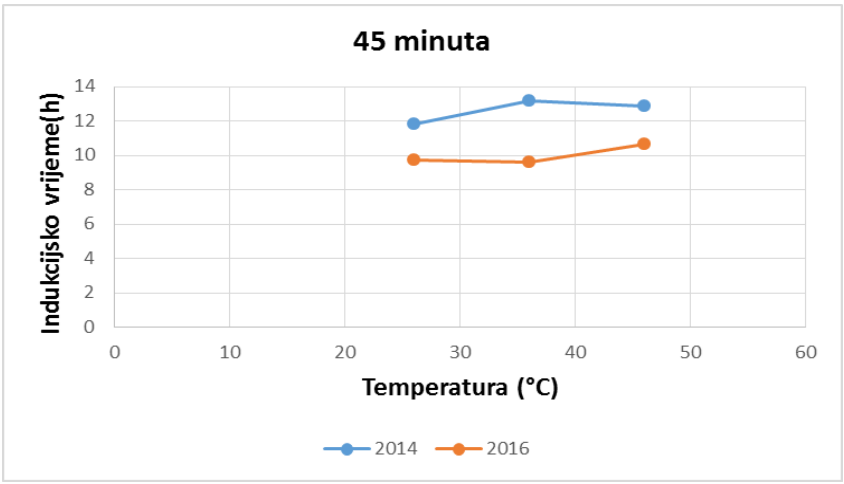
Ovisnost indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 30 min. (slika 19).



Slika 19. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 30 min

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod temperature 26°C

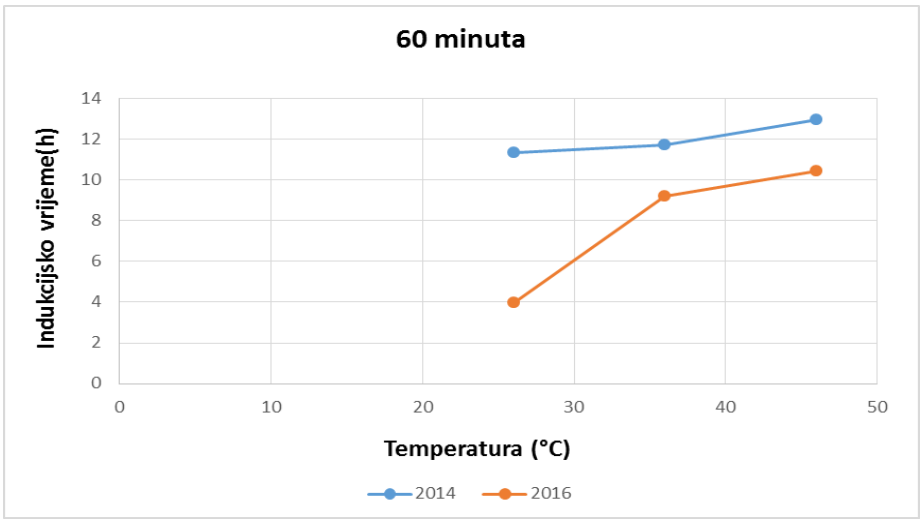
Ovisnost indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 45 min (slika 20).



Slika 20. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 45 min

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod temperature 36°C za analizu napravljenu 2014. god. te 46°C za analizu iz 2016. god.

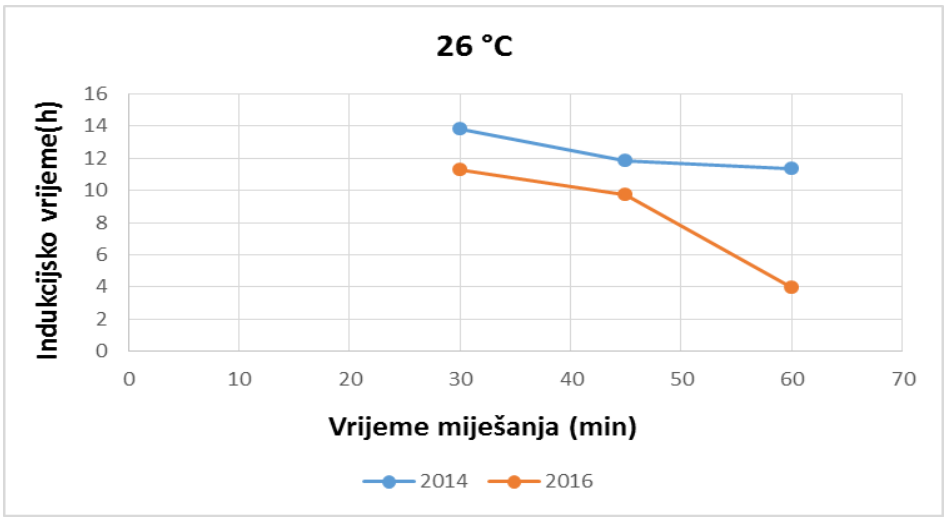
Ovisnost indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 60 min (slika 21).



Slika 21. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 60 min

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod temperature 46°C.

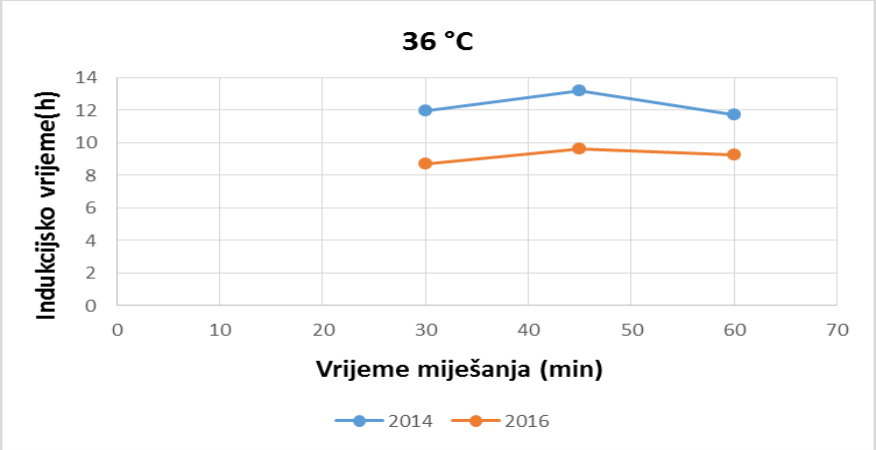
Ovisnost indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 26°C (slika 22)



Slika 22. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 26°C

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod vremena miješanja od 30 minuta.

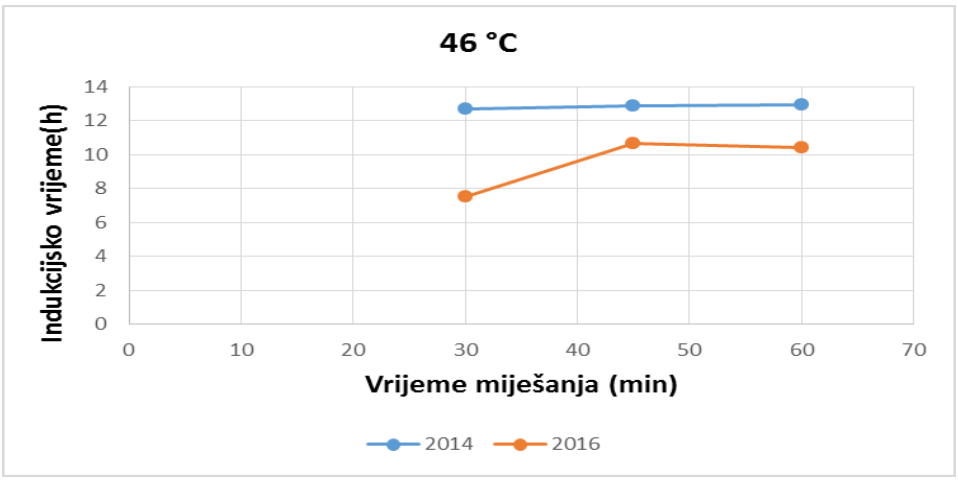
Ovisnost indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 36°C (slika 23).



Slika 23. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 36°C

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod vremena miješanja od 45 minuta.

Ovisnost indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 46°C (slika 24).



Slika 24. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 46°C

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod vremena miješanja od 45 minuta.

Iz prikazanih dijagrama vidljivo je da se vrijednost indukcijskog vremena smanjuju kako raste period skladištenja ulja.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata na maslinovom ulju dobivenom iz plodova sorte oblica pri različitoj temperaturi miješanja, vremenu miješanja maslinovog tijesta i vremenu skladištenja maslinovog ulja, te dobivenih rezultata, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Oksidacijska stabilnost maslinovog ulja ovisi o vremenu miješanja i temperaturi miješanja maslinovog tijesta.

- Vremenom skladištenja oksidacijska stabilnost se značajno smanjuje

- Povećanjem vremena miješanja oksidacijska stabilnost se povećava se s porastom temperature miješanja.

- Pri 26°C oksidacijska stabilnost opada porastom vremena miješanja.

- Pri višim temperaturama (36°C i 46°C) vrijeme miješanja ne utječe značajno na oksidacijsku stabilnost.

6. LITERATURA

1. http://www.maslinovo.hr/procitaj/povijest-maslinarstva-na-podrucju-mediterana/16/
2. https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjR4L3xlNTWAhWLvBoKHX-JCogQFggnMAA&url=http%3A%2F%2Fhrcak.srce.hr%2Ffile%2F7374&usg=AOvVaw2jdNuJWlU5xm1WCVVAUpqK
3. Darko Kantoci, Maslina, Glasnik Zaštite Bilja, 2006.
4. M. Bogunović, A. Bensa, S. Husnjak i B. Miloš, Pogodnost tala Dalmacije za uzgoj maslina, Agronomski glasnik: Glasilo Hrvatskog agronomskog društva, 2010.
5. T. Klepo, Đ. Benčić, Utjecaj genotipa na kemijski sastav maslinovog ulja, Glasnik zaštite bilja, 5/2014.
6. Ivica Ljubenkov, Predavanja iz kolegija Prerada maslina, Kemijsko tehnološki fakultet Split, 1997.
7. D. Elezović, Maslina, Mediteranska poljoprivredna biblioteka, Split, 1997.
8. http://www.agroportal.hr/maslinarstvo/1924 (21.06.2017.)
9. https://www.agroklub.com/vinogradarstvo/sortiment-najprofitabilnijih-maslina-u-hrvatskoj/10898/; (21.06.2017.)
10. M. Žanteić, M. Gugić, Zdravstvene vrijednosti maslinovog ulja, POMOLOGIA CROATICA Vol. 12 - 2006., br. 2
11. http://hrcak.srce.hr/file/239733
12. S. Štambuk, Glavni čimbenici koji utječu na kvalitetu ulja, Poljoprivredna savjetodavna služba Zagreb, 2012.
13. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_01_7_173.html
14. T. Moslavac, A. Pozderović, A. Pichler, A. Perl Pirički, K. Volmut, Đ. Benčić, Komparativna studija oksidacije stabilnosti različitih biljaka s Rancimat metodom i oven testom, Glasnik zaštite bilja 4/2010
15. M.Čelan, Utjecaj temperature, vremena miješanja i vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog od sorte oblica, završni rad Split, rujan 2015.

7. IZVOR SLIKA

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Olive
2. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/12247?lang=en&region=HR
3. http://www.paicusa.hr/hr/80/rodnost-oblice/
4. http://www.savjetodavna.hr/vijesti/31/3853/prijevoz-i-cuvanje-ploda-maslina/
5. 5.http://www.smokvina.hr/hr/kategorije/last-minute-putovanja-i-posebne-ponude/cistac-lisca-stroj-za-ciscenje-maslina-puhalica
6. http://blog.dnevnik.hr/geomir/2010/11/1628386236/maslina-je-obrana.html
7. http://blog.dnevnik.hr/geomir/2015/01/1631914665/zrnovnica.html
8. Ivica Ljubenkov, Predavanja iz kolegija Prerada maslina, Kemijsko tehnološki fakultet Split, 1997.
9. https://sh.wikipedia.org/wiki/Lipidi
10. https://en.wikibooks.org/wiki/Structural_Biochemistry/Chemistry_of_important_organic_molecules_in_Biochemistry/Vitamin_E
11. https://en.wikipedia.org/wiki/Beta-Sitosterol
12. T. Moslavac, A. Pozderović, A. Pichler, A. Perl Pirički, K. Volmut, Đ. Benčić, Komparativna studija oksidacije stabilnosti različitih biljaka s Rancimat metodom i oven testom, Glasnik zaštite bilja 4/2010
13. http://eqdb.nrf.ac.za/equipment/other/methrom-743-rancimat