Utjecaj temperature i vremena miješanja te vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost maslinova ulja dobivenog iz plodova masline sorte oblica

Šušnjara, Matea

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:167:640978

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ TEMPERATURE I VREMENA MIJEŠANJA TE VREMENA SKLADIŠTENJA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST MASLINOVOG ULJA DOBIVENOG IZ PLODOVA MASLINA SORTE OBLICA

ZAVRŠNI RAD

MATEA ŠUŠNJARA

Mat.br. 1430

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI

UTJECAJ TEMPERATURE I VREMENA MIJEŠANJA TE VREMENA SKLADIŠTENJA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST MASLINOVOG ULJA DOBIVENOG IZ PLODOVA MASLINA SORTE OBLICA

ZAVRŠNI RAD

MATEA ŠUŠNJARA

Mat.br. 1430

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

PROFESSIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND MATERIALS

INFLUENCE OF TEMPERATURE, MIXING TIME AND STORAGE TIME ON THE OXIDATIVE STABILITY OF OLIVE OIL OBTAINED FROM THE OLIVE VARIETY OBLICA

BACHELOR THESIS

MATEA ŠUŠNJARA

Parent number: 1430

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Stručni studij kemijske tehnologije, smjer Kemijska tehnologija i materijali

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 TEMPERATURE I VREMENA MIJEŠANJA TE VREMENA SKLADIŠTENJA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST MASLINOVOG ULJA DOBIVENOG IZ PLODOVA MASLINASORTE OBLICA

Matea Šušnjara, 1430

Sažetak:

Maslinova ulja se kategoriziraju ovisno o njihovoj kvaliteti. Na konačnu kvalitetu maslinovog ulja utječe više faktora kao što su kvaliteta plodova masline, postupak prerade i način čuvanja dobivenog ulja.

U procesu prerade posebnu pozornost treba obratiti na postupak miješanja maslinova tijesta. Tijekom miješanja moguć je gubitak polifenola, što će u konačnici utjecati na kvalitetu maslinovog ulja i njegovu daljnju zaštitu od oksidacije. Nakon prerade dobiveno ulje se čuva u svježem i prozračnom prostoru pri konstantnoj temperaturi u posebnim spremnicima zaštićeno od kontakta s kisikom.

Poznavanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti ulja važno je kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete, naročito senzorskih svojstava.

U ovom radu ispitivan je utjecaj temperature, vremena miješanja i vremena skladištenja na kvalitetu maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte Oblica. Ispitivanja su pokazala da je najveću oksidacijsku stabilnost imalo maslinovo ulje dobiveno pri temperaturi miješanja 36 ℃. Vrijeme miješanja nije imalo značajniji utjecaj na oksidacijsku stabilnost ulja.

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

Rad sadrži: 41 stranica, 14 slika, 10 tablica, 12 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ani Radović
2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović
3. Renato Stipišić, v. pred.

Datum obrane: 28. rujna 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 Split

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 TEMPERATURE, MIXING TIME AND STORAGE TIME ON THE OXIDATIVE STABILITY OF OLIVE OIL OBTAINED FROM THE OLIVE VARIETY OBLICA

Matea Šušnjara, 1430

Abstract:

Olive oils are categorized depending on their quality. The quality of olive oil ultimately is being determined by several factors, such as the quality of olives, procedure of processing and the way oil is being stored.

In the processing procedure, special attention should be given to the process of olive doughs mixing. During the process of mixing, there is a possibility of polyphenols degradetion, which will ultimately affect the quality of olive oil and its further resistance to oxidation. After processing, obtained oil is kept in fresh and airy environment at a constant temperature in the special containers without contact with oxygen.

Knowing the oxidation stability and sustainability of oil is important in order to predict for how long the oil can be preserved from stronger expressed oxidation without any significant changes in its quality, particularly sensory properties.

In this paper the influence of temperature, mixing time and storage time on the quality of olive oil obtained from the Oblica olive variety was examined. The study revealed that the highest oxidation stability showed the olive oil obtained by mixing at temperatire of 36 ℃. The mixing time had no significant effect on the oxidation stability of oil.

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

Thesis contains: 41 pages, 14 figures, 10 tables, 12 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ani Radović, associate prof. – chair person
2. Sandra Svilović, associate prof. – member
3. Renato Stipišić, full prof. - supervisor

Defence date: September, 28. 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 pod nazivom "Utjecaj temperature i vremena miješanja te vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte oblica", izrađen je u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom Renata Stipišića, v.pred., u razdoblju od siječnja do studenog 2016. godine i tijekom kolovoza i rujna 2017. godine, te je dijelom financiran sredstvima projekta Hetmix (HRZZ).

Veliku zahvalnost, ovim putem, želim uputiti mentoru, *Renatu Stipišiću, v.pred., na predloženoj temi, stručnoj pomoći, savjetima i strpljenju tijekom izrade završnog rada.*

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju i pruženoj podršci tijekom cijelog studija jer su vjerovali u mene i onda kada ja nisam.

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 743 uređaja.
- Odrediti utjecaj vremena miješanja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte Oblice uz pomoć automatiziranog Rancimat 743 uređaja.
- Odrediti utjecaj vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte Oblice uz pomoć automatiziranog Rancimat 743 uređaja.

SAŽETAK:

Maslinova ulja se kategoriziraju ovisno o njihovoj kvaliteti. Na konačnu kvalitetu maslinovog ulja utječe više faktora kao što su kvaliteta plodova masline, postupak prerade i način čuvanja dobivenog ulja.

U procesu prerade posebnu pozornost treba obratiti na postupak miješanja maslinova tijesta. Tijekom miješanja moguć je gubitak polifenola, što će u konačnici utjecati na kvalitetu maslinovog ulja i njegovu daljnju zaštitu od oksidacije. Nakon prerade dobiveno ulje se čuva u svježem i prozračnom prostoru pri konstantnoj temperaturi u posebnim spremnicima zaštićeno od kontakta s kisikom.

Poznavanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti ulja važno je kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete, naročito senzorskih svojstava.

U ovom radu ispitivan je utjecaj temperature, vremena miješanja i vremena skladištenja na kvalitetu maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte Oblica. Ispitivanja su pokazala da je najveću oksidacijsku stabilnost imalo maslinovo ulje dobiveno pri temperaturi miješanja 36 ℃. Vrijeme miješanja nije imalo značajniji utjecaj na oksidacijsku stabilnost ulja.

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

SUMMARY

Olive oils are categorized depending on their quality. The quality of olive oil ultimately is being determined by several factors, such as the quality of olives, procedure of processing and the way oil is being stored.

In the processing procedure, special attention should be given to the process of olive doughs mixing. During the process of mixing, there is a possibility of polyphenols degradetion, which will ultimately affect the quality of olive oil and its further resistance to oxidation. After processing, obtained oil is kept in fresh and airy environment at a constant temperature in the special containers without contact with oxygen.

Knowing the oxidation stability and sustainability of oil is important in order to predict for how long the oil can be preserved from stronger expressed oxidation without any significant changes in its quality, particularly sensory properties.

In this paper the influence of temperature, mixing time and storage time on the quality of olive oil obtained from the Oblica olive variety was examined. The study revealed that the highest oxidation stability showed the olive oil obtained by mixing at temperatire of 36 ℃. The mixing time had no significant effect on the oxidation stability of oil.

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

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Maslina 2
2.1.1. Plod masline 2
2.1.2. Građa ploda masline 3
2.1.3. Faze razvijanja ploda masline 5
2.2. Maslinovo ulje 10
2.2.1. Dobivanje maslinovog ulja 11
2.2.2. Kvarenje maslinovog ulja 17
2.2.3. Metode određivanja kvalitete maslinovog ulja 20
3. EKSPERIMENTALNI DIO 25
3.1. Materijali i metode 25
3.1.1. Prerada ploda u laboratorijskoj uljari (Abencor mc2) 25
3.1.2. Rancimat test (određivanje oksidacijske stabilnosti) 27
4. REZULTATI 29
5. RASPRAVA 33
6. ZAKLJUČAK 39
7. LITERATURA 40

1. UVOD

Maslina (*Olea europea L.)* je zimzeleni grm ili stablo iz istoimene porodice maslina (*Oleaceae*). Pretpostavlja se da je njeno prvobitno stanište područje današnjih država Sirije i Iraka, odakle se proširila po čitavom Mediteranu.

Od davnina na mediteranskom području, maslinovo ulje prvenstveno se koristilo za ljudsku prehranu. Maslinovo ulje sadrži hranjive sastojke i vitamine te posjeduje ljekovita svojstva. Zbog visokog sadržaja antioksidansa pomaže u borbi protiv raka, ima blagotvoran utjecaj na rad srca i krvnih žila, rast djece te usporava starenje.

Djevičanska maslinova ulja dobivena su od ploda masline isključivo mehaničkim ili drugim fizičkim postupcima u posebnim termičkim uvjetima koji ne uzrokuju neželjene promjene ulja. Zbog toga se djevičanska maslinova ulja smatraju jednim od najcjenjenijih ulja te se konzumiraju u nerafiniranom obliku.

U stručnoj i znanstvenoj literaturi o kvaliteti maslinovog ulja piše se s različitih gledišta te na različite načine. Uvjeti prerade maslina jedan su od čimbenika koji imaju utjecaj na kvalitetu maslinovog ulja.

2. OPĆI DIO

2.1. Maslina

Maslina, *Olea europea L.,* pripada suptropskim kulturama, ali se dobro prilagodila umjerenoj klimi. Stablo je razgranato, naraste do 10 metara visine tvoreći nepravilno, kvrgavo deblo s mnogo grana i širokom krošnjom. Korijen je vretenast, razgranat i jako razvijen. Kora je u početku glatka, sivkasta, kasnije postane hrapava i ispuca u tamne ljuske. Pupovi su prekriveni sivkastim dlakama. Listovi su zimzeleni, kožnati i duguljasti, dužine 5-10 cm, širine do 2 cm, cjelovitog ruba, ušiljenog vrha, na naličju srebrnkastosivkasti. Nalaze se na kratkim peteljkama. Cvjetovi su dvospolni, jednodomni, pravilni, sitni, ugodna mirisa, skupljeni u rahle metličaste cvatove i rastu iz pazušaca listova. Maslina cvate u travnju i svibnju. Plod masline je bobica duguljastog ili okruglog oblika. Dozrijeva u rujnu i listopadu[1].

Maslina je zbog svoje čvrstoće i otpornosti simbol snage.

2.1.1. Plod masline

Plod je mesnata, jajasta koštica, duga 1-3 cm, široka do 2 cm. U početku je zelena, dozrijevanjem postane tamno modra, crna ili smeđezelena. Veličina i oblik ploda, odnos koštice i mesa te količina ulja i drugih sastojaka, prvenstveno su odlike pojedine vrste.

Plod masline počinje se razvijati tijekom ljeta i oko rujna dostiže fazu koja se naziva zrelost. Tijekom zriobe zelena boja ploda mijenja se u zeleno-žutu, zatim crvenkastu i na kraju u tamno ljubičastu boju.

Plod svih vrsta maslina sadrži ulje. Većina ulja (98%) nalazi se u mesu ploda. Sadržaj ulja ovisi o sorti, uvjetima uzgoja i indeksu zrelosti.

Tablica 1. Kemijski sastav ploda masline[2]

KEMIJSKI SASTAV	PLOD MASLINE (%)
Voda	oko 70
Ulje	od 13-28
Polisaharidi	od 3-6
Šećer	oko 2
Pektin	oko 1,5
Proteini	od 1,5-2,5

Uz kemijske tvari navedene u tablici 1, plod masline sadrži još polifenole (oleuropein koji je odgovoran za gorčinu nezrelih plodova), vitamine (tiamin, riboflavin, niacin, provitamin A, te D, F i E), pigmente (klorofil i karotenoidi koji daju zelenu boju), enzime (potiču i podržavaju mnoge kemijske procese u plodu i ulju) te aromatične tvari (odgovorne za miris i okus masline).

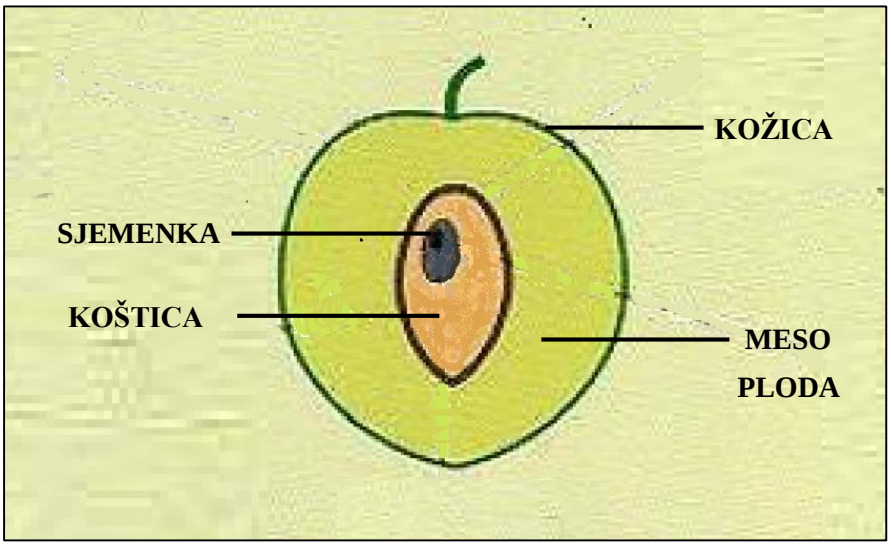
2.1.2. Građa ploda masline

Masa ploda masline u prosjeku se kreće od 0,5 do 15 g, dužina je prosječno 1 do 3 cm, a promjer 1 do 2 cm.

Plod masline je koštica koja se sastoji od 4 dijela slika 1:

- **kožica (epikarp) –** udio kožice u ukupnoj masi ploda dostiže 2-4%. Vanjski dio je zelene boje i gladak. Tijekom sazrijevanja može mijenjati boju od svijetlo zelene do ružičasto crvene i crne, ovisno o sorti masline. Kožica je najčešće prekrivena masnom voštanom prevlakom, a izgrađena je od pektina, celuloze i voska.

- **meso ploda (mezokarp) –** udio mesa ploda u ukupnoj masi ploda dostiže 70-85%. Osim vode, u kojoj su otopljeni mnogi organski spojevi i minerali, sadrži i prosječno 19,5% ulja. Meso ploda maslina izgrađeno je od parenhimskih stanica različite čvrstoće, te staničnih membrana od celuloze i lignina. Te stanice su bogate uljem, pa čine najveći i tehnološki najvažniji dio ploda. Čvrstoća mesa ovisi o staničnim pregradama (lamele). Što je plod čvršći to se iz njega ulje sporije i teže cijedi, ali zato bolje čuva od berbe do prerade. Ukupna količina ulja u plodovima ovisi o stupnju zrelosti, sorti, dobu berbe i o načinu čuvanja plodova.
- **koštica (endokarp) –** udio koštice u ukupnoj masi ploda dostiže 13-23%, i sadrži približno 0,1% ulja. To je drvenasti dio ploda koji u sebi nosi sjemenke.
- **sjemenka –** udio sjemenke u ukupnoj masi ploda dostiže 2-4% sa prosječnim sadržajem ulja od 0,9%,



Slika 1. Presjek ploda masline

Sastav ploda masline i njegovih dijelova u stanju fiziološke zrelosti prikazan je u tablici 2.:

Tablica 2. Sastav ploda masline[3]

Sastojci	Plod masline (%)	Meso ploda (%)	Koštica (%)	Sjemenka (%)
Voda	45-55	50-60	10	30
Ulje	13-28	15-30	0,7	27
Dušični spojevi	1,5-2,0	2-4	3,3	10
Nedušični spojevi	18-24	3-7	79	29
Celuloza	5-8	3-6		
Pepeo	1-2	1-2	4,0	1,5
Ostali spojevi	-	-	3,0	2,5

2.1.3. Faze razvijanja ploda masline

Cvatnja: cvjetovi masline mogu biti dvospolni ili potpuni, što znači da imaju prašnike (muški spolni organi) i tučak (ženski spolni organ). Otvaranje cvjetova ne počinje istovremeno. Prvo se otvaraju cvjetovi na južnoj strani i na donjim dijelovima rese. Otprilike 24 h nakon otvaranja izlaze peludna zrnca i počinje oprašivanje[4]. Vremenski uvjeti imaju jako izražen utjecaj na period cvatnje, pa je na temelju njihova praćenja moguće pretpostaviti urod maslina. Optimalni vremenski uvjeti su temperatura oko 22℃ i lagani povjetarac.

Rast ploda: oprašeni cvijet se razvija u plod. Nakon 10-14 dana vidi se mali plod koji se sastoji od koštice (endokarpa) i endosperme. Plod ubrzano raste zbog rasta koštice koja okružuje embrio u razvoju.

U periodu nakon 4 tjedna možemo razlikovati i ostale dijelove od kojih se sastoji plod masline (kožica, meso ploda i koštica). Potom je rast ploda usporen. Sjemenka i koštica postižu svoju najveću veličinu, te je uz to koštica postigla tvrdoću. Slijedi opet ubrzani rast ploda jer je ubrzan rast mesa ploda (mezokarpa). U ovome periodu dolazi do prikupljanja većine ulja u stanicama mesa ploda.

Dozrijevanje ploda: započinje kada tamno zeleni plodovi poprimaju svijetlozelene i žućkaste nijanse. Nastavlja se kroz intenziviranje karakteristične boje plodova, a završava kada plodovi poprime boju koja je karakteristična za sortu masline[4].

2.1.4. Sorte maslina

Postoji više od 300 sorti masline. Sorte se međusobno razlikuju po svojim biološkim i gospodarskim osobinama. U Hrvatskoj se danas uzgaja mnogo domaćih sorti maslina, a u suvremenim se nasadima osim značajnih domaćih sorti uvode i mnoge gospodarski vrijedne sorte uvezene ponajviše iz Italije i Francuske. Osnovna podjela sorti maslina polazi od njihove namjene, pa se svrstavaju u uljne, stolne i mješovite sorte.

Uljne sorte su sorte maslina koje se koriste za dobivanje ulja. U svojim plodovima imaju veći sadržaj ulja nego stolne masline i uglavnom su sitnijeg ploda.

Stolne sorte su sorte maslina koje se koriste za jelo. Krupnijeg su ploda, s povoljnijim odnosom mesa i koštice i manjim sadržajem ulja.

Mješovite sorte su sorte maslina koje se mogu koristiti i za jelo i za dobivanje ulja.

Od uljnih sorti na našem području najviše se uzgajaju Drobnica, Levantinka, Lastovka i Istarska bjelica. Od stolnih sorti zastupljene su Dužica i Murgulja, a mješovite sorte su Oblica, Crnica i Buža. Osim ovih sorti, na našem području prisutne su i uvozne sorte uglavnom talijanskog podrijetla:

- Uljne sorte: Leccino, Pendolino, Coratina, Frantoio, Maurino i Rosciola.
- Stolne sorte: Santa catarina, Cucco, Picholine, Ascolana tenera.
- Mješovite sorte: Itrana, Carolea.

Najzastupljenije uzgojno područje maslina sorte **Drobnica** su otok Korčula i zadarsko područje. Drobnica ima uspravan rast, visoko deblo te bujnu i uspravnu krošnju. Razvija kratke, uske, na vrhu zaoštrene listove zagasito zelene boje. Plod je sitan, mase oko 2.5 g (slika 2.), a sadržaj ulja u plodu je oko 18%. Otporna je na rak masline i trulež, a osjetljiva na paunovo oko, čađavicu i svrdlaša.[5]



Slika 2. Drobnica

Levantinka je uljna sorta. Razvija jako i razgranato stablo, kuglaste krošnje. Plod je srednje veličine, duguljast s malim vrškom, prosječne mase 4 g (slika 3.). Količina ulja u plodu obično se kreće od 16 do 22%. Levantinka je samooplodna, donosi redovit i obilan prinos. Osjetljiva je na napad potkornjaka i paunovog oka .



Slika 3. Levantinka

Oblica je naša najbrojnija, najstarija i najpoznatija sorta. Uvrštava se u skupinu maslina mješovitih svojstava, plod se koristi i za dobivanje ulja i za konzerviranje. Razvija srednje bujna stabla, okruglaste krošnje tamnozelene boje lišća. Raste na svim tipovima tla od dubokih do plitkih i skeletnih. Često se sadi u jednosortnim nasadima bez prisutnosti kvalitetnog oprašivača i na škrtim tlima, pa je zbog toga nepravedno proglašena sortom koja neredovito rađa.

Plod masline sorte Oblica (slika 4.) je okruglast, srednje krupan (oko 5 g). Debela kožica se u punoj zrelosti lako odvaja od čvrstog i tamno obojenog mesa. Količina ulja u plodu obično se kreće od 17 do 22%.

Oblica je rana sorta, slabo samooplodna. Otporna je na sušu, vjetrove i hladnoću i zadovoljava se plitkim i skeletnim tlima. Usprkos neredovitoj rodnosti najraširenija je hrvatska sorta maslina. Čini oko 70 % hrvatskog i oko 80% dalmatinskog sortimenta. Zbog visokog postotka funkcionalno muških cvjetova ima slabiju rodnost, što je najveći nedostatak ove sorte.



Slika 4. Oblica

Leccino (slika 5.) je sorta masline koja se u zadnje vrijeme širi ne samo u Toskani već i u čitavom svijetu. Zove se još i sorta ranog dozrijevanja (rujan, listopad). Pogodna je za intezivne nasade dobrih i dubokih tla. Izvrsne je otpornost na niske temperature, paunovo oko, rak masline i maslinov moljac. Zahtijeva oprašivače.

Stablo ove sorte ima nisko račvište glavnih grana te je grmolikog oblika. Plod je mesnat, srednje mase 2-2,5 g, duguljast i okrugao.[2] Plodovi se mogu koristiti za konzerviranje.

Ulje sorte Leccino je bistre zelene boje, snažnog mirisa, skladna okusa, sa istaknutom notom gorčine i pikantnosti.



Slika 5. Leccino

Pendolino je sorta podrijetlom iz Toscane. Ima viseću krošnju niske bujnosti. List je kopljast, intenzivno zelene boje, a plod je jajolik i malen, mase do 2 g i sadrži oko 23% ulja. Uzgaja se i koristi kao oprašivač ostalih sorti (Leccino, Frantoia, Moraiola). Rodnost mu je visoka i redovita. Osjetljiv je na bolesti i hladnoću.[7]

Carolea je podrijetlom iz Calabrie, Italija. Krošnja je uzdignuta prosječne bujnosti. List je eliptično kopljast, svjetlozelene boje. Plod je srednje velik, mase 4-10 g, u berbi sjajnocrne boje, sadrži do 25% ulja. Osjetljiva je na štetočine, a otporna je na hladnoću i sušu.[7]

Picholine se uzgaja u Francuskoj, Italiji i Sjevernoj Africi. Stablo je srednje bujno i uspravno, a list je eliptično kopljast i svjetlozelene boje. Plodovi su srednje veličine, mase do 4 g, u berbi zelene boje, mješovite uporabe sa sadržajem do 18% ulja. Urod najčešće prosječan i stalan. Djelomično je samooplodna sorta.[7]

2.2. Maslinovo ulje

Maslinovo ulje je postalo sinonim zdravog načina prehrane i modernog življenja. Postupak dobivanja ekstra djevičanskog maslinovog ulja iz ploda maslina mora zadovoljiti tri osnovna uvjeta:

1. Zdrav plod
2. Pažljivo rukovanje s plodom (berba i čuvanje do prerade)
3. Brza prerada

Najcjenjenije je ekstra djevičansko ulje koje se dobiva prešanjem plodova masline. Djevičansko maslinovo ulje dobiveno je na jednak način kao i ekstra djevičansko, ali ima manje nedostatke u kvaliteti. Najslabije kvalitete je rafinirano maslinovo ulje. Dodatkom malih količina ekstra djevičanskog ulja može mu se poboljšati kvaliteta.

Na kvalitetu maslinova ulja utječe:

- 30% indeks zrelosti,
- 30% način prerade,
- 20% sorta,
- 15% transport i način čuvanja do prerade
- 5% način berbe.

Index zrelosti se određuje na sljedeći način: od oko 1 kg maslina slučajnim odabirom izdvaja se 100 plodova. Masline se razvrstavaju u grupe na temelju boje kožice (egzokarpa) i mesa plodova (mezokarpa).

$$Z_1 = \frac{0 \times B_0 + 1 \times B_1 + 2 \times B_2 + 3 \times B_3 + 4 \times B_4 + 5 \times B_5 + 6 \times B_6 + 7 \times B_7}{100}$$

B - broj maslina odgovarajuće boje

0 - masline još jako zelene boje

1 - masline žute i zeleno-žute boje

2 - masline žućkaste boje s crvenkastim područjem

3 - masline crvene i svijetlo ljubičaste boje

4 - masline potpuno crne, meso potpuno bijelo

5 - masline potpuno crne, crna boja došla do polovice presjeka ploda

6 - masline potpuno crne, crna boja došla skoro do koštice

7 - masline potpuno crne, crna boja došla do koštice

2.2.1. Dobivanje maslinovog ulja

Procesni koraci u proizvodnji maslinova ulja su:

Berba plodova - može se odvijati ručno (grabljice i ručni tresači) i mehanički. Najnovija istraživanja povezuju optimalni trenutak berbe masline s pigmenatacijom ploda. Berbu plodova maslina treba početi kada je trećina plodova crna, a dvije trećine zelene boje. Za dobivanje ulja visoke kakvoće, najbolje bi bilo da plodovi ne padaju na tlo već da se beru u košare ili torbe te odlažu u odgovarajuću ambalažu za prijevoz do uljare.

Skladištenje plodova - masline se trebaju čuvati u adekvatnim prostorima bez vlage. Temperatura čuvanja treba biti 5-8°C, relativna vlažnost 90-95 %.

Vaganje je proces kojim se kvantificira proces prerade.

Čišćenje i pranje plodova se obavlja pomoću automatskih strojeva koji su sastavni dio postrojenja za dobivanje maslinovog ulja. Principom usisavanja uklanjaju se primjese poput lišća i grančica masline (u većim količinama utječu na promjenu boje i okusa ulja). Primjese poput zemlje, pijeska, kamenčića mogu izazvati promjene organoleptičkih svojstava ulja i oštećenje strojeva. Uklanjaju se pomoću stroja za pranje uz stalno optjecanje vode.[8] Ukoliko se želi dobiti ulje osobite kvalitete potrebno je obaviti prebiranje maslina da se uklone oštećeni plodovi. To se obično radi na stolu s "beskonačnom trakom".[9]

Mljevenjem se drobi i usitnjava plod masline tako da se dobije maslinovo tijesto koje se sastoji od vode, ulja i čvrstog dijela (komine). Ovim postupkom omogućava se oslobađanje kapljica ulja iz vakuola, na način da se mogu spajati u kapi većih dimenzija.[3]

Mljevenje u cjelokupnom procesu prerade ploda masline u ulje je jako važno. Stoga mu valja posvetiti posebnu pažnju jer su nastale pogreške nepopravljive u nastavku procesa prerade. Mljevenje plodova obavlja se s dva tipa strojeva: kamenin mlinovima i metalnin mlinovima.

Mljevenje maslina kamenim mlinovima predstavlja tradicionalni, vrlo star postupak. Obavlja se kamenjima od granita, različitog broja (2, 3, 4 ili 6) i velike mase. Obično su valjkastog oblika, s nazubljenom površinom da bi se izbjeglo pretjerano usitnjavanje koštice, koja služi kao drenažni materijal prilikom cijeđenja ulja. Mljevenje stoga ne treba biti duže od 20 – 30 minuta.

Kameni mlin ima sljedeće prednosti:

- priprema tijesto na odgovarajući način tako da su sačuvana sva prirodna svojstva ploda masline,
- ostvaruje učinkovito razbijanje stanica ploda i oslobađanje ulja, ne utječe na stvaranje emulzije, izbjegava se zagrijavanje tijesta, pomaže spajanje sitnih kapljica ulja te na taj način dijelom zamjenjuje rad miješalice tijesta.

Nedostatci su:

- visoka cijena i zauzimanje dosta prostora,
- spor diskontinuirani rad,
- teže održavanje čistoće stroja i prostora.

Mljevenje plodova maslina također se obavlja s metalnim mlinovima. Mogu biti različitog tipa: čekićari (fiksni ili pokretni), s diskovima, zupčasti i dr. Sastoje se od metalnog dijela koji se okreće velikom brzinom i drobi plod uz fiksnu ili pokretnu metalnu rupičastu površinu.

Prednosti metalnih mlinova:

- visoki radni kapacitet,
- neprekidni i automatizirani rad,
- cijena i dimenzija stroja znatno su smanjeni.

Nedostatci su:

- postupak mljevenja je brz i nasilan te ne osigurava zadovoljavajuće razbijanje stanica ploda,
- samljeveno tijesto zahtijeva poseban postupak miješanja,
- može doći do stvaranja emulzije i zagrijavanja tijesta.

U novijoj uporabi mlinovi čekićari su tehnički usavršeni (smanjen broj okretaja čekića i promijenjen smjer okretaja sita). Na taj način su navedeni nedostatci znatno smanjeni. Uljare s hidrauličnim presama u pravilu imaju kamene mlinove, dok one s kontinuiranim postrojenjima rade s metalnim mlinovima.[9]

Miješanje (malaksacija) - nakon mljevenja dobiva se maslinovo tijesto, koje dolazi u stroj za miješanje. To je vrlo značajan postupak pripravka tijesta za učinkovito odvajanje čvrstog od kapljevitog dijela. Postupak se sastoji od neprekidnog i sporog miješanja tijesta. Svrha mu je da se poveća količina „slobodnog ulja“, pospješujući spajanje sitnih kapljica ulja u veće kapi. U ovom postupku se zapravo stvara inverzija kapljevitih dijelova tijesta, odnosno emulzija ulje u vodi prelazi u emulziju voda u ulju. 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 hlapivih aromatičnih sastojaka. Zapaža se povećanje alkohola, aldehida i klorofila. To sve skupa može utjecati na veće ili manje promjene organoleptičke i prehrambene vrijednosti ulja. Opisane promjene prvenstveno ovise o temperaturama i vremenu trajanja postupka. Prema tome, postupak valja voditi tako da se dobije što bolje iskorištenje ulja i da se sačuva njegova prirodna kvaliteta[5].

Odvajanje kapljevite faze od čvrste faze se provodi različitim postupcima (tablica 3. i tablica 4.):

- Prešanjem,
- Centrifugiranjem,
- Perkolacijom,
- Kombinacijom perkolacije s ostalim postupcima[11]

Prešanje se obavlja uz pomoć hidrauličkih presa visokog pritiska. Prešanje može biti jednofazno i dvofazno. Prešanjem maslinova tijesta dobiju se dva proizvoda – smjesa voda-ulje i komina (pogača). Iz smjese voda-ulje potrebno je odvojiti vodu (vegetabilna voda) što se provodi u centrifugalnim separatorima.

Centrifugiranje je način prerade plodova maslina kod kojeg se za odvajanje kapljevitog od krutog dijela maslinova tijesta koristi centrifugalna sila, pri čemu zahvaljujući razlikama specifične mase između komine, vode i ulja dolazi do odvajanja pojedinih faza. To se postiže primjenom suvremenih centrifugalnih strojeva (dekantera) koji mogu biti različitih izvedbi.[11]

Dvofazna centrifuga: U centrifugalni separator ulazi tijesto masline uz dodatak vode. Nakon separacije dobivamo dvije faze: kominu masline i smjesu ulja s vodom. Smjesa ulja s vodom ide na daljnu separaciju pri čemu se dobiju dvije kapljevite faze: ulje i vegetabilna voda.

Trofazna centrifuga: U separator ulazi tijesto masline uz obavezni dodatak vode . Nastaju tri faze: komina, smjesa ulje s vodom i smjesa voda s uljem.

Smjesa voda s uljem ide na centrifugalno odvajanje iz čega dobiveno ulje ulazi u sastav smjese ulja s vodom nastale centrifugalnim odvajanjem, a vegetabilna voda se izdvaja iz procesa. Smjesa ulja s vodom se zatim razdvaja centrifugalnim odvajanjem na ulje i vegetabilnu vodu.

Tablica 3. Usporedba postupaka dobivanja maslinova ulja

	PREDNOSTI	MANE
PREŠA	➢ potrebno malo energije ➢ jeftin ➢ suha komina	➢ malen kapacitet ➢ radno intezivan ➢ teško održavanje ➢ ulje i pasta dugo u kontaktu sa zrakom
2-FAZE	➢ koristi malo vode ➢ ulje ima visoki sadržaj polifenola ➢ dovoljna 1 centrifuga ➢ kontinuiran proces	➢ proizvodi jako vlažnu kominu ➢ teško se nadzire iskorištenje ulja
3-FAZE	➢ relativno suha komina ➢ lako se nadzire iskorištenje ulja ➢ kontinuiran proces	➢ troši dosta vode i energije za njeno zagrijavanje ➢ ispiranje vodotopivih sastojaka ➢ velika količina otpada ➢ potrebne 2 centrifuge

Tablica 4. Usporedni podaci iskorištenja ulja s obzirom na način prerade plodova masline[6]

Pokazatelji		**Postupak**		
		Prešanje	Centrifugalna ekstrakcija	
			U dvije faze	U tri faze
Iskorištenje (%)		85.6	86.1	85.2
Komina:				
Voda		27.9	57.5	52.7
Ulje	%	7.7	3.16	3.18
	% na suhu tvar	10.7	7.44	6.68
Vegetacijska voda:				
Suha tvar (%)		16.4	1.2	8.3
Ulje (g/L)		6.7	13.4	12.6

Perkolacija je postupak odvajanja koji se temelji na razlici površinske napetosti ulja i vode.[3] Ovim postupkom može se izdvojiti oko 65% ulja iz tijesta, a ostatak od 35% ulja zaostalog u tijestu izdvaja se najčešće trofaznim centrifugalnim separatorom.

Prednosti:

- manji udio slobodnih masnih kiselina u ulju,
- očuvanost hlapljivih komponenti u ulju
- mala potreba za radnom snagom.[3]

Nedostaci:

- manji udio fenola u dekantiranom ulju zbog dodavanja vode
- visoka cijena opreme.[3]

Nakon miješanja maslinova tijesta, homogenizirano tijesto ulazi u perkolator s metalnim lamelama. U perkolatoru dolazi do odvajanja uljnog mošta, koji se metodom centrifugalnog odvajanja odvaja na ulje i vegetabilnu vodu, te uljnu kominu. Komina se trofaznim centrifugalnim odvajanjem razdvaja na ulje, kominu i vegetabilnu vodu.

Odvajanje uljnog mošta - uljni mošt se sastoji od smjese ulja i vegetabilne vode. S obzirom da se radi o dvije kapljevine različite gustoće, odvajanje se može obaviti dekantacijom ili pomoću centrifugalnog separatora. Najučinkovitiji i najčešće korišteni način odvajanja je pomoću centrifugalnih separatora. To je brz postupak, zahtijeva ograničenu radnu snagu i dopušta učinkovito otklanjanje nečistoća.

Glavni nedostatak centrifugalnih separatora starog tipa je povremeni prekid rada, u svrhu čišćenja bubnja i tanjura od čvrstih naslaga. Uporabom suvremenih centrifugalnih separatora s automatskim čišćenjem taloga, taj je nedostatak riješen na zadovoljavajući način. Tako pročišćeno ulje je otpornije na utjecaje kvarenja u razdoblju čuvanja.[9]

Filtriranje ulja je u najmanju ruku jako upitna operacija u smislu očuvanja senzorskih svojstava maslinovih ulja. Postoje teorije kako filtriranje pomaže u stabilizaciji ulja, dok s druge strane smanjuje stabilnost ulja.

Filtriranje se provodi preko celuloznih materijala koji upijaju vodu i filtriraju fino dispergirane nečistoće, uz dodatak tzv. filterskih dodataka i uz korištenje filter presa. Također, svako filtriranje, pretakanje i transport ulja treba izbjegavati jer povećava mogućnost kontakta s zrakom što uzrokuje oksidaciju ulja i negativno mijenja fizikalno-kemijska i senzorska svojstva maslinova ulja.

Skladištenje maslinova ulja - najbolja temperatura čuvanja je 12-18 ℃. Više temperature uzrokuju brže kvaranje izazvano oksidacijom. Niže temperature dovode do težeg odvajanja taloga i do senzorske promjene. Ambalaža treba biti tamna, po mogućnosti izrađena od stakla ili inoxa.

2.2.2. Kvarenje maslinovog ulja

Maslinovo ulje, kao i ostala ulja i masti, podložno je kvarenju. Kvarenje se može odvijati djelovanjem mikroorganizama, enzima i kemijskih reakcija.

Hidroliza i oksidacija su najznačajniji uzročnici kvarenja maslinovog ulja. Hidroliza je poznata još kao lipoliza. Obično se počinje događati još dok je ulje u plodu masline. Oksidacija se odvija nakon što je ulje odvojeno iz plodova masline i tijekom čuvanja ulja. To je proces koji se događa u mraku (autooksidacija) i na svjetlu (fotooksidacija) u prisutnosti zraka.

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja je proces oslobađanja masnih kiselina iz molekule glicerida u prisutnosti vode i enzima lipaze. Ova razgradnja nastaje prvenstveno u ulju unutar ploda masline, ali i u izlučenom ulju ako je u dodiru s vodom i ako se čuva u neprikladnim uvjetima. Posljedica je povećanje slobodnih masnih kiselina u ulju i nastajanje novih proizvoda razgradnje (mono- i digliceridi, glicerol). Čimbenici koji utječu na hidrolizu su vlaga, temperatura, enzimi i mikroorganizmi. Mikrobiološka hidroliza je uzrokovana mikroorganizmima prisutnim u plodovima masline koji oslobađaju enzim lipazu.

Neprimjereno čuvanje plodova prije prerade potpomaže stvaranje mikroorganizama i hidrolizu ulja. Nagnječeni ili plodovi oštećeni insektima pokazuju veću lipolitičku aktivnost nego neoštećeni plodovi. Nadalje, na hidrolizu utječe berba tj. ako se plodovi skupljaju s tla. Nakon prirodnog opadanja dobije se ulje s visokom koncentracijom masnih kiselina. Prisutnost vode omogućava lipolizu. Voda otapa i oslobađa enzime i potpomaže razvoj mikroorganizama te uzrokuje nepoželjne senzorske promjene maslinovog ulja.

Oksidacija

Masti i ulja, kao što je maslinovo ulje, oksidiraju kad su u kontaktu s kisikom. Kisik se može naći iznad ulja u spremniku u kojem se čuva i otopljen u ulju. Količina kisika otopljenog u ulju varira ovisno o načinu prerade, čuvanju i uvjetima pakiranja. Pakiranje ulja u vakuumu ili pod inertnim plinom je vrlo efikasno u sprječavanju oksidacije ulja. Što je duži kontakt ulja s kisikom, veća je oksidacija. Produkti oksidacije imaju neugodan okus i miris te negativno utječu na hranjivu vrijednost ulja. Esencijalne masne kiseline kao što su linolna i linolenska razgrađuju se, a vitamini topivi u uljima nestaju. Maslinovo ulje je otporno na autooksidaciju zbog niskog sadržaja višenezasićenih masnih kiselina i prisustva prirodnih antioksidansa. Međutim, veoma je osjetljivo na fotooksidaciju.

Autooksidacija ulja nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Ulja s većom količinom višenezasićenih masnih kiselina podložnija su autooksidacijskim promjenama. Mehanizam autooksidacije odvija se kao lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala u više faza. Na početku reakcije labilni atom vodika odvaja se od molekule masne kiseline i ona se transformira u slobodni radikal. Proces autooksidacije ubrzavaju povišene temperature, svjetlo i tragovi metala, a usporavaju antioksidansi. Ova početna faza odvija se usporeno. U drugoj fazi se iz slobodnih radikala, vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina, stvaraju hidroperoksidi i radikali peroksida.

Hidroperoksidi su labilni spojevi, koji se dalje razgrađuju na slobodne radikale i sekundarne proizvode oksidacije kao što su aldehidi, ketoni, alkoholi i dr.

Najveći dio ovih produkata daju ulju neugodan miris i okus po užeglosti, što umanjuje kakvoću ulja. Reakcija oksidacije lančano se nastavlja, sve dok slobodni radikali ne reagiraju međusobno, stvarajući neaktivne i stabilne polimere.

Spriječavanje autooksidacije

Oksidacija lipida može se spriječiti dodavanjem antioksidansa koji reagira sa slobodnim radikalima, blokirajući lančanu reakciju. Najbrojniji antioksidansi su fenolni spojevi, jer imaju aktivni atom vodika. Maslinovo ulje sadrži dovoljne količine antioksidansa. Njihova zadaća je prekidanje početka reakcije, blokiranje procesa stvaranja slobodnih radikala i stabilizacija hidroperoksida.

Oksidacijska stabilnost

Oksidacijska stabilnost (održivost biljnih ulja i masti) predstavlja vrijeme kroz koje se ulja i masti mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Oksidacijsko kvarenje ulja je najčešći tip kvarenja, a predstavlja proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masne kiseline. Poznavanje održivosti ulja važno je kako bi se moglo unaprijed odrediti vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete, te za definiranje roka upotrebe ulja. Hoće li proces autooksidacije ulja nastupiti brže ili sporije ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju reakciju oksidacije. Produkti autooksidacije u malim količinama daju uljima neugodan miris i okus, narušavaju senzorska svojstva ulja. Analitičke metode koje se danas u praksi najčešće primjenjuju za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja su: test ubrzane oksidacije ulja (Rancimat test i OSI indeks) i Schaal Oven test.[10]

Kinetički parametri oksidacije biljnih ulja primjenom Rancimat testa utječu na održivost ulja. Povećanje brzine oksidacije ulja povezano je s porastom temperature tijekom testa ubrzane oksidacije ulja. Održivost biljnih ulja može se poboljšati dodatkom antioksidansa, a to su tvari koje inhibiraju, usporavaju autooksidaciju ulja.

Poznati su razni sintetski i prirodni antioksidansi koji se primjenjuju za oksidacijsku stabilizaciju biljnih ulja.[10]

2.2.3. Metode određivanja kvalitete maslinovog ulja

Kvalitete maslinovog ulja može se ispitati:

- određivanjem slobodnih masnih kiselina u maslinovom ulju,
- određivanjem peroksidnog broja,
- određivanjem esterskog broja i udjela glicerola u maslinovom ulju,
- određivanje jodnog broja maslinovog ulja,
- spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području (K – brojevi),
- pomoću Kries-ovog testa,
- određivanjem oksidacijske stabilnosti ulja (Rancimat test).

Maslinova ulja se međusobno razlikuju prema udjelu **slobodnih masnih kiselina (SMK)** izraženih kao oleinska kiselina na 100 g ulja. Razlike u dozvoljenom sadržaju slobodnih masnih kiselina u djevičanskim maslinovim uljima prikazane su u tablici 5 (Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina NN 7/09).[11]

Tablica 5. Dozvoljene količine slobodnih masnih kiselina (SMK) u uljima iz kategorije djevičanskih maslinovih ulja

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	**Maksimalno dozvoljen udio SMK (g/100g ulja)**
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	$\leq 0,8$
Djevičansko maslinovo ulje	$\leq 2,0$
Malinovo ulje lampante	$\geq 2,0$

Slobodne masne kiseline u maslinovom ulju određuju se titracijom sa otopinom kalij hidroksida uz fenoftalein kao indikator.[11]

Udio slobodnih masnih kiselina (SMK) u maslinovom ulju izračunava se kao postotak oleinske kiseline prema izrazu:

$$\text{Slobodne masne kiseline (SMK) (\%)} = (V \times C \times M) / (10 \times m)$$

gdje je:

V- utrošak otopine kalijevog hidroksida za titraciju (mL)

C - koncentracija otopine kalijevog hidroksida (mol L^{-1})

M - molekulska masa oleinske kiseline (282 g mol^{-1})

m - težina analiziranog ulja (g)

Peroksidni broj je, po definiciji, količina tvari u uzorku koje oksidiraju kalijev jodid u određenim uvjetima, izražena u milimolima ili miliekvivalentima aktivnog kisika po kg ulja. Dozvoljene vrijednsti peroksidnog broja prikazane su u tablici 6. (Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina NN 7/09).[11]

Tablica 6. Dozvoljene vrijednosti peroksidnog broja (P) u uljima iz kategorije djevičanskih maslinovih ulja

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	**Maksimalno dozvoljena vrijednost peroksidnog broja (mmol O_2/kg)**
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤ 10,0
Djevičansko maslinovo ulje	≤ 10,0
Maslinovo ulje lampante	≥ 10,0

Ulja kod kojih se peroksidni broj kreće od 1 do 3 mmol O_2/kg smatraju se svježima i kvalitetnima. Prikladnima za ljudsku konzumaciju smatraju se ulja kod kojih vrijednost peroksidnog broja ne prelazi 10 mmol O_2/kg. Peroksidni broj se smatra indikatorom početne faze oksidacije ulja jer su nastali hidroperoksidi iznimno nestabilni te se vrlo brzo razgrađuju u tzv. sekundarne produkte oksidacije (nezasićene ketone, aldehide, kiseline, epokside i dr.).[11]

Da bi se odredio peroksidni broj, potrebno je uzorak ulja otopiti u mješavini octene kiseline i kloroforma uz dodatak otopine kalijeva jodida. Oslobođeni jod titrira se standardiziranom otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator.[11]

Peroksidni broj (P) se može izraziti u milimolima aktivnog kisika po kilogramu (1), ili pak u miliekvivalentima aktivnog kisika po kilogramu (2), a računa prema izrazima:

1. Peroksidni broj (P) (mmol O_2/kg) = V × T × 1000 / 2m
2. Peroksidni broj (P) (mekv O_2/kg) = V × T × 1000 / m

gdje je:

V- utrošak otopine natrijevog tiosulfata za titraciju (mL) korigiran s obzirom na slijepu probu

T - normalitet otopine natrijevog tiosulfata (0,01) (mol/dm^3)

m - težina analiziranog ulja (g)

Esterski broj je definiran kao količina kalijevog hidroksida (u miligramima) koja je potrebna za reakciju s glicerolom nakon saponifikacije 1 g uzorka maslinovog ulja.[11]

Esterski broj se računa iz razlike saponifikacijskog i kiselinskog broja prema izrazu:

Esterski broj (EB) = Saponifikacijski broj (SB) - Kiselinski broj (KB)

Saponifikacijski broj (mg KOH / 1 g) se računa iz izraza:

Saponifikacijski broj (SB) = (28,052 ·($a-b$)·f) / O

Kiselinski broj (mg KOH/1 g) se izračuna iz izraza:

$$\text{Kiselinski broj (KB)} = \text{Slobodne masne kiseline (SMK) (\%)} / 0{,}503$$

Udio glicerola (%) se izračuna prema izrazu:

$$\text{Glicerol (\%)} = \text{Esterski broj (EB)} \times 0{,}054664$$

Jodni broj maslinovog ulja je mjera koja izražava količinu joda koju to ulje ili masna kiselina može vezati adicijom, odnosno može se smatrati mjerom njegova stupnja nezasićenosti. Prema definiciji, jodni broj izražava se kao grami joda koje apsorbira 100 g uzorka ulja.[11]

Povišena vrijednost jodnog broja maslinovog ulja ukazuje na njegovu osjetljivost prema oksidativnom kvarenju uslijed većeg stupnja nezasićenosti (iznad 75-95).

Metoda za određivanje jodnog broja maslinovog ulja temelji se na tretiranju uzorka ulja otopinom halogena u suvišku, pri čemu se u konačnici neadirana količina halogena odredi titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator.[12]

Jodni broj maslinovog ulja računa se preko izraza:

$$\text{Jodni broj (g } I_2\text{/100 g ulja)} = [\ (a - b) / m\ ] \times 1{,}269$$

gdje su:

a - utrošak otopine natrijevog tiosulfata za titraciju slijepe probe (mL)
b - utrošak otopine natrijevog tiosulfata za titraciju uzorka (mL)
m - odvaga ulja (g)

Spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području daje informaciju o kakvoći, stanju očuvanosti te o promjenama u uljima uzrokovanim tehnološkim postupcima.

U slučaju fotooksidacije, vezanje kisika na lanac višestruko nezasićene (polinezasićene) masne kiseline izaziva premještanje dvostruke veze iz izoliranog u konjugirani položaj.

Konjugirane dvostruke veze apsorbiraju energiju ultraljubičastog zračenja, što omogućuje procjenu stupnja oksidiranosti ulja putem **K – vrijednosti**.

Ulja dobre kvalitete, svježe proizvodnje ili dobro očuvana, uglavnom imaju vrijednosti K_{232}<1,80, dok se vrijednosti K_{232}>2,20 javljaju kod starih ili loše očuvanih ulja.[12]

Kries test se koristi kako bi se utvrdio stupanj užeglosti maslinovog ulja.

Pomiješa se 5 ml uzorka ulja s 5 ml 0,1% otopine floroglucinola u dietil-eteru i doda 5 ml koncentrirane klorovodične kiseline. Pojava ružičaste boje ukazuje na pojavu užeglosti ulja.

Oksidacijska stabilnost ulja sa i bez dodanog antioksidansa određuje se testom ubrzane oksidacije ulja - Rancimat testom. Taj test temelji se na ubrzanom kvarenju ulja pri povišenim temperaturama uz konstantan dovod zraka, pri čemu se indukcijski period određuje na osnovi količine izdvojenih kratkolančanih hlapljivih organskih kiselina. Indukcijski period (vrijeme u satima) ukazuje na otpornost ulja prema oksidaciji. Što je indukcijski period duži, to je održivost ulja veća.[10]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. 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, pri optimalnim uvjetima kada je 1/3 plodova bila tamno obojena (listopad 2015. godine).

Nakon berbe plodovi su obrađeni uz pomoć laboratorijske uljare Abencor mc2, koji se sastojao od mlina čekićara, termostatirane vertikalne mješalice i centrifuge. Miješanje tijesta je provedeno pri različitim temperaturama (26˚C, 36˚C, 46˚C) i pri različitim vremenima miješanja (30, 45, 60 min). Sve kemijske analize provedene su istovremeno. Uzorci su pohranjeni u tamne boce bez prisustva zraka pri sobnoj temperaturi.

3.1.1. Prerada ploda u laboratorijskoj uljari (Abencor mc2)

Sustav Abencor mc2 koristi se u svrhu dobivanja uzorka, na laboratorijskoj razini, u znanstveno – istraživačkim ustanovama koje se bave intenzivnim istraživanjima maslinovog ulja.

Laboratorijska uljara prerađuje najmanju količinu ploda (do 800 g) iz koje je moguće dobiti reprezentativni uzorak maslinovog ulja prema zahtjevima istraživanja u odnosu na odabir sorte, različitog vremena berbe kao i uvjeta prerade koji se mogu optimizirati prema želji.

Uljara se sastoji od 3 dijela (slika 6).:

- mlin,
- miješalica s vodenom kupelji,
- centrifuga.



Slika 6. Mini laboratorijska uljara (Abencor mc2)

Svi dijelovi su izrađeni od nehrđajućeg čelika i lako se odvajaju radi efikasnijeg čišćenja. Lijevak za punjenje se, prilikom rada, zaštiti poklopcem koji je izrađen od stakloplastike. Rešetke za mljevenje su različitog promjera (4,5 i 5,5 mm) ovisno o potrebnoj veličini usitnjenosti ploda.

Mlin čekićar pokreće električni motor snage 1,5 kW. Mljeveno tijesto sakuplja se na plastični pladanj za prihvat tijesta, te se nakon odvage odvodi u miješalicu s vodenom kupelji.

Vodena kupelj je opremljena s 8 mjesta za miješanje te regulatorom željene temperature i duljine miješanja. Nakon miješanja smjesa se stavlja na centrifugiranje.

Centrifuga je opremljena snažnim elektromotorom i bubnjem od nehrđajućeg čelika koji se okreće brzinom 3500 okretaja u minuti. Nakon 90 sekundi centrifuga se zaustavlja pa se smjesa ulja, vode i krutog dijela sakuplja na dnu uređaja. Nakon taloženja i odvajanja ulja od krute faze, dekantiranjem se izdvoji uzorak čistog ulja. Uzorak se može dodatno centrifugirati na ultracentrifugi u svrhu pročišćavanja i odvajanja eventualno zaostalog taloga ili vode. Ovako dobiveni uzorak upućuje se na određivanje kemijskih parametara kvalitete.

3.1.2. Rancimat test (određivanje oksidacijske stabilnosti)

Oksidacijska stabilnost karakterizira otpornost ulja, masti i masne hrane na reakcije oksidacije. To je standardni parametar kontrole kvalitete u proizvodnji ulja i masti u prehrambenoj industriji.

Određivanje oksidacijske stabilnosti se provodi uz pomoć automatiziranog Rancimat 743 aparata (Metrohm). To je instrument (slika7.) za automatsko određivanje stabilnosti oksidacije prirodnih masti i ulja ili proizvoda koji sadrže mast[7].



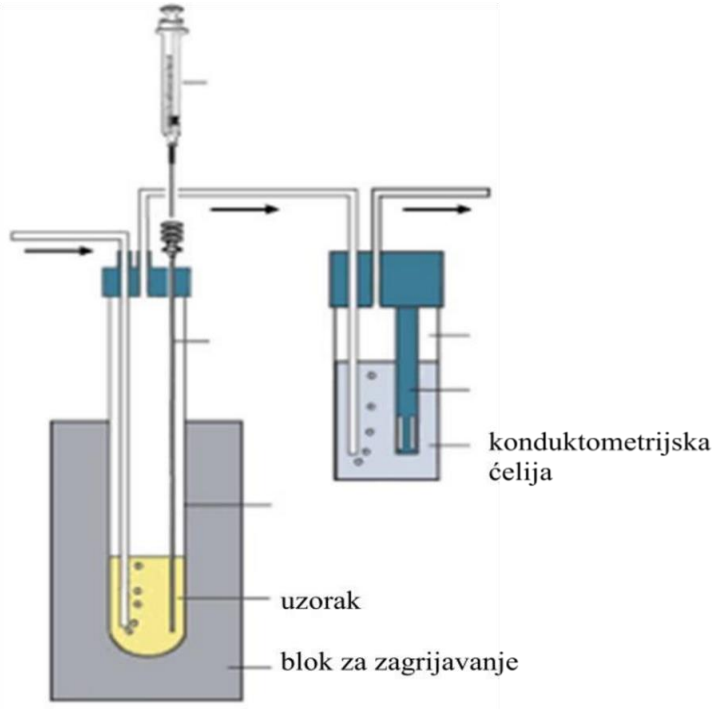
Slika 7. Rancimat 743 Metrohm

Princip rada uređaja zasniva se na protoku struje zraka kroz ulja i masti u uzorku pri povišenim temperaturama od 50-200 ^{o}C. To uzrokuje oksidaciju masnih molekula u uzorku te njihovo raspadanje na hlapljive organske spojeve i ostale produkte oksidacije.[12]

Hlapljivi produkti oksidacije (uglavnom mravlja kiselina) nošeni strujom vrućeg zraka prelaze u posudu za mjerenje koja sadrži destiliranu vodu u kojoj se apsorbiraju i na taj način uzrokuju porast njene provodnosti (slika 8.).[12]

Provodnost vode kontinuirano se bilježi, pri čemu se na ekranu računala iscrtava krivulja oksidacije (Rancimat krivulja). Točka infleksije dobivene krivulje mjera je oksidacijske stabilnosti uzorka.

Indukcijski period (vrijeme) označava se kao indeks stabilnosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka. Što je vrijeme indukcije dulje, ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost, pa je i održivost ulja veća.



Slika 8. Shema Rancimat uređaja

Uređaj 743 Rancimat sastoji se od dva grijača bloka od kojih svaki ima četiri mjerna mjesta. Svako mjerno mjesto može se zasebno grijati.

Sve funkcije uređaja kontroliraju se računalom. Preciznu kontrolu temperature blokova omogućavaju temperaturni senzori. Filteri kroz koji prolazi zrak kojim se propuhuju uzorci, spriječavaju ulazak nečistoća u uređaj.

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

Za mjerenje oksidacijske stabilnosti svaki uzorak ulja (3,0 ± 0,005 g) je vagan uz pomoć analitičke vage, a konduktometrijske posude su punjene s 60 mL destilirane vode. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 120˚C i protoku zraka od 20 L/h. Rezultati su izraženi kako indukcijsko vrijeme (IP).

4. REZULTATI

U tablicama 5., 6., 7., 8., 9. i 10. prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem oksidacijske stabilnosti maslinovog ulja sorte Oblica Rancimat metodom, upotrebom uređaja Rancimat 743 (Metrohm).

Tablica 5. Eksperimentalni podaci za siječanj 2016. godine

				Indukcijsko vrijeme (sati)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**Oznaka**	**1. mjerenje**	**2. mjerenje**	**3. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
OBLICA	26	30	230/15	10,63	10,19	10,05	**10,29**
		45	231/15	11,03	10,57	10,45	**10,69**
		60	232/15	10,74	10,57	10,4	**10,57**
	36	30	233/15	14,02	13,71	14,15	**13,96**
		45	234/15	14,62	14,88	13,96	**14,49**
		60	235/15	14,81	14,21	14,52	**14,51**
	46	30	236/15	13,63	14,1	13,61	**13,78**
		45	237/15	11,61	11,37	11,14	**11,37**
		60	238/15	15,08	15,15	14,91	**15,05**

Tablica 6. Eksperimentalni podaci za ožujak 2016.godine

				Indukcijsko vrijeme (sati)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**Oznaka**	**1. mjerenje**	**2. mjerenje**	**3. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
OBLICA	26	30	230/15	10,51	9,97	9,55	**10,01**
		45	231/15	9,92	9,51	9,08	**9,50**
		60	232/15	10,01	9,54	9,43	**9,66**
	36	30	233/15	12,32	12,37	13,10	**12,60**
		45	234/15	12,93	12,83	13,25	**13,00**
		60	235/15	12,93	13,23	12,92	**13,03**
	46	30	236/15	12,21	12,31	12,91	**12,48**
		45	237/15	10,40	10,57	10,68	**10,55**
		60	238/15	13,20	13,90	13,89	**13,66**

Tablica 7. Eksperimentalni podaci za svibanj 2016. godine

				Indukcijsko vrijeme (sati)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**Oznaka**	**1. mjerenje**	**2. mjerenje**	**3. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
OBLICA	26	30	230/15	10,53	10,24	10,25	**10,34**
		45	231/15	9,83	9,70	9,85	**9,79**
		60	232/15	9,38	9,13	9,18	**9,23**
	36	30	233/15	12,27	12,77	12,62	**12,55**
		45	234/15	13,50	13,11	13,02	**13,21**
		60	235/15	13,68	13,63	13,71	**13,67**
	46	30	236/15	12,80	11,95	12,93	**12,56**
		45	237/15	10,46	10,82	10,73	**10,67**
		60	238/15	13,34	13,61	13,61	**13,52**

Tablica 8. Eksperimentalni podaci za srpanj 2016. godine

				Indukcijsko vrijeme (sati)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**Oznaka**	**1. mjerenje**	**2. mjerenje**	**3. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
OBLICA	26	30	230/15	9,99	9,69	9,39	**9,69**
		45	231/15	10,71	9,97	10,10	**10,26**
		60	232/15	9,00	9,25	8,60	**8,95**
	36	30	233/15	12,63	12,74	12,53	**12,63**
		45	234/15	12,27	12,13	12,44	**12,28**
		60	235/15	12,83	12,62	12,60	**12,68**
	46	30	236/15	12,40	12,65	12,68	**12,58**
		45	237/15	9,42	9,67	9,75	**9,61**
		60	238/15	12,85	13,36	12,70	**12,97**

Tablica 9. Eksperimentalni podaci za rujan 2016. godine

				Indukcijsko vrijeme (sati)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**Oznaka**	**1. mjerenje**	**2. mjerenje**	**3. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
OBLICA	26	30	230/15	9,23	9,23	9,40	**9,29**
		45	231/15	9,37	9,10	8,98	**9,15**
		60	232/15	9,97	9,78	9,46	**9,74**
	36	30	233/15	11,60	11,41	11,29	**11,43**
		45	234/15	12,11	12,06	11,74	**11,97**
		60	235/15	12,93	12,99	12,61	**12,84**
	46	30	236/15	12,18	11,98	12,64	**12,27**
		45	237/15	10,47	10,18	10,39	**10,35**
		60	238/15	13,05	13,33	13,21	**13,20**

Tablica 10. Eksperimentalni podaci za studeni 2016. godine

				Indukcijsko vrijeme (sati)			
Sorta	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (min)**	**Oznaka**	**1. mjerenje**	**2. mjerenje**	**3. mjerenje**	**Srednja vrijednost**
OBLICA	26	30	230/15	9,10	8,79	8,94	**8,94**
		45	231/15	9,19	8,79	8,75	**8,91**
		60	232/15	9,07	8,80	8,89	**8,92**
	36	30	233/15	11,66	11,20	11,53	**11,46**
		45	234/15	11,60	11,77	11,87	**11,75**
		60	235/15	12,96	12,59	12,51	**12,69**
	46	30	236/15	12,96	12,37	12,97	**12,77**
		45	237/15	9,52	9,33	9,57	**9,47**
		60	238/15	12,69	12,35	12,45	**12,50**

5. RASPRAVA

Maslinovo ulje jedno je od najstarije poznatih ulja i odavno je cijenjeno zbog svoje biološke i nutritivne vrijednosti. To je biljno ulje koje se dobiva mljevenjem ploda masline. Svojstvene je i ugodne arome i jedno od rijetkih ulja koja se zbog svojih senzorskih svojstava mogu koristiti nerafinirana. Postupak dobivanja maslinovog ulja obuhvaća operacije čišćenja plodova, mljevenja, miješanja i odvajanja krute faze ulja od kapljevite. Svrha je tih postupaka da se na odgovarajući način izvrši priprava maslinova tijesta te da se iz njega izluči što kvalitetnije ulje.

Kvaliteta maslinovog ulja povezana je s kemijskim sastavom, oksidacijskom stabilnošću i senzorskim svojstvima ulja. Na ove parametre utječu klimatski uvjeti, uvjeti uzgoja, sorta, stupanj zrelosti, berba, skladištenje maslina, način prerade ploda masline u ulje i čuvanje ulja.

Jedan od pokazatelja kvalitete maslinova ulja je oksidacijska stabilnost. Oksidacijska stabilnost karakterizira otpornost ulja, masti i masne hrane na reakcije oksidacije. To je standardni parametar kontrole kvalitete u proizvodnji ulja i masti u prehrambenoj industriji.

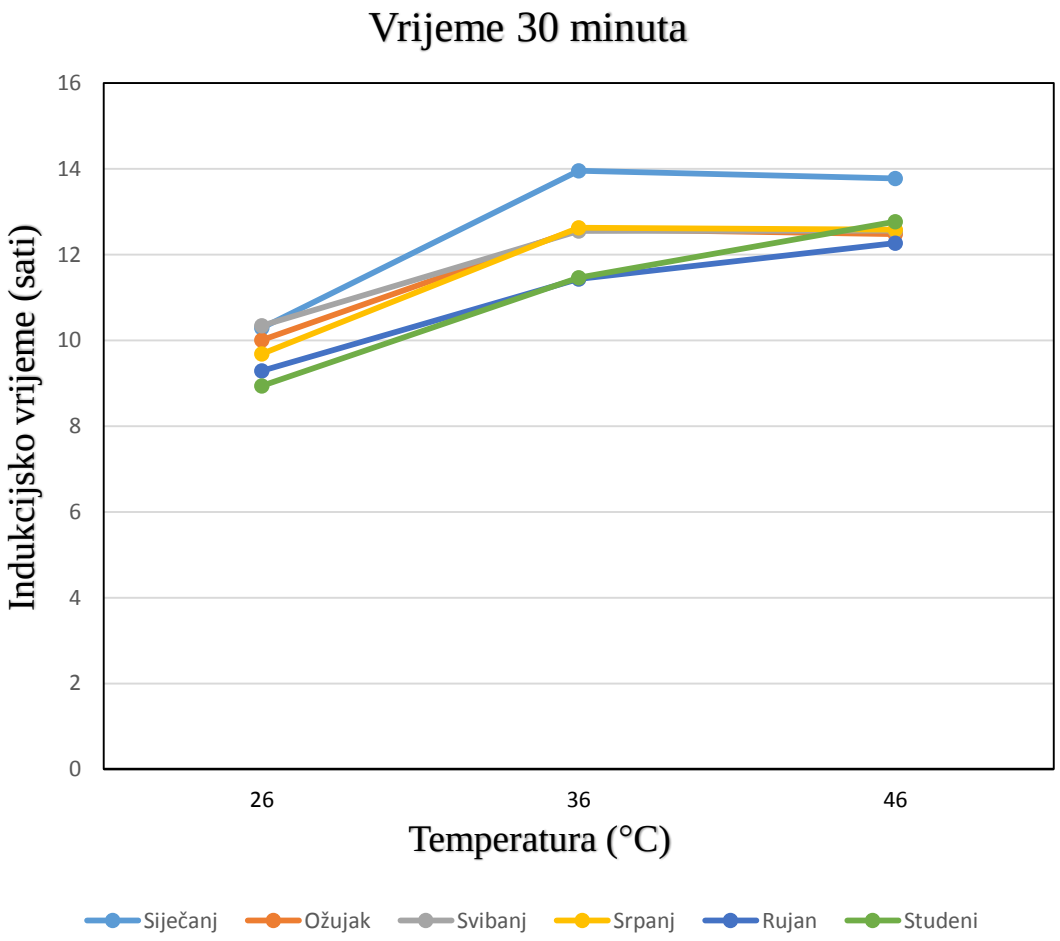
Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj temperature, vremena miješanja i vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog od sorte Oblica, da bi mogli utvrditi najbolje procesne uvjete za dobivanje maslinovog ulja najbolje kvalitete.

Plodovi masline sorte Oblica obrađeni su pomoću laboratorijske uljare Abencor m2. Miješanje maslinovog tijesta je provedeno na različitim temperaturama (26, 36, 46 ° C). Za svaku temperaturu ispitan je i utjecaj različitog vremena miješanja u trajanju od 30, 45 i 60 minuta. Dobiveni uzorci ulja pohranjeni su u tamne boce pri sobnoj temperaturi i bez prisustva dnevnog svjetla.

Utjecaj perioda čuvanja na oksidacijsku stabilnost ulja određen je tijekom siječnja, ožujak, svibnja, srpnja, rujna i studenog 2016. godine Rancimat metodom pomoću automatiziranog uređaja Rancimat 743 Metrohm. Mjerenja su izvršena na uzorcima ulja mase 3,0±0,005 g pri temperaturi 120 ^{o}C i protoku zraka 20 L/h.

Rezultati mjerenja izraženi su kao indukcijsko vrijeme i pokazatelj su oksidacijske stabilnosti maslinovog ulja (tablica 5., 6., 7., 8., 9. i 10.).

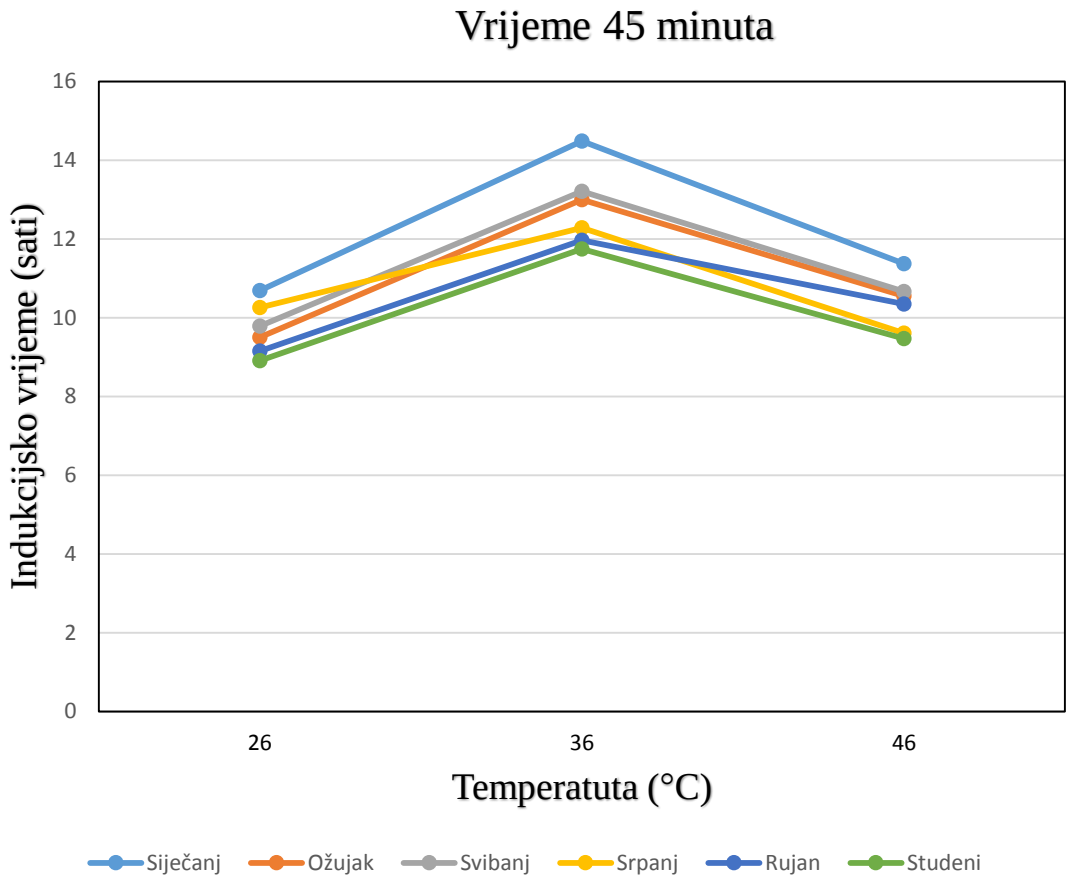
Ovisnost indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 30 min. prikazana je na slici 9.



Slika 9. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 30 min

Najveća oksidacijska stabilnost ulja za siječanj, ožujak, svibanj i srpanj uočena je kod temperature 36 ºC. Za rujan i studeni najveća oksidacijska stabilnost je pri temperaturi od 46 ℃. Povećanjem vremena skladištenja, vrijednosti oksidacijske stabilnosti opadaju. Isto tako, uočava se porast vrijednosti oksidacijske stabilnosti tijekom vremena skladištenja kod ulja dobivenog pri temperaturi od 46 ℃.

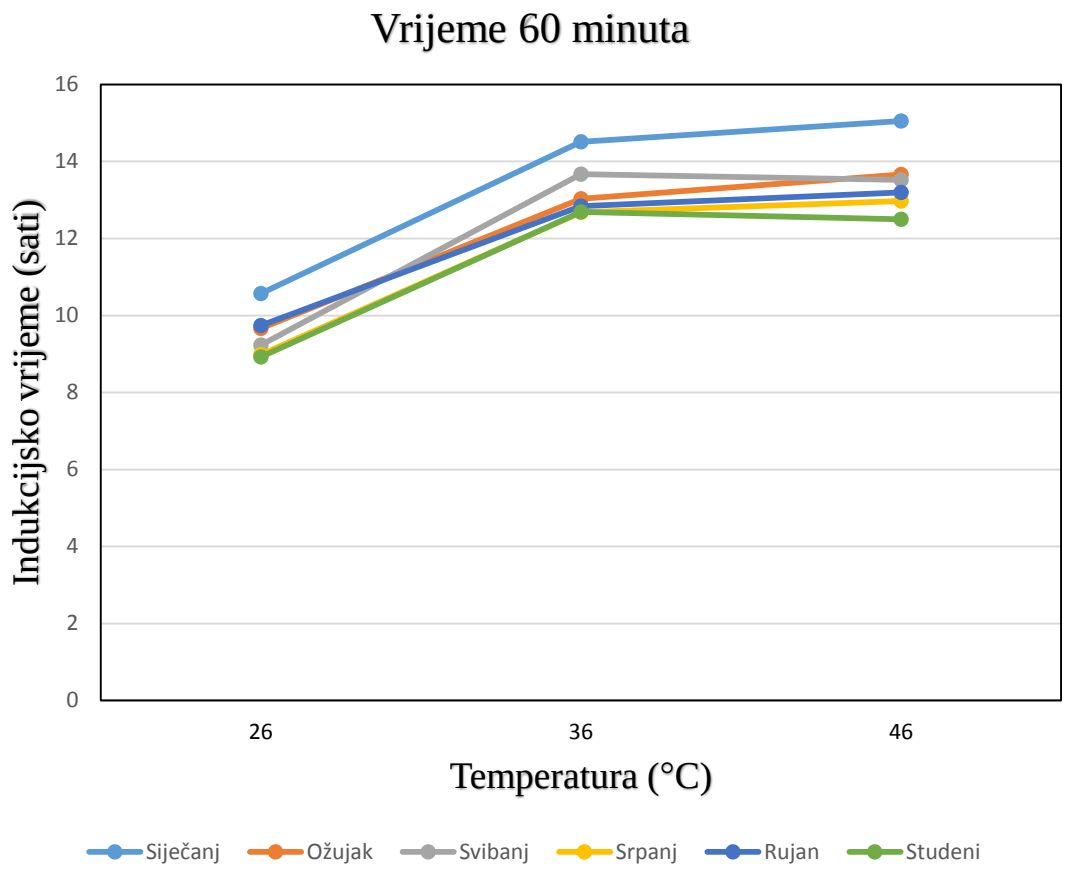
Ovisnost indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 45 min prikazana je na slici 10.



Slika 10. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 45 min

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod temperature 36 ^{o}C za sve ispitane uzorke.

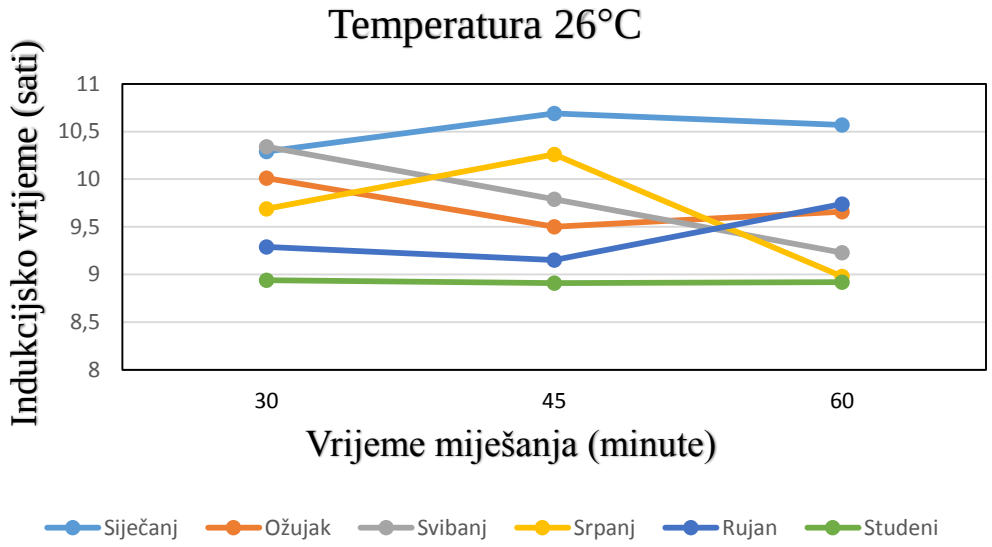
Ovisnost indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 60 min prikazana je na slici 11.



Slika 11. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o temperaturi kod miješanja tijesta u trajanju od 60 min

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod temperature 46 °C. Pri tome, nema značajnije razlike od oksidacijske stabilnosti ulja dobivenog na 36 °C.

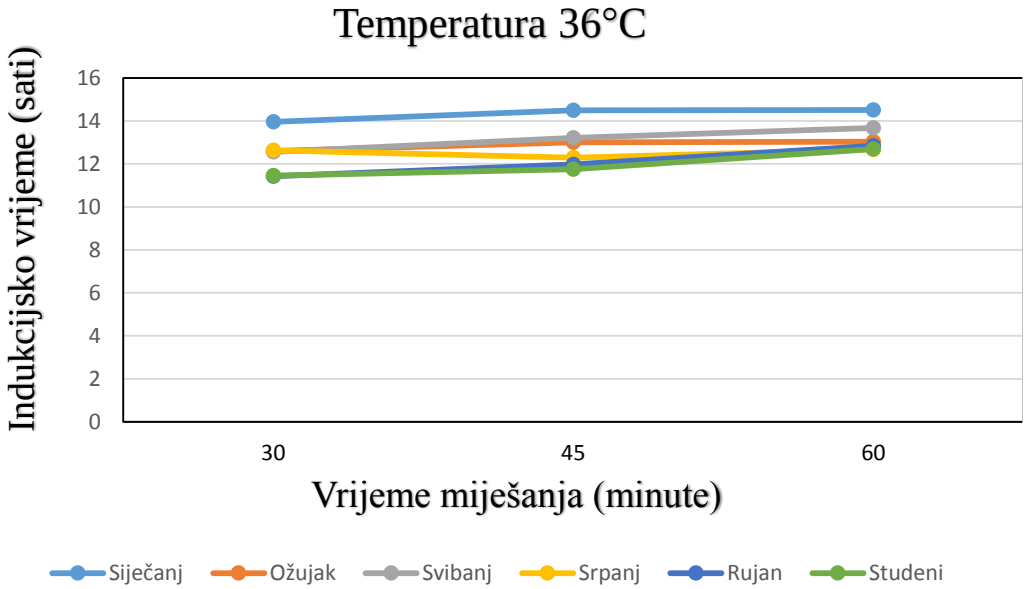
Ovisnost indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 26 °C prikazana je na slici 12.



Slika 12. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 26 °C

Iz dijagrama prikazanog na Slici 12. neda se zaključiti koje je vrijeme miješanja najpovoljnije s obzirom na oksidacijsku stabilnost.

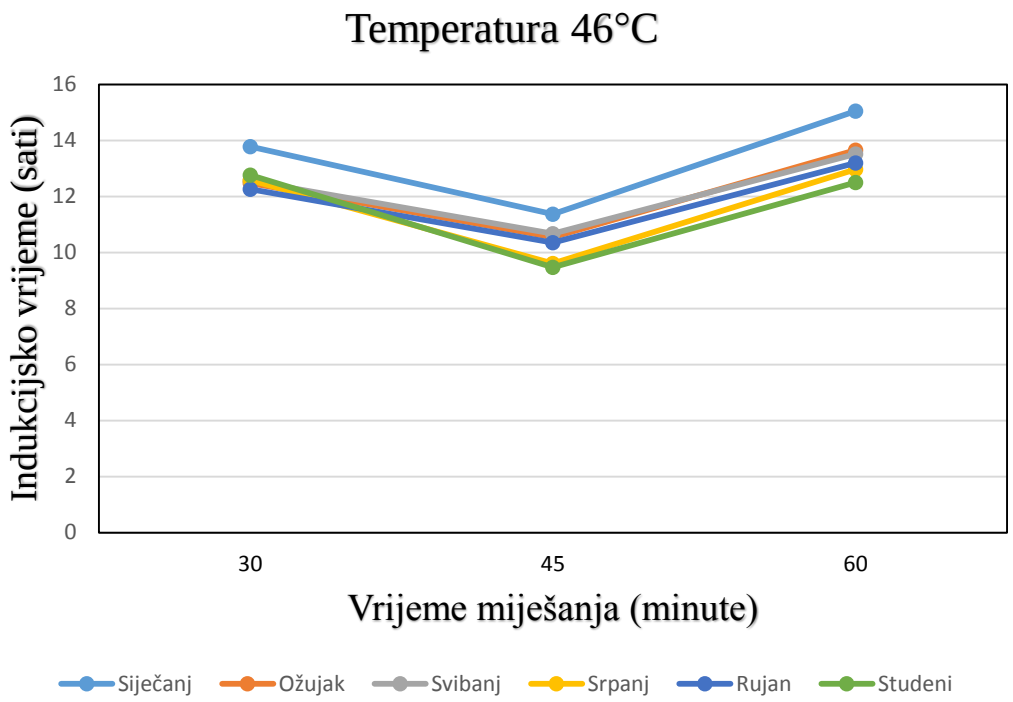
Ovisnost indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 36 °C prikazana je na Slici 13.



Slika 13. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 36 °C

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod vremena miješanja od 60 minuta pri čemu nema značajnije razlike u vrijednostima za sva tri vremena miješanja.

Ovisnost indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 46 °C prikazana je na Slici 14.



Slika 14. Graf ovisnosti indukcijskog vremena o vremenu miješanja tijesta pri temperaturi 46 °C

Najveća oksidacijska stabilnost ulja uočena je kod vremena miješanja od 60 minuta.

Iz prikazanih tablica i dijagrama uočeno je da vrijednosti indukcijskog vremena opadaju kako raste vrijeme skladištenja ulja.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata od maslinovog ulja dobivenom iz plodova sorte Oblica pri različitom vremenu miješanja, temperaturi miješanja maslinovog tijesta i vremenu skladištenja maslinovog ulja, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Oksidacijska stabilnost maslinovog ulja ovisi o vremenu miješanja i temperaturi miješanja maslinovog tijesta. Porastom vremena skladištenja ulja, oksidacijska stabilnost se smanjuje.
- Pri temperaturi miješanja od 36 ℃, bez obzira na vrijeme miješanja, dobiveni su uzorci maslinovog ulja s najboljom oksidacijskom stabilnošću.
- Najbolje vrijednosti oksidacijske stabilnosti maslinovog ulja dobivene su pri vremenu miješanja maslinovog tijesta od 60 min. Izuzetak su maslinova ulja dobivena pri temperaturi miješanja od 26 ℃ za koja se ne može zaključiti koje je vrijeme miješanja najbolje s obzirom na oksidacijsku stabilnost.
- Na oksidacijsku stabilnost veći utjecaj imaju temperatura miješanja i vrijeme skladištenja nego vrijeme miješanja. Utjecaj vremena miješanja na oksidacijsku stabilnost ulja pri nižim temperaturama (26 i 36 ℃) nije toliko izražen kao pri temperaturi od 46 ℃. Kod većine uzoraka dulje vrijeme miješanja daje oksidacijski stabilnije ulje.

7. LITERATURA

1. http://www.plantea.com.hr/maslina/ 03.09.2017.
2. *M. Žanetić, M. Gugić,* Zdravstvene vrijednosti maslinovog ulja, stručni članak, 2006.
3. *B. Škarica, I. Žužić, M. Bonifačić,* Maslina i maslinovo ulje visoke kakvoće u Hrvatskoj, Tipograf d.d. Rijeka, 1997.
4. file:///F:/Downloads/Fenofaze_masline.pdf 03.09.2017.
5. *S. Bulimbašić*, Sorte maslina u Hrvatskoj, Mediteranska poljoprivredna knjiga, Split, 2011.
6. http://www.maslinovo.hr/procitaj/leccino-uljna-sorta/40/ 03.09.2017.
7. http://www.agroportal.hr/maslinarstvo/1924 05.09.2017.
8. *M.Gugić. i suradnici,* Interna skripta: Maslina-kemija i tehnologija prerade, Veleučilište „Marko Marulić“ , Knin,2009.
9. *I. Miljković, Lj. Gašparec-Skočić, V. Milat,* Maslina i maslinovo ulje : Božji dar u Hrvata, Mavi, Zagreb, 2011.
10. file:///F:/Downloads/Oksidacijska_stabilnost_biljnih_ulja_s_dodatkom_antioksidansa.pdf 10.09.2017.
11. file:///F:/Downloads/Prerada%20maslina%20skripta-za%20studente.pdf 10.09.2017.
12. file:///F:/Downloads/621406_87438003EN_Manual_743_Rancimat.pdf 10.09.2017.

Slika 2. http://www.velaluka.info/udruga-maslinara/sorte_maslina/drobnica.htm 13.9.2017.

Slika 3. http://www.radisici.com/old/index.php/moja-hercegovina/8588-levantinka-i-fratoja-donose-najbolji-rod-maslina-u-2014godini.html 13.9.2017.

Slika 4. http://www.paicusa.hr/hr/104/levantinka-najbolja-sorta-u-2013/ 13.9.2017.

Slika 5. http://www.maslinovo.hr/procitaj/leccino-uljna-sorta/40/ 13.9.2017.

Slika 7. http://www.labcentr.ru/catalog/54/63/121/?product_id=2560 12.9.2017.

Slika 8. file:///F:/Downloads/621406_87438003EN_Manual_743_Rancimat.pdf 12.9.2017.