Utjecaj dodataka biljnih ekstrakata na oksidativnu stabilnost ulja

Nikolov, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:903310

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 DODATKA BILJNIH EKSTRAKATA NA OKSIDATIVNU STABILNOST ULJA

ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA NIKOLOV

Matični broj: 48

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

UTJECAJ DODATKA BILJNIH EKSTRAKATA NA OKSIDATIVNU STABILNOST ULJA

ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA NIKOLOV

Matični broj: 48

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

THE EFFECT OF HERB EXTRACT ADDITION ON PLANT OIL OXIDATIVE STABILITY

BACHELOR THESIS

NIKOLINA NIKOLOV

Parent number: 48

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić

Pomoć pri izradi: Dr. sc. Barbara Soldo

UTJECAJ DODATAKA BILJNIH EKSTRAKATA NA OKSIDATIVNU STABILNOST ULJA

Nikolina Nikolov, 48

Sažetak:

Oksidacijska stabilnost ulja je parametar koji predstavlja vrijeme tokom kojeg se ulja mogu sačuvati od promjena uzrokovanih autooksidacijom. Brzina autooksidacije ovisi o sastavu ulja i može se produžiti ili skratiti u prisustvu sastojaka koji ju usporavaju ili ubrzavaju. U ovom radu analiziran je utjecaj dodataka biljnih ekstrakata (lavande, matičnjaka, mravinca, ružmarina i vriska) na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje, lana, sezama i suncokreta. Oksidacijska stabilnost testirana je Rancimat metodom (temperatura 120°C, protok zraka 20 L/h). Sastav masnih kiselina u uljima je određen tehnikom plinske kromatografije sa plameno-ionizacijskim detektorom (GC-FID). Prema dobivenim rezultatima najveću oksidacijsku stabilnost između testiranih ulja pokazalo je ulje sezama (3,43 h), dok je najmanju oksidacijsku stabilnost imalo ulje lana (0,17 h). Dodatak ekstrakata je različito utjecao na stabilnost ulja. Ekstrakti matičnjaka, vriska i mravinca su kod ulja konoplje i lana izazvali ubrzanu oksidaciju dok u svim ostalim slučajevima ekstrakti su djelovali pozitivno i produljili vrijeme stabilnosti ulja. Autooksidacija je imala učinak i na profil masnih kiselina u uzorcima gdje je očekivano porastao udio zasićenih komponenti.

Ključne riječi: biljna ulja, autooksidacija, biljni ekstrakti, Rancimat, masne kiseline, GC-FID.

Rad sadrži: 46 stranica, 11 slika, 11 tablica, 45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Danijela Skroza - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul – član
3. Doc. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić –mentor

Datum obrane: 26. 09. 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko – tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 33

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study of Food technology

Scientific area:	Biotechnical Sciencea
Scientific field:	Food technology
Thesis subject	was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 3
Mentor:	Ph. D. Ivana Generalić Mekinić, Assistant Professor
Technical assistance:	Ph. D. Barbara Soldo

THE EFFECT OF HERB EXTRACT ADDITION ON PLANT OIL OXIDATIVE STABILITY

Nikolina Nikolov, 48

Abstract:

The oxidative stability of oil is a measure that represents the time in which it is possible to preserve oils from changes made by autoxidation processes. The rate of autoxidation depends on oil chemical composition and it could be decreased or prolonged by the presence of compounds that inhibit or accelerate these reactions. In this thesis the effect of herb extracts addition (lavender, balm, oregano, rosemary, mountain savory) on the oxidative stability of hemp, flax, sesame and sunflower seed oils was analyzed. The oxidative stability was tested using Rancimat method (temperature of 120°C, flow of 20 L/h). Fatty acid profiles of oils were determined using gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). According to the obtained results the highest oxidative stability was detected for sesame oil (3.43 h), while the lowest activity was detected for flax oil (0.17 h). The plant extract additions had different effects on oil oxidative stability. Balm, oregano and mountain savory extracts accelerated oxidation of hemp and flax oil, while in all other cases the effects of extracts on oils stability were positive and they prolonged it stability. Autoxidation affected also fatty acid profiles of the oils where the content of saturated compounds was increased.

Keywords: plant oils, autooxidation, herb extracts, Rancimat, fatty acids, GC-FID.

Thesis contains: 46 pages, 11 figures, 11 tables, 45 references

Original in: Croatian

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Ph.D. Danijela Skroza, Assistant Professor - president
2. Ph.D. Franko Burčul, Assistant Professor - member
3. Ph.D. Ivana Generalić Mekinić, Assistant Professor - mentor

Datum obrane: 26. 09. 2018.

Printed and in electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 33

Završni rad je izrađen u Zavodu za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Generalić Mekinić, u razdoblju od veljače do rujna 2018. godine. Dio rada izrađen je na Odsjeku za kemiju Prirodoslovno matematičkog fakultet u Splitu pod neposrednim vodstvom dr. sc. Barbare Soldo.

Rad je dio studentskog projekta Sveučilišta u Splitu pod nazivom "Najbolje od Dalmacije: znanost potvrđuje tradiciju".

Zahvaljujem se svojoj mentorici Doc. dr. sc. Ivani Generalić Mekinić na pomoći i savjetima koji su mi pomogli u izradi ovoga završnog rada. Također, zahvaljujem se dr. sc. Barbari Soldo na ustupljenim podacima korištenim prilikom izrade ovoga rada.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji na podršci kroz teške i sretne trenutke dosadašnjeg studiranja, bez njih ništa od ovog ne bi bilo moguće.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak ovog završnog rada bio je:

- ispitati oksidacijsku stabilnost ulja konoplje, lana, sezama i suncokreta metodom Rancimat,
- ispitati utjecaj dodataka biljnih ekstrakata (lavande, matičnjaka, mravinca, ružmarina i vriska) na oksidacijsku stabilnost istraživanih ulja,
- odrediti sastav masnih kiselina u uljima prije i poslije oksidacije tehnikom plinske kromatografije sa plameno-ionizacijskim detektorom (GC-FID).

SAŽETAK

Oksidacijska stabilnost ulja je parametar koji predstavlja vrijeme tokom kojeg se ulja mogu sačuvati od promjena uzrokovanih autooksidacijom. Brzina autooksidacije ovisi o sastavu ulja i može se produžiti ili skratiti u prisustvu sastojaka koji ju usporavaju ili ubrzavaju. U ovom radu analiziran je utjecaj dodataka biljnih ekstrakata (lavande, matičnjaka, mravinca, ružmarina i vriska) na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje, lana, sezama i suncokreta. Oksidacijska stabilnost testirana je Rancimat metodom (temperatura 120 °C, protok zraka 20 L/h). Sastav masnih kiselina u uljima je također određen tehnikom plinske kromatografije sa plameno-ionizacijskim detektorom (GC-FID). Prema dobivenim rezultatima najveću oksidacijsku stabilnost između testiranih ulja pokazalo je ulje sezama (3,43 h), dok je najmanju oksidacijsku stabilnost imalo ulje lana (0,17 h). Dodatak ekstrakata je različito utjecao na stabilnost ulja. Ekstrakti matičnjaka, vriska i mravinca su kod ulja konoplje i lana izazvali ubrzanu oksidaciju dok u svim ostalim slučajevima ekstrakti su djelovali pozitivno i produljili vrijeme stabilnosti ulja. Autooksidacija je imala učinak i na profil masnih kiselina u uzorcima gdje je očekivano porastao udio zasićenih komponenti.

Ključne riječi: biljna ulja, autooksidacija, biljni ekstrakti, Rancimat, masne kiseline, GC-FID.

SUMMARY

The oxidative stability of oil is a measure that represents the time in which it is possible to preserve oils from changes made by autooxidation processes. The rate of autooxidation depends on oil chemical composition and it could be decreased or prolonged by the presence of compounds that inhibit or accelerate these reactions. In this thesis the effect of herb extracts addition (lavender, balm, oregano, rosemary, mountain savory) on the oxidative stability of hemp, flax, sesame and sunflower seed oils was analyzed. The oxidative stability was tested using Rancimat method (temperature of 120 °C, flow of 20 L/h). Fatty acid profiles of oils were determined using gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). According to the obtained results the highest oxidative stability was detected for sesame oil (3.43 h), while the lowest activity was detected for flax oil (0.17 h). The plant extract additions had different effects on oil oxidative stability. Balm, oregano and mountain savory extracts accelerated oxidation of hemp and flax oil, while in all other cases the effects of extracts on oils stability were positive and they prolonged it stability. Autooxidation affected also fatty acid profiles of the oils where the content of saturated compounds was increased.

Keywords: plant oils, autooxidation, herb extracts, Rancimat, fatty acids, GC-FID.

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO. 2

1.1. Biljna ulja 2

1.1.1. Kemijski sastav biljnih ulja 3

1.1.2. Procesi dobivanja biljnih ulja 6

1.1.3. Podjela i svojstva biljnih ulja 7

1.2. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja 13

1.2.1. Rancimat metoda 14

1.3. Antioksidansi 15

2. EKSPERIMENTALNI DIO 17

2.1. Materijali 17

2.2. Priprava biljnih ekstrakata. 17

2.3. Rancimat metoda. 17

2.4. Određivanje sastava masnih kiselina. 19

3. REZULTATI 20

4. RASPRAVA 28

5. ZAKLJUČAK 31

6. LITERATURA 32

UVOD

Biljna ulja su ulja koja se dobivaju iz određenih dijelova biljke, najčešće iz sjemenki, procesima hladnog ili toplog prešanja. Biljna ulja su važan izvor lipida u ljudskoj prehrani, a osobito su značajna ona koja se dobivaju postupcima koji isključuju uporabu kemikalija, npr. postupkom hladnog prešanja ili samo mehaničkim postupcima kao što je to slučaj kod maslinovog ulja. Biljna ulja sadrže različite spojeve kojima je dokazan pozitivan učinak na ljudsko zdravlje kao što su fenolni spojevi, tokoferoli, pigmenti, te masne kiseline. U biljnim uljima od osobitog značaja su nezasićene masne kiseline čija konzumacija ima brojne prednosti, ali kemijska struktura ih čini izrazito sklonima procesima oksidacije. Oksidacijski procesi u uljima narušavaju njihovu nutritivnu vrijednost, ali isto tako imaju negativan utjecaj i na kvalitetu ulja.

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja jedno je od najvažnijih svojstava i parametar koji određuje kvalitetu i rok upotrebe određenog ulja. Oksidacijska stabilnost predstavlja vrijeme tijekom kojeg se ulje može sačuvati od procesa autooksidacije, a vrlo često se dodatak antioksidansa u ulje koristi kao jedan je od načina usporavanja oksidacijskih procesa.

Cilj ovog rada je analiza i usporedba oksidativne stabilnosti ulja lana, konoplje, sezama i suncokreta prije i nakon dodanih antioksidansa u obliku biljnih ekstrakata lavande, matičnjaka, mravinca, ružmarina i vriska. Oksidacijska stabilnost testirana je Rancimat metodom, dok je sastav masnih kiselina u uljima određen tehnikom plinske kromatografije sa plameno-ionizacijskim detektorom (GC-FID).

1. OPĆI DIO

1.1. Biljna ulja

Ljudska prehrana se temelji na unosu tri glavna makronutrijenta: proteina, ugljikohidrata i lipida te velikog broja mikronutrijenata, kao što su vitamini, minerali, antioksidansi itd. (1). Masti i ulja su esencijalni nutrijenti, kako u ljudskoj, tako i u životinjskoj prehrani. Izvor su energije (9 kcal/g), esencijalnih masnih kiselina te nositelji vitamina topivih u mastima i uljima. Također, utječu na teksturu hrane, pridonose njenom okusu, a i bitan su dio njezine pripreme (2).

Gledajući njihovu kemijsku strukturu, ulja i masti su uglavnom trigliceridi, esteri trovalentnog alkohola glicerola i masnih kiselina (3). Uz trigliceride, prisutni su i mono- i digliceridi, slobodne masne kiseline, tokoferoli, fosfidi, steroli, vitamini topljive u mastima, voskovi i pigmenti. Ovi spojevi su netopljivi u vodi, a topljivi u većini organskih otapala i odlikuju se gustoćom manjom od vode. Lipide koji su na sobnoj temperaturi u krutom stanju zovemo mastima, a one u tekućem stanju, uljima (2).

Godišnja svjetska proizvodnja ulja i masti je oko 119 milijuna tona s porastom od 2 do 6 milijuna tona godišnje, a oko 80 % proizvedenih količina se koristi za ljudsku prehranu (1). Biljna ulja se dobivaju iz različitih dijelova biljke, tako npr. ulja suncokreta, repice, soje, lana i konoplje dobivamo iz sjemenki, maslinovo i palmino ulje iz plodova, iz kopra kokosovog oraha dobivamo kokosovo ulje, a neka ulja se dobivaju iz klica sjemenki (3). Ipak, većina biljnih ulja se dobiva iz sjemenki, koje su osim uljima, obično bogate i proteinima. Ekstrakcija ulja iz sjemenki se najčešće izvodi postupcima hladnog i vrućeg prešanja ili ekstrakcijom otapalima. Ovisno o vrsti sjemena, dobivaju se različite količine ulja. Prema podacima iz 2001. godine, godišnje proizvedene količine ulja iznosile su: soja (18,3 %), suncokret (40,9 %), sezam (42,4 %), lan (33,5 %). Neka ulja, kao ekstra djevičansko maslinovo ulje, se nakon ekstrakcije upotrebljavaju bez dodatnog tretiranja, dok ih se većina u nekoj mjeri rafinira prije uporabe. Procesom rafiniranja uklanjaju se neželjene tvari poput fosfolipida, pigmenata, oksidirajućih tvari, metala i sulfida, ali i neke korisne tvari poput vitamina i antioksidansa. Stoga se procesi rafiniranja moraju provesti tako da se postigne

maksimalna učinkovitost uklanjanja neželjenih tvari, dok je u isto vrijeme potrebno minimalizirati gubitke onih vrijednih sastojaka (1).

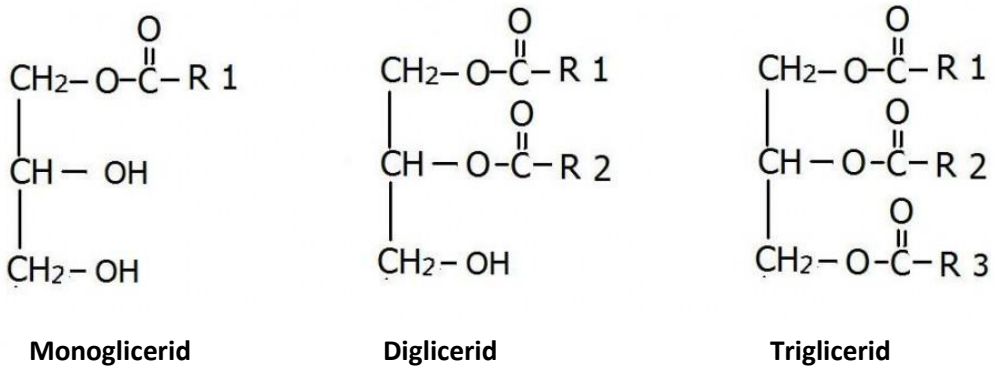


Slika 1. Različite vrste biljnih ulja (4)

1.1.1 Kemijski sastav biljnih ulja (2)

a) TRIGLICERIDI se sastoje od tri masne kiseline i jedne molekule glicerola. Ako su sve tri masne kiseline identične, nazivamo ih jednostavnim trigliceridima, međutim učestaliji su složeni trigliceridi koji u svom sastavu imaju različite masne kiseline.

b) MONO- i DIGLICERIDI su mono- i di- esteri masnih kiselina i glicerola. Često se upotrebljavaju u hrani kao emulgatori, a u prirodi ih u malim količinama nalazimo u biljnim i životinjskim uljima.



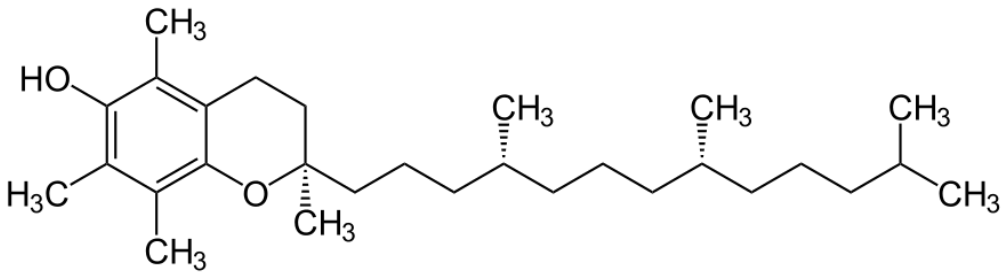
Slika 2. Monoglicerid, diglicerid i triglicerid (5)

c) SLOBODNE MASNE KISELINE su ne vezane masne kiseline prisutne u ulju. Nerafinirana ulja sadrže slobodne masne kiseline, a njihov udio u ulju se smanjuje procesom rafinacije.

d) FOSFOLIPIDI se sastoje od alkohola, najčešće glicerola, masne kiseline i fosfatnog estera, a većina fosfolipida se iz ulja također uklanja procesom rafinacije.

e) STEROLI se nalaze i u biljnom (fitosteroli) i životinjskom ulju (kolesteroli), a njihova količina varira ovisno o vrsti ulja.

f) TOKOFEROLI su najvažniji sporedni sastojci ulja jer su snažni antioksidansi i izvori vitamina E. Postoji ih više vrsta pa tako razlikujemo alfa (α), beta (β), gama (γ) i delta (δ), a međusobno se razlikuju po antioksidacijskom učinku.



Slika 3. α - Tokoferol (6)

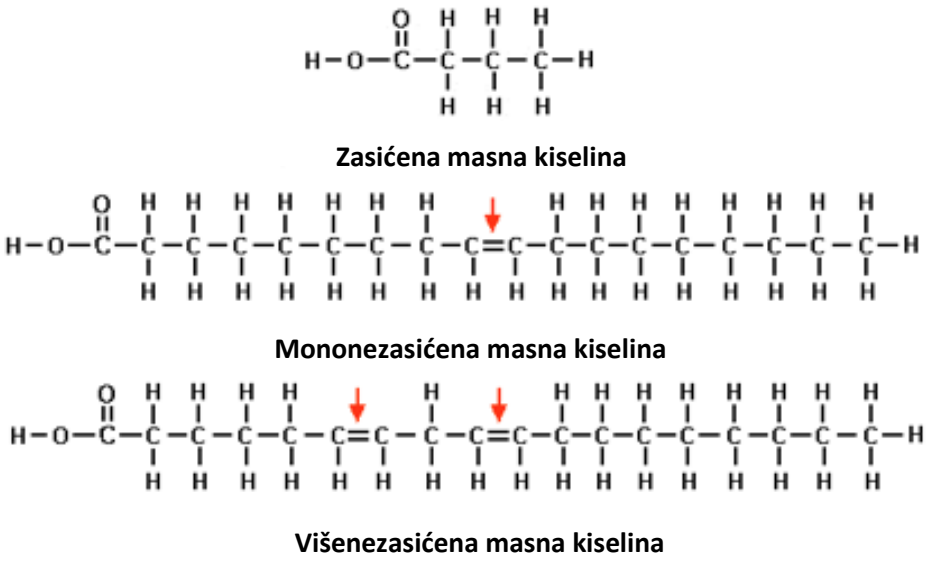
g) PIGMENTI kao što su karotenoidi, su žuti do tamno crveni pigmenti, od kojih su najznačajniji likopen, lutein i ksantofil. Klorofili su zeleni pigmenti i igraju ključnu ulogu u procesu fotosinteze. Količina pigmenata u ulju se reducira tokom procesiranja, a osim što su odgovorni za boju ulja, utječu na njegovu stabilnost i okus.

1.1.1.1. Klasifikacija masnih kiselina (2)

a) ZASIĆENE MASNE KISELINE sadrže samo jednostruke ugljikove veze i najmanje su kemijski reaktivne.

b) NEZASIĆENE MASNE KISELINE sadrže jednu ili više dvostrukih ugljikovih veza. Najčešća nezasićena masna kiselina u uljima je oleinska kiselina. Kada masne kiseline u svojoj strukturi sadrže samo jednu dvostruku vezu zovemo ih jednostruko nezasićenima, a kada ih sadrže više nazivamo ih višestruko nezasićenim masnim kiselinama.

c) VIŠESTRUKO NEZASIĆENE MASNE KISELINE sadrže dvije, tri ili više dvostrukih veza. Biljna ulja su najveći izvori višestruko nezasićenih masnih kiselina, linoleinske i linolne.



Slika 4. Zasićene, mononezasićene i višenezasićene masne kiseline (7)

1.1.2. Procesi dobivanja biljnih ulja

Primitivne zajednice i danas dobivaju male količine biljnih ulja ručnim usitnjavanjem plodova biljaka i istiskivanjem ulja. Kroz povijest su se vrlo rano konstruirali prvi uređaji za tiještenje biljnih ulja kako bi se smanjio fizički napor te povećala proizvodnja (8).

Za proizvodnju visoko kvalitetnog ulja, važno je koristiti kvalitetnu sirovinu, pa stoga kažemo da proces proizvodnje počinje već na samom polju, pravilnim branjem i skladištenjem sirovine. Nakon žetve, slijedi čišćenje i po potrebi sušenje sjemenki. Kod nekih vrsta sjemenki potrebno je prethodno ukloniti ljusku koja sadrži nepoželjna vlakna, vosak i pigmente koji negativno utječu na kvalitetu ulja. Neke sjemenke se prije ekstrakcije podvrgavaju procesima kuhanja ili kondicioniranja, termički se obrađuju na temperaturama između 75 i 85 °C, što kao rezultat ima lakšu ekstrakciju ulja (9)

Najčešće korištena metoda dobivanja biljnih ulja je metoda prešanja. Ovim postupkom se mehaničkim pritiskom istiskuje ulje iz sjemenki. Razlikujemo hladno i vruće prešanje. Kod hladnog prešanja kvaliteta ulja je veća, ali se dobiva manja količina ulja, dok je kod vrućeg prešanja kvaliteta ulja smanjena zbog oksidacije masnih kiselina i drugih sastojaka. Hladnim prešanjem se obično proizvode ekstra djevičanska ulja.

Centrifugiranje je još jedan način kojim se bez upotrebe topline može dobiti ulje na način da se usitnjeni biljni materijal centrifugira pri čemu dolazi do izdvajanja ulja (8).

Kod nekih ulja koja se teže dobivaju prešanjem, za izolaciju ulja se koristi ekstrakcija organskim otapalom, najčešće heksanom. Ovom metodom ulje se iz sjemenki izdvaja uz pomoć otapala koji se potom odvaja od ulja, obnavlja i ponovno upotrebljava. Zbog velike hlapivosti, heksan ne zaostaje u dobivenom ulju.

Ulja koja se dobiju direktno iz sjemenki se zovu sirova ili nerafinirana ulja. Ona sadrže mali dio prirodno prisutnih spojeva kao što su proteini, slobodne masne kiseline i fosfati koji se uklanjaju različitim postupcima kao što su degumiranje, rafinacija, izbjeljivanje, frakcioniranje, uklanjanje mirisa, itd (2) Iako rafinirana ulja imaju dulji rok trajanja, kemijski su stabilnija i sigurnija za upotrebu, rafinacijom se uklanjaju mnogi poželjni sastojci kao tokoferoli i minerali, pa se stoga, u slučajevima kada je to moguće, preporuča uporaba nerafiniranih ulja (8).



Slika 5. Stroj za hladno prešanje ulja (10)

1.1.3. Podjela i svojstva biljnih ulja

Ulje lana

Laneno ulje se dobiva iz sjemenki biljke lan (*Linum usitatissimum* L.), koja pripada porodici Linaceae. Lan je biljka koja potječe s Mediterana i Zapadne Azije. Sferični plod lana sadrži po dvije sjemenke u svakom od pet dijelova. Sjemenka je glatke i sjajne površine, ovalna i plosnata sa šiljastim vrhom. Boja sjemenke lana varira od tamno smeđe do žute tj. zlatne (11).

Danas, godišnja proizvodnja lana iznosi 3,06 tona, a najveći proizvođač je Kanada. U prosjeku 70 % od ukupno proizvedenog ulja lana u svijetu se korist za tehničku uporabu, a samo 30 % u prehrani (12) Sjemenke lana su bogate lipidima, proteinima i prehrambenim vlaknima. Kemijska analiza sjemenki lana pokazuje da se ona sastoje u prosjeku od 30 do 40 % ulja, 20 do 25 % proteina, 20 do 28 % prehrambenih vlakana, 4 do 8 % vlage i 3 do 4 % minerala i vitamina A, B, D i E te aminokiselina (13). Oko 30 g sjemenki sadrži 7 do 30 % preporučene dnevne doze minerala kalcija, magnezija i fosfora. Najzastupljeniji vitamini su tokoferoli α, β i γ, od

kojih najviše ima γ-tokoferola (14). Zbog ovakvog kemijskog sastava sjemenke lana se često uvrštavaju u kategoriju „funkcionalne hrane“ (13).



Slika 6. Ulje i sjemenke lana (15)

Laneno ulje je triglicerid koji se sastoji od linolenske (53 %), oleinske (18 %), palmitinske (6 %) i stearinske (6 %) kiseline. Sastav triglicerida jedan je od mjerila kvalitete i čistoće biljnih ulja. (6) Sadržaj linolenske kiseline u lanu je prilično visok s obzirom je njen prosječni udio kod ostalih biljnih ulja oko 25 % (12). Analizom je pokazano da hladno prešano laneno ulje sadrži 78 % ugljika, 11 % vodika i 11 % kisika, dok vruće prešano sadrži 3 % manje ugljika i 3 % više kisika (13).

Vitamin E, izomer *γ*-tokoferola, je vitamin topljiv u ulju i poznati antioksidans, koji štiti stanice od štetnih učinaka slobodnih radikala. Znanstvenici su dokazali kako omega-3 masne kiseline, sadržane u ulju sjemenki lana mogu pomoći protiv određenih infekcija, migrena, hiperaktivnosti, poremećaja u prehrani, psorijaze, lupusa i napada panike (16). Prisustvo esencijalnih masnih kiselina u lanenom ulju pomaže elastičnosti kože i popravlja njezino zdravlje te usporava starenje (17). Kliničke studije su pokazale da omega-3 polinezasičene masne kiseline pomažu u prevenciji od kroničnih srčanih bolesti, visokog tlaka, ateroskleroze, artritisa i astme. *α* - linolenska kiselina iz lanenog ulja smanjuje rizik od rasta tumora, pozitivno utječe na lipide u krvi, snižava kolesterol i razinu triglicerida (14).

Ulje konoplje

Konoplja (*Cannabis sativa* L.) je cvjetnjača koja pripada porodici Cannabaceae i rodu Cannabis, a njeno ulje se dobiva iz sjemenki koje sadrže prosječno 30 % ulja, 25 % proteina, 30 % ugljikohidrata, 15 % netopljivih vlakana, karotene, fosfor, željezo, magnezij, sumpor, kalij, cink, kalcij, kao i vitamine E, C i nekoliko vitamina iz skupine B (1, 2, 3, 6) (18).



Slika 7. Ulje i sjemenke konoplje (19)

Ulje se obično ekstrahira iz sjemenke konoplje procesom ekstrakcije i filtracije (18), a „dobro ulje“ se dobiva uglavnom postupkom hladnog prešanja kojim se minimaliziraju degradacijske promjene u ulju u usporedbi s metodama gdje je ono izloženo visokim temperaturama.

Analizom je utvrđeno da je ulje konoplje bogat izvor polinezasićenih masnih kiselina (70-80 %) dok je zasićenih otprilike 10 %. Većinu polinezasićenih masnih kiselina čine linolenska i α-linolenska kiselina (20). Koncentracija linolenske kiseline varira od 52-62 %, a α-linolenske kiseline 12-23 %, ovisno o porijeklu plodova, prirodnim varijacijama, metodama izolacije i pohrane, kao i samoj starosti ulja. (21) Za razliku od drugih ulja koja se koriste u prehrani, kao što je maslinovo, sadrži značajnu količinu γ-linolenske i stearinske kiseline. Iako je manje stabilno od maslinovog ulja, stabilnost ulja konoplje je viša od očekivane s obzirom na sastav masnih kiselina čemu je uzrok najvjerojatnije prisustvo prirodnih antioksidansa kao što su vitamin E i fitosteroli (20).

Konopljino ulje je jedan od najboljih izvora esencijalnih masnih kiselina sa savršenim omjerom omega-3 i omega-6 masnih kiselina, što ga čini odličnim za jačanje imunološkog sustava, za kardiovaskularni sustav i snižavanje kolesterola, u snižavanju rizika od srčanog udara i aritmije. Dobar je izvor γ-linolenske kiseline i vitamina D što ga čini dobrim u prevenciji osteoporoze. Esencijalne masne kiseline su se pokazale dobre u liječenju reume, dijabetesa, psorijaze, atopijskih ekcema, a ulje se koristi i za liječenje tumora, akni i oteklina. Također ulje konoplje se koristi i u bojama, kozmetici, šamponima i sapunima zbog antimikrobnog i antiupalnog djelovanja (18).

Ulje sezama

Sezam (*Sesamum indicum* L.) je jedno od najvažnijih i najstarijih uljnih kultura poznatih čovjeku. Sjemenka sezama je bogat izvor proteina i među prvima je korištena za proizvodnju ulja (22) Sadržaj ulja u sjemenki sezama je 40 do 60 %, petina otpada na proteine visoke biološke vrijednosti, a ostatak (18-25 %) čine ugljikohidrati, minerali (bakar, magnezij, željezo, vitamin B, cink, kalcij) i prehrambena vlakna (22).



Slika 8. Ulje i sjemenke sezama (23)

Sezamovo ulje se može dobiti hladnim prešanjem i rabiti direktno u kulinarstvu ili iz prženih sezamovih sjemenki ili sjemenki kuhanih na pari. Dobiveno ulje se filtrira i koristi bez dodatnog pročišćavanja. Boja varira od svijetlo do tamno smeđe, a ulje ima karakterističan okus prženja. Obrađeno sezamovo ulje, koje zovemo rafinirano, podvrgnuto je postupcima neutralizacije, izbjeljivanja i uklanjanja mirisa.

Takvo ulje je blijede boje i ugodnog okusa, a koristi se najčešće kao dresing za salate. Iako rafinacija ne utječe na karakteristike ulja, smanjuje mu oksidacijsku stabilnost (1).

Sezamovo ulje je bogato nezasićenim masnim kiselinama, sadrži 14 % zasićenih, 39 % mono zasićenih i 46 % polizasićenih masnih kiselina. (24) Lignin kao i sezamin, episezamin i sezaminol su značajni sastojci sezamovog ulja koji imaju antioksidativno djelovanje (22).

Oksidacijskoj stabilnosti sezamovog ulja doprinose i tokoferoli. Ukupan sadržaj tokoferola u sezamovom ulju je oko 450 mg/kg, što je znatno više nego li u maslinovom ulju, ali niže nego u arganovom i kaktusovom. U sezamovom ulju su prisutni samo α-, *γ*- i *δ*- tokoferoli s najvećim udjelom *γ*-tokoferola na kojeg otpada oko 90,5 %. U usporedbi s drugim biljnim uljima, zbog visokog sadržaja navedenih antioksidansa, sezamovo ulje je visoko rezistentno prema oksidaciji (1). Fitosteroli su koristan parametar za detekciju starosti i autentičnosti ulja. U sezamovom ulju pronalazimo najviše *β*-sterola, koji je prisutan i u sojinom i maslinovom te suncokretovom ulju (25). Također, veliki broj dušikovih i sumporovih koji ulju daje karakterističnu okus i aromu je identificiran u ulju dobivenom iz prženih sjemenki sezama (1).

Sezam igra važnu ulogu u ljudskoj prehrani, medicini, farmaciji i industrijskoj upotrebi, kao i u agrokulturi. Sezamovo ulje se koristi u industrijskoj pripravi parfema i kozmetike (ulja za kupanje, ovlaživači kože, proizvodi za njegu kose,...) (22). Lignini su fitokemikalije koja imaju brojna pozitivna svojstva, a iz skupine fitoesterogena u sezamu je pronađen sezamin za kojeg je dokazano da štiti jetru od oksidativnih oštećenja (26).

Ulje suncokreta

Suncokretovo ulje se dobiva iz uljane vrste sjemenki biljke suncokreta (*Helianthus annuss* L.). koja je visoka 1.5 – 2 m i sadrži velike žute cvjetove s jestivim sjemenkama. Suncokret je četvrti najveći izvor biljnog ulja, nakon soje, palme i uljane repice, a ulje suncokreta je u Europi, drugo po potrošnji dok je na prvom mjestu ulje uljane repice (27).

Sjemenke suncokreta su plosnate, prosječne dužine 0,6 cm i širine 0,3 cm. Imaju tamnu ljusku sa sivim prugama. Ljuska štiti jezgru koja sadrži u prosjeku 20 % proteina i 30% lipida. Sjemenka sadrži i značajan udio željeza i prehrambenih vlakana (28).

Postoje dva tipa ulja suncokreta koja se međusobno razlikuju po udjelu oleinske kiseline, linolno ulje i ulje bogato oleinskom kiselinom. Linolno suncokretovo ulje sadrži minimalno 69 % linolne kiseline, dok je kod oleinskog ulja njen udio minimalno 82 %. Sadržaj oleinske kiseline u uljima ovisi o genetici, ali i klimatskim te agrotehničkim uvjetima (29). U prosjeku suncokretovo ulje sadrži 7-48 % linolne, 14-40 % palmitinske i 1-7 % stearinske kiseline (28). Suncokretovo ulje također sadrži lecitin, karotenoide i vosak (29), a ujedno je i jedno od najboljih izvora vitamina E u ljudskoj prehrani. Također, ono sadrži vitamine A i D i više vitamina E od bilo kojeg drugog biljnog ulja (30).

Suncokretovo ulje je svijetle boje i blagog okusa, dobro podnosi visoke temperature pa se preporuča njegova upotreba pri prženju hrane (27). Osim u prehrani i farmaceutskoj industriji, ulje suncokreta se često koristi i u kozmetičkoj industriji te proizvodnji sapuna jer vraća vlažnost koži (29).



Slika 9. Suncokretovo ulje (31)

1.2. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja

Oksidacija lipida je lančana reakcija slobodnih radikala koja uzrokuje razvoj nepoželjnih okusa i mirisa, gubitak nutritivne vrijednosti i stvaranje toksičnih spojeva. Oksidacijska stabilnost je pak mjera otpornosti lipida prema procesu oksidacije, odnosno vrijeme kroz koje se lipidi mogu sačuvati od autooksidacije (32). Brzina autooksidacije ulja ovisi o njegovom sastavu, uvjetima čuvanja te prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju (katalizatori) ili usporavaju (antioksidansi) te reakcije (33).

Oksidacija lipida najčešće uključuje tri lančano povezane reakcije: inicijaciju, propagaciju i terminaciju (slika 10.). U fazi inicijacije nastaju slobodni radikali jer kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline u molekuli triglicerida. Nastajanje slobodnih radikala može bit ubrzano toplinom, enzimima, djelovanjem svjetla, ionima metala kao što su Ca^{2+} i Fe^{3+} i prisutnošću reaktivnih vrsta kisika.

Druga faza oksidacije je propagacija u kojoj nastaju slobodni radikali peroksida i hidroperoksida. Prvo, hidroperoksidi reagiraju sa dvostrukim vezama kako bi formirali monomerne produkte degradacije kao što su ketoni. Hidroperoksilna grupa se reducira do hidroksil derivata. Nakon toga, nisko molekularni produkti raspadanja hidroperoksidnog lanca formiraju aldehide, ketone, alkohole i hidrogenkarbonate. Ovi produkti su uzrok užeglog mirisa oksidiranih lipida.

U fazi terminacije hidroperoksidi i primarni produkti oksidacije homoliziraju kako bi formirali peroksi- ili alkoksi- radikale koji dalje reagiraju dajući stabilne produkte. Alkoholi i nezasićene masne kiseline, koji nastaju kao sekundarni produkti u ovoj fazi kao produkt daju viskozne polimerne produkte koji su netopljivi u ulju (32).

Oksidacijsko kvarenje ulja je najčešći tip kvarenja Stoga je poznavanje oksidativne stabilnosti ulja važno ne samo kako bi mogli odrediti uvjete pri kojima će kvaliteta ulja ostati što dulje nepromijenjena, već i kako bi mogli odrediti njegov rok upotrebe (33).

FORMIRANJE RADIKALA:

$$A - B \xrightarrow{HOMOLIZA} I^*$$

INICIJACIJA:

$$R - H + I^* \rightarrow R^* + I - H$$

PROPAGACIJA:

$$R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$$

$$ROO^* + R - H \rightarrow ROOH + R^+$$

TERMINACIJA:

$$ROO^* + ROO^* \rightarrow ROOR + O_2$$

$$RO^* + R^* \rightarrow R - O - R$$

$$ROO^* + R^* \rightarrow Stabilni\ produkt$$

$$R^* + R^* \rightarrow R - R\ (oligomeri)$$

Slika 10. Faze oksidacije lipida (32)

1.2.1. Rancimat metoda

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja u ovom radu određena je „Rancimat testom“ koji se temelji na ubrzanom kvarenju biljnih ulja pri povišenim temperaturama uz konstantan dovod zraka određene brzine protoka u uzorak ulja (34).

Kod ispitivanja uzorka ulja Rancimat metodom, uzorak je izložen struji vrućeg zraka pri temperaturama od 50 do 200 °C, pri čemu hlapljivi produkti oksidacije u struji vrućeg zraka prelaze u posudu za mjerenje gdje se apsorbiraju u vodi. Mjerenjem promjena provodljivosti destilirane vode, te se na temelju dobivenih podatak izradi krivulja oksidacije, rancimat krivulja. Točka infleksije na dobivenoj krivulji predstavlja indukcijsko vrijeme i mjera je oksidacijske stabilnosti uzorka (35).

Dobiveni rezultat izražen je u satima i naziva se indukcijskim periodom, te predstavlja broj sati potreban da analizirano ulje dostigne vrijednost peroksidnog broja od 5 mmol O_2/kg. Naravno, što je indukcijski period duži, to je i održivost ulja bolja (34).

1.3. Antioksidansi

Antioksidans je bilo koja tvar koja u maloj koncentraciji naprema nekom oksidirajućem supstratu, značajno usporava ili u potpunosti inhibira njegovu oksidaciju (36).

Razlikujemo:

a) Antioksidanse koje dobivamo iz hrane – kao što su vitamin C, tokoferol, karetenoidi,...
b) Enzime koji imaju antioksidativno djelovanje – kao što je superoksid dimutaza, glutation perksidaza,..
c) Proteine koji vežu metale – mioglobin i feritin, koji vežu željezo, laktoferin, albumin (veže bakar),...
d) Fitonutrijente iz različitih biljaka (37).

Da bi proces sprječavanja oksidacije lipida bio što učinkovitiji, potrebno je antioksidanse što prije dodati u ulje, ali učinkovitost antioksidansa ovisi i o sastavu masnih kiselina u ulju, udjelu antioksidansa prirodno prisutnih u ulju, svojstvima antioksidansa, dodanoj koncentraciji antioksidansa i uvjetima čuvanja ulja. U uljima i mastima dozvoljeno je dodavati antioksidanse u koncentraciji od 0,005 do 0,02 % kako bi se oksidativna stabilnost produžila 3 do 6 puta (38).

Antioksidansi koji se koriste u prehrani moraju:

a) aktivno djelovati u malim koncentracijama
b) dobro se otapati u mastima i uljima
c) ne smiju uzrokovati strani miris, okus i bolju ulja ili masti
d) njihova identifikacija u mastima ili uljima mora biti jednostavna
e) moraju biti jeftini (39).

U ovom radu ispitivali smo djelovanje ekstrakata ružmarina, lavande, matičnjaka, vriska i mravinca na oksidativnu stabilnost različitih biljnih ulja.

Lavanda (*Lavandula angustifolia* Mill.) je zimzeleni mirisni polugrm iz prorodice usnača (Lamiceae). Stabljika naraste do 60 cm visine, pri dnu je drvenasta, listovi su tanki i uski, sivo-zelene boje. Cvjetovi se nalaze na vrhovima, u klasu, svijetlo-ljubičaste boje (40). Antioksidacijska svojstva lavande potječu od visoke koncentracije linaloola, ali i bioaktivnih spojeva kao što su fenolni spojevi, fitosterole i minerale (41).

Matičnjak (*Melissa officinalis* L.) je vrsta trajnice iz porodice Lamiaceae,. Matičnjak raste u visinu od 70 do 150 cm, listovi su mu blagog mirisa sličnog limunu i metvici. Cvjetovi su bijeli i puni nektara koji privlači pčele pa je po tome dobio i ime, (melissa što znači pčela) (42). Antioksidacijsko svojstvo matičnjaku daju fenolni i flavonoidni spojevi kao što je ružmarinska kiselina (43).

Mravinac ili divlji mažuran (*Origanum vulgare* L.) je kao i lavanda, višegodišnja biljka iz porodice usnača To je niski grm koji raste do 50 cm visine, i ima male, dlakavi, smješteni na kratkoj peteljci. Cvjetovi su mali i bijeli ili svijetlo-ružičasti. Bere se kao biljka u cvatu ili samo listovi (42).

Ružmarin (*Rosmarinus officinalis* L.) je grmolika biljka visine jedan do tri metra, zimzelenih je listića sa sitnim svijetlo plavim cvjetićima. Raste u sunčanim krajevima na kamenitim područjima bogatim kalcijem (42). U brojnim studijama je dokazano da ružmarin ima jedno od najsnažnijih antioksidacijskih djelovanja od svih biljaka, a za njegova dobra antioksidacijska svojstva važni su karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina (44).

Vrisak (*Satureja montana* L.) je biljka uspravne stabljike, na dnu drvenaste, dlakave i okrugle. Listovi vriska su jednostavni, kožasti, sjajni i zašiljeni, a cvjetovi su crveni ili bijeli, skupljeni u metličaste cvatove. Koristi se cijeli nadzemni dio biljke prije ili u vrijeme cvatnje (42).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U ovom završnom radu koristili su se uzorci hladno prešanih ulja lana, konoplje i suncokreta (Ekozona, Biovega, Zagreb, Hrvatska), te ulje sezama (Ekoplaza, Veghel, Nizozemska).

Biljni ekstrakti čiji se utjecaj na oksidacijsku stabilnost ulja ispitivao pripravljeni su od suhih začinskih biljaka ružmarina, lavande, matičnjaka, mravinca i vriska kupljenih u trgovini zdrave hrane Bio&Bio u Splitu.

2.2. Priprava biljnih ekstrakata

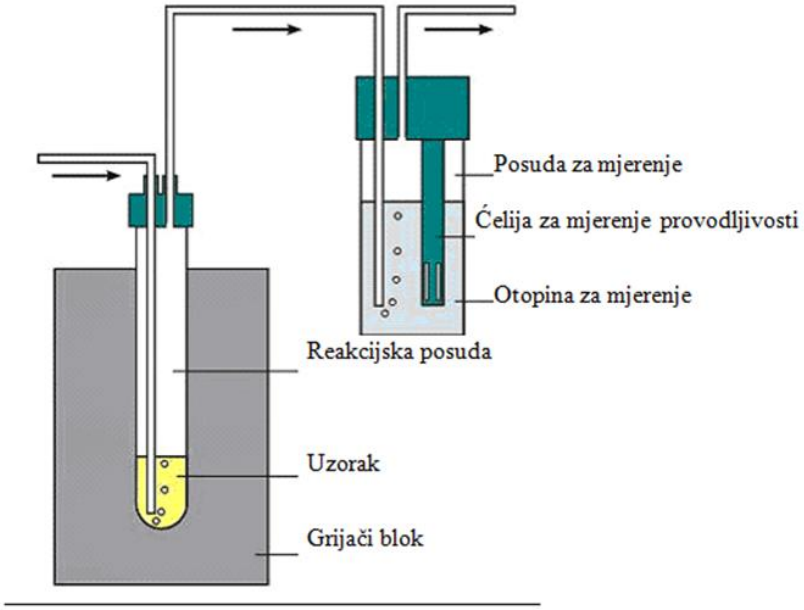
Za ekstrakciju svake biljne vrste je odvagano po 5 g biljnog materijala kojem je dodano 100 mL vode. Tikvice sa navedenim sadržajem su potom zatvorene i uronjene u ultrazvučnu kupelj zagrijanu na 60 °C tijekom 2 sata nakon čega je sadržaj iz tikvice filtriran a dobiveni ekstrakti su korišteni u daljnjim analizama.

2.3. Rancimat metoda

Prilikom izrade ovoga rada za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja korištena je rancimat metoda, a testirani su ulja lana, konoplje, sezama i suncokreta: Osim čistih ulja testiran je utjecaj dodatka različitih biljnih ekstrakata na oksidacijsku stabilnost ulja i to ekstrakata ružmarina, lavande, matičnjaka, mravinca i vriska.

Postupak:

U reakcijske posude odvaže se po 3 g ulja, u ovom slučaju lana, konoplje, sezama i suncokreta, a oksidacijska stabilnost ulja se određuje rancimat metodom. U posude za mjerenje provodnosti se ulije 60 mL ultra-čiste vode, protok zraka se namjesti na 20 L/h dok se temperatura grijaćeg bloka podesi na 120°C.



Slika 11. Shematski prikaz rancimat uređaja (45)

Utjecaj dodatka biljnih ekstrakata na produljenje/skraćenje oksidacijske stabilnosti ulja testirano je na način da se u reakcijske posude s uljem doda 100 μL ekstrakta razrijeđenog u omjeru 1:10. Pokretanjem uređaja mjeri se vrijeme oksidacijske stabilnosti uzoraka u koje su dodani biljni ekstrakti u odnosu na slijepu probu koja sadrži samo biljno ulje.

Sva mjerenja su rađena u dva ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija.

Osim oksidacijske stabilnosti odnosno vremena indukcije računski je određen indeks antioksidacijske aktivnosti (IAA) dodanih ekstrakata prema formuli koju su publicirali Kulišić i sur (45).

IAA = Indukcijsko vrijeme ulja s ekstraktom / Indukcijsko vrijeme samog ulja

Dobivene vrijednosti IAA ukazuju na antioksidacijsko (IAA > 1) ili prooksidacijsko (IAA < 1) djelovanje ekstrakata.

2.4. Određivanje sastava masnih kiselina

Uzorcima ispitivanih ulja lana, konoplje sezama i suncokreta odredio se sastav masnih kiselina primjenom plinske kromatografije (engl. *Gas Chromatography*, GC) u kombinaciji sa plameno-ionizacijskim detektorom (engl. *Flame Ionisation Detector*, FID). Analiza je provedena na plinskom kromatografu (model 3900, Varian Inc., Lake Forest, CA, SAD) pri čemu je korištena je kapilarna kolona RTX 2330 (30 m × 0.25 mm, debljine filma 0,25 μm, Restek, Bellefonte, PA, SAD).

Postupak:

U staklenu epruvetu s čepom volumena 5 mL odvaže se 0,1 g uzorka ispitivanog ulja. Ulje se otopi u 2 mL heptana te se doda 0,2 mL metanolne otopine kalijeva hidroksida (2 M). Epruveta se zatvori i snažno protrese 30 sekundi. Otopina se potom ostavi kako bi se odvojio gornji sloj odnosno otopina heptana koja sadrži metilne estere masnih kiselina. Kada se otopina izbistri spremna je za injektiranje u sustav.

Kao plin nosioc je korišten helij protoka 3 mL/min, a temperatura injektora i detektora je održavana na 220 °C. Volumen injektiranja je bio 1 μL, a omjer raspodijele 1:40. Količina detektiranih komponenata je izražena kao postotak na masu metilnog estera.

Analize su rađene u dva ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija

3. REZULTATI

U ovom radu sve analize i mjerenja su rađene u dva ponavljanja, a dobiveni rezultati su prikazani u tablicama kao srednja vrijednost ± standardna devijacija.

Tablica 1. Oksidacijska stabilnost čistih biljnih ulja

Uzorak ulja	**Vrijeme indukcije (h)**
Konoplja	0,47 ± 0,06
Lan	0,17 ± 0,01
Sezam	3,43 ± 0,23
Suncokret	1,42 ± 0,10

Tablica 2. Oksidativna stabilnost biljnih ulja uz dodatak 100 μL ekstrakta lavande

Uzorak ulja	**Vrijeme indukcije (h)**
Konoplja	0,49 ± 0,02
Lan	0,40 ± 0,01
Sezam	3,61 ± 0,25
Suncokret	1,56 ± 0,10

Tablica 3. Oksidativna stabilnost biljnih ulja uz dodatak 100 μL ekstrakta matičnjaka

Uzorak ulja	**Vrijeme indukcije (h)**
Konoplja	0,16 ± 0,03
Lan	0,33 ± 0,01
Sezam	4,37 ± 0,02
Suncokret	2,16 ± 0,08

Tablica 4. Oksidativna stabilnost biljnih ulja uz dodatak 100 μL ekstrakta mravinca

Uzorak ulja	**Vrijeme indukcije (h)**
Konoplja	0,37 ± 0,07
Lan	0,33 ± 0,02
Sezam	3,61 ± 0,08
Suncokret	1,83 ± 0,03

Tablica 5. Oksidativna stabilnost biljnih ulja uz dodatak 100 μL ekstrakta ružmarina

Uzorak ulja	**Vrijeme indukcije (h)**
Konoplja	0,47 ± 0,06
Lan	0,40 ± 0,01
Sezam	3,53 ± 0,37
Suncokret	1,78 ± 0,04

Tablica 6. Oksidativna stabilnost biljnih ulja uz dodatak 100 μL ekstrakta vriska

Uzorak ulja	**Vrijeme indukcije (h)**
Konoplja	0,15 ± 0,03
Lan	0,17 ± 0,01
Sezam	3,73 ± 0,01
Suncokret	1,54 ± 0,02

Tablica 7. Indeks antioksidacijske aktivnosti (IAA) testiranih ulja s dodatkom biljnih ekstrakata

	Matičnjak	**Ružmarin**	**Vrisak**	**Mravinac**	**Lavanda**
Konoplja	0,34	1,00	0,32	0,79	1,04
Lan	1,94	2,35	1,00	1,94	2,35
Sezam	1,27	1,03	1,09	1,05	1,05
Suncokret	1,52	1,25	1,08	1,29	1,10

IAA < 1- prooksidativno djelovanje, IAA > 1- antioksidativno djelovanje

Tablica 8. Sastav masnih kiselina (%) u ulju konoplje prije i poslije testiranja oksidacijske stabilnosti

Masna kiselina	**Prije**	**Poslije**
	Udio (%)	**Udio (%)**
16:0	6,98 ± 0,14	8,67 ± 0,11
16:1omega9	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00
16:1omega7	0,14 ± 0,01	0,16 ± 0,00
17:0	0,05 ± 0,00	0,07 ± 0,00
17:1	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,01
18:0	2,82 ± 0,03	3,66 ± 0,02
18:1t	0,01 ± 0,00	-
18:1	14,09 ± 0,27	16,7 ± 0,07
18:1 omega 7	-	0,06 ± 0,08
18:2ct	0,10 ± 0,00	0,11 ± 0,00
18:02	57,95 ± 0,22	56,0 ± 0,38
18:2tc	-	-
20:0	0,80 ± 0,04	1,03 ± 0,06
18:3	16,14 ± 0,07	12,2 ± 0,12
20:1	0,44 ± 0,02	0,54 ± 0,00
22:0	0,32 ± 0,03	0,45 ± 0,01
24:0	0,12 ± 0,01	0,17 ± 0,00

Tablica 9. Sastav masnih kiselina (%) u ulju lana prije i poslije testiranja oksidacijske aktivnosti

Masna kiselina	**Prije**	**Poslije**
	Udio (%)	**Udio (%)**
16:0	6,17 ± 0,01	7,55 ± 0,50
16:1omega9	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00
16:1omega7	0,10 ± 0,00	0,11 ± 0,01
17:0	0,06 ± 0,00	0,08 ± 0,01
17:1	0,05 ± 0,00	0,11 ± 0,01
18:0	4,73 ± 0,00	5,96 ± 0,30
18:1t	-	-
18:1	23,45 ± 0,02	27,60 ± 1,40
18:1 omega 7	-	-
18:2ct	0,05 ± 0,00	-
18:02	15,04 ± 0,03	14,50 ± 0,77
18:2tc	-	-
20:0	0,06 ± 0,00	0,09 ± 0,00
18:3	49,68 ± 0,00	39,50 ± 2,00
20:1	0,14 ± 0,00	0,18 ± 0,01
22:0	0,17 ± 0,00	0,21 ± 0,00
24:0	0,09 ± 0,00	0,12 ± 0,00

Tablica 10. Sastav masnih kiselina (%) u ulju sezama prije i poslije testiranja oksidacijske aktivnosti

Masna kiselina	**Prije**	**Poslije**
	Udio (%)	**Udio (%)**
16:0	8,25 ± 0,12	8,90 ± 0,23
16:1omega9	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00
16:1omega7	0,10 ± 0,00	0,11 ± 0,01
17:0	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,00
17:1	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,00
18:0	5,44 ± 0,03	6,01 ± 0,07
18:1t	-	-
18:1	39,80 ± 0,05	42,51 ± 0,11
18:1 omega 7	-	-
18:2ct	-	-
18:02	44,96 ± 0,12	40,96 ± 0,01
18:2tc	-	-
20:0	0,53 ± 0,01	0,60 ± 0,03
18:3	0,42 ± 0,00	0,34 ± 0,00
20:1	0,19 ± 0,00	0,21 ± 0,01
22:0	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,01
24:0	0,07 ± 0,00	0,09 ± 0,01

Tablica 11. Sastav masnih kiselina (%) u ulju suncokreta prije i poslije testiranja oksidacijske aktivnosti

Masna kiselina	**Prije**	**Poslije**
	Udio (%)	**Udio (%)**
16:0	6,43 ± 0,08	8,50 ± 0,14
16:1omega9	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00
16:1omega7	0,10 ± 0,00	0,11 ± 0,00
17:0	0,04 ± 0,00	0,06 ± 0,00
17:1	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00
18:0	3,24 ± 0,02	4,27 ± 0,04
18:1t	-	-
18:1	23,57 ± 0,08	28,80 ± 0,08
18:1 omega 7	-	-
18:2ct	-	-
18:02	65,10 ± 0,05	56,30 ± 0,07
18:2tc	-	-
20:0	0,21 ± 0,01	0,29 ± 0,01
18:3	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,00
20:1	0,17 ± 0,00	0,21 ± 0,00
22:0	0,73 ± 0,06	0,96 ± 0,06
24:0	0,23 ± 0,03	0,29 ± 0,02

4. RASPRAVA

Rezultati testiranja oksidacijske stabilnosti čistih biljnih ulja koja su predmet ovog završnog rada primjenom metode rancimat prikazana su u tablici 1. Prema rezultatima najveću oksidacijsku stabilnost između testiranih ulja pokazalo je ulje sezama (3,43 h), dok je najmanju oksidacijsku stabilnost imalo ulje lana (0,17 h).

Osim čistih ulja testiran je i dodatak različitih biljnih ekstrakata i učinak njihova dodatka na produljenje ili skraćenje vremena indukcije (tablica 2-6). Iako određivanje sadržaja ukupnih fenola u ekstraktima nije bilo predmet ovog istraživanja, dobiveni rezultati su ipak značajni za donošenje zaključaka. Od navedenih ekstrakata najveći sadržaj fenola dokazan je u ekstraktima mravinca (5624 ± 28 mg ekvivalenata galne kiseline (GAE)/L) i matičnjaka (5036 ± 45 mg GAE/L), zatim lavande (3382 ± 110 mg GAE/L), te vriska (2854 ± 9 mg GAE/L) i ružmarina (2124 ± 50 mg GAE/L).

Najmanji utjecaj na oksidacijsku stabilnost biljnih ulja od testiranih ekstrakata imao je ekstrakt vriska (tablice 6 i 7). Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da ekstrakt vriska nema utjecaj na oksidacijsku stabilnost ulja lana, u maloj mjeri produžuje oksidacijsku stabilnost ulja sezama i suncokreta (IAA 1,09 i 1,08), dok ima negativan učinak na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje (IAA 0,32).

Rezultati utjecaja na oksidacijsku stabilnost testiranih biljnih ulja koje je imao ekstrakt matičnjaka prikazani su u tablicama 3 i 7. Na ulje konoplje, ekstrakt matičnjaka je imao izraženo prooksidativno djelovanje (IAA 0,34), dok je na ulja lana, sezama i suncokreta imao antioksidativno djelovanje (IAA 1,94; 1,27 i 1,52).

Ekstrakt lavande najveći utjecaj na oksidacijsku stabilnost je imao na ulje lana na koje je pokazalo izraženo antioksidativno djelovanje (IAA 2,35). Antioksidacijski je djelovalo i na ulja konoplje, sezama i suncokreta (IAA 1,04; 1,05 i 1,10) iako kao što je vidljivo taj učinak je bio minimalan.

Ekstrakt ružmarina nije pokazao nikakav utjecaj na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje, dok je na ulja lana, sezama i konoplje pokazao antioksidacijsko djelovanje, posebno na ulje lana, kojem je najznačajnije produljio oksidacijsku stabilnost (IAA 2,35).

Ekstrakt mravinca prooksidativno je djelovao na ulje konoplje (IAA 0,79), nije značajno promijenio oksidativnu stabilnost ulja sezama, a na uljima lana i suncokreta pokazao je antioksidativno djelovanje (IAA 1,94 i 1,29).

Ukoliko se pogledaju rezultati prikazani u tablici 7 može se uočiti kako je dodatak ekstrakata kod ulja konoplje imao negativan učinak na oksidacijsku stabilnost ulja jer je jedino lavanda minimalno produljila indukcijski period ulja, kod ružmarina je on ostao isti. dok se kod ostalih ekstrakata dokazano prooksidativno djelovanje. Najznačajnije produljene oksidacijske stabilnosti ulja po dodatku ekstrakata dokazalo se za ulje lana kod kojeg samo vrisak nije imao učinak, a ostali ekstrakti su dali IAA 1,94 (matičnjak i mravinac) i 2,35 (ružmarin i lavanda).

U tablici 8 prikazani su rezultati analize sastava masnih kiselina u ulju konoplje prije i nakon testiranja oksidacijske stabilnosti ulja. Kao što je vidljivo iz prikazanih rezultata u ulju konoplje dominantne su nezasićene masne kiseline i to linolna kiselina (C18:2) koja je zastupljena sa 58 % u ulju, a slijede je linolenska kiselina (18:3) sa 16 % i oleinska kiselina (18:1) sa 14 % zastupljenosti. Od zasićenih kiselina u značajnoj količini je pronađena palmitinska kiselina (7 %). Kao što je i očekivano, oksidacijom ulja povećao se udio svih zasićenih masnih kiselina u njemu. Blagi porast koncentracije javio se i kod mononezasićenih masnih kiselina, dok je značajniji pad koncentracije zabilježen kod polinezasićenih kiselina, linolne (sa 58 na 56 %) i linolenske kiseline (sa 16 % na 12 %).

Tablica 9 prikazuje sastav masnih kiselina ulja lana prije i nakon testiranja oksidacijske stabilnosti ulja. Najveći udio u sastavu masnih kiselina ulja kod lana čine nezasićene masne kiseline, linolenska (18:3) koja je zastupljena sa 50 %, oleinska (18:1) sa 24 % i linolna (18:2) na koju otpada 15 % od ukupnih masnih kiselina u ulju. Od nezasićenih masnih kiselina najzastupljenije su palmitinska (6 %) i stearinska sa (5 %). Analiza nakon testiranja oksidacije pokazala je da se smanjio sadržaj nezasićenih masnih kiselina, posebno linolenske (za 10 %), dok je sadržaj zasićenih masnih kiselina porastao, kao i sadržaj oleinske kiseline (na 27 %).

U tablici 10 prikazan je sadržaj masnih kiselina u ulju sezama prije i nakon oksidacije. U ulju sezama većina otpada na nezasićene masne kiseline; linolnu (45 %) i oleinsku (40 %), te zasićene kiseline, palmitinsku (8,25 %) i stearinsku (5.5 %).

Nakon oksidacije ulja sezama smanjio se udio linolne kiseline na 40 %, dok je udio oleinske porastao na 43 %, palmitinske na 9 % i stearinske na 6 %.

Analiza masnih kiselina prije i nakon procesa oksidacije u ulju suncokreta prikazana je u tablici 11. Suncokretovo ulje u svom sastavu ima najviše linolne masne kiseline (18:2), koja čini čak 65 % ukupnih masnih kiselina. Druga po zastupljenosti je oleinska kiselina na koju otpada 24 %. Od nezasićenih masnih kiselina najveći udio je palmitinske (6,5 %) i stearinske (3,2 %). Oksidacijom ulja povećao se sadržaj zasićenih masnih kiselina, stearinske na 4,3 %, a palmitinske na 8,5 %, ali i nezasićene oleinske masne kiseline na 29 %, dok se smanjio udio nezasićenih masnih kiselina, posebice linolne (56 %).

ZAKLJUČAK

- Na osnovu rezultata analize oksidacijske stabilnosti biljnih ulja konoplje, lana, sezama i suncokreta možemo zaključiti da najveću oksidacijsku stabilnost ima ulje sezama, a najmanju ulje lana.
- Dodatak biljnih ekstrakata ima značajan utjecaj na oksidacijsku stabilnost ulja, bilo da produljuje ili skraćuje indukcijski period.
- Dodatak ekstrakata kod ulja konoplje je imao negativan učinak ili gotovo zanemariv na oksidacijsku stabilnost ulja.
- Najznačajnije produljene oksidacijske stabilnosti ulja može se uočiti kod ulja lana kod kojeg samo dodatak ekstrakta vriska nije imao učinak na produljenje oksidacijske stabilnosti ulja.
- Procesom oksidacijom očekivano se mijenja sastav masnih kiselina.
- Nezasićene masne kiseline su najzastupljenije u svim analiziranim uljima, i to uglavnom linolna i oleinska, dok je kod ulja konoplje i lana nađen i značajan udio linolenske kiseline.
- Od zasićenih masnih kiselina, kod svih ulja dokazan je najveći udio palmitinske i stearinske kiseline.
- Proces oksidacije rezultira smanjenjem udjela najmanji utjecaj ima na sastav masnih kiselina ulja sezama, a najveći na ulje lana.

LITERATURA

1. Gundstone FD, editor. Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses. Blackwell Publishing; 2011.
2. Strayer D, Belcher M, Dawson T, Delaney B, Fine J, Flickinger B, et al. Food, fats and oils. NW, Washington, DC: Institute of Shortening and Edible Oils; 2006.
3. Rade D. Osnovne tehnologije ulja i masti. Laboratorij za tehnologiju ulja i masti. ZG, Croatia: Prehrambeno biotehnološki fakultet. Dostupno na: http://www.sraspopovic.com/Baza%20znanja%20dokumenti/Polj.i%20prehr/III%20razred/Osnove%20teh.ulja.pdf:(Datum pristupa: 24. 10. 2017.)
4. Slika 1. Različite vrste biljnih ulja. Dostupno na: https://www.istockphoto.com/photos/an-assortment-of-foods-with-unsaturated-fats?mediatype=photography&phrase=an%20assortment%20of%20foods%20with%20unsaturated%20fats:(Datum pristupa: 24. 10. 2017.)
5. Slika 2. Monogliceridi, digliceridi i trigliceridi. Dostupno na: https://antranik.org/wp-content/uploads/2012/02/monoglyceride-diglyceride-triglyceride-1024x393.jpg:(Datum pristupa: 3. 11. 2017.)
6. Slika 3. Alfa tokoferol. Dostupno na: http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/A/alpha_tocopherol01.png:(Datum pristupa: 6. 11. 2017.)
7. Slika 4. Nezasićene, zasićene i višezasićene masne kiseline. Dostupno na: http://www.functionalps.com/blog/wp-content/uploads/2011/09/Picture-51.png:(Datum pristupa: 3. 11. 2017.)
8. Plantagea. Dobivanje biljnih ulja. Dostupno na: http://www.plantagea.hr/aromaterapija/biljna-ulja-2/dobivanje-biljnih-ulja-2 (Datum pristupa: 24. 10. 2017.)
9. Matthaus B. Oil technology. In: Gupta SK, editor. Technological innovations in major world crops. Detmold, Germany: Springer Science+Business Media, LLC; 2012. pp 23-92.
10. Slika 5. Stroj za hladno prešanje ulja. Dostupno na: https://sc02.alicdn.com/kf/UT8xCPyXKXaXXagOFbXY/oelwerk-1500-sensortec-cold-oil-press-machine.jpg_350x350.jpg (Datum pristupa: 3. 11. 2017.)

11. Ganorkar PM, Jain RK. Flaxseed – a nutritional punch. Int Food Res J. 2013;20(2):519-525
12. Nykter M, Kymalainen HR. Quality characteristics of edible linseed oil. Agric Food Sci. 2006;(15):402-413.
13. Herchi W, Arraez-Roman D, Boukhchina S, Kallel H, Segura-Carratero A, Fernandez-Gutierrez A. A review of the methods used in the determination of flaxseed components. Afr J Biotech. 2012;11(4):724-731.
14. Bernacchia R, Preti R, Vinci G. Chemial composition and health benefits of flaxseed. Austin J Nutr Food Sci. 2014;2(8):1045
15. Slika 5. Ulje i sjemenke lana. Dostupno na: https://diana-cdn.naturallycurly.com/Articles/eU_Flaxseed-650x365.png:(Datum pristupa: 3. 11. 2017.)
16. Flaxseed oil benefits digestion, skin & heart health. Food is medicine; 2018. Dostupno na: https://draxe.com/flaxseed-oil-benefits: (Datum pristupa: 24.10.2017.)
17. Sahoo AK, Ranveer RC. Bioactive components of flaxseed and its health benefits. Int. J Pharm Sci Rev Res; 2015:31(1):42-51.
18. Sanders T, Lewis F. Review of nutritional attributes of GOOD OIL (cold pressed hemp seed oil). Geneva: WHO Technical report series: 2003:916
19. Slika 7. Ulje i sjemenke konoplje. Dostupno na: https://sc01.alicdn.com/kf/UT8bynmXSdaXXagOFbXR/Hemp-Oil-260ml.jpg :(Datum pristupa: 3.11.2017.)
20. Leizer C, Ribnicky D, Poulev A, Dushenkov S, Raskin I. The composition of hemp seed oil and its potential as an important source of nutrition. J of Nutrac, Funct & Med Food; 2000:2(4):35-54
21. Gharby S, Harhar H, Bouzoubaa Z, Asdadi A, Yadin AE, Charrouf Z. Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. J of the Saudi Soc of Agric Sci; 2017(16):105-111.
22. Warra AA. Sesame (*Sesamum Indicum* L.) seed oil methods of extraction and its prospects in cosmetic industry. Bayero J of Pure and Appl Sci; 2011:(4):164-168
23. Slika 8. Ulje sezama. Dostupno na: https://ceskozdrave.cz/wp-content/uploads/2017/06/sezamovy-olej-na-vlasy.jpg :(Datum pristupa: 3. 11. 2017.)

24. Anilakumar KR, Pal A, Khanum F, Bawa AS. Nutritional medicinal and industrial uses of Sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds – an overview. Agric. Conspec. Sci; 2010(4):159-169.
25. Nzikou JM, Matos L, Bouanga-Kalou G, Ndangui CB, Pambou-Tobi NPG, Kimbonguila A, et al. Chemical composition on the seeds and oil of sesame (*Sesamum indicum* L.) grown in Congo – Brazzaville. Adv J Food Sci Technol; 2009:1(1):6-11
26. Krstev Barać S. Velika moć sezamovih sjemenki. Vitamini.hr; 2013. Dostupno na: https://vitamini.hr/blog/vitaminoteka/velika-moc-sezamovih-sjemenki-10308. :(Datum pristupa: 24. 10. 2017.)
27. Arshad M, Amjad M. Medicinal use of sunflower oil nad present status of sunflower in Pakistan: A review study. Sci Tech and Dev; 2012:31(2):99-106
28. FAO. Sunflower crude and refined oils - Agribussines handbook. Rome : FAO, 2010.
29. Madhavi BR, Kanaka Durga Devi N, Sai Mrudula B, Nagendra Babu R. The importance of biodegradable bio-oil Sunflower.Int J PharmTech Res; 2010:2(3):1913-1915
30. FEDIOL. Composition and quality of vegetable oils and fats: Sunflower Oil . Bruxelles : FEDIOL; 2011.
31. Slika 9. Suncokretovo ulje. Dostupno na: https://www.organicfacts.net/wp-content/uploads/sunfloweroil.jpg :(Datum pristupa: 24. 10. 2017.)
32. Saldana MDA, Martinez-Monteagudo SI. Oxydative stability of fats and oils measured by differential scanning calorimetry for food and industrial applications. In: Applications of calorimetry in a wide context. Intech; 2013:pp.445-474.
33. Moslava T, Volmut K, Benčić Đ. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom antioksidansa. Glasnik zaštite bilja; 2009:(6):136-145.
34. Moslavac T, Pozderović A, Plecher A, Perl Pirički A, Volmut K, Benčić Đ. Komparativna studija oksidacije stabilnosti različitih biljaka s rancimat metodom i oven testom. Glasnik zaštite bilja; 2010:(4):74-82.
35. Metrohm. Rancimat 743. Herisau : Metrohm Ltd.
36. Yadav A, Srivastava S. Antioxidants and its functions in human body - A review. Res. Environ. Life Sci; 2016:(9):1328-1331.
37. Percival M. Antioxidants. Clinical Nutrition Insights; 1998.

38. Kolarić M. Praćenje održivosti biljnog ulja s dodatkom prirdonih antioksidansaprimjenom Schaal-Oven testa. Požega, Hrvatska. Veleučilište u Požegi; 2017.
39. Stokić D. Praćenje održivosti biljnog ulja s dodatkom antioksidansa primjenom Schaal-oven testa. Požega, Hrvatska. Veleučilište u Požegi; 2017.
40. Šimić F. Naše medonosno bilje. Zagreb. Znanje; 1980.
41. Nurzynska-Wierdak R, Zawislak G. Chemical composition and antioxidant activity of Lavander (*Lavandula angustifolia* Mill.) aboveground parts. Acta Sci Pol Hortorum Cultus; 2016:15:225-241.
42. Grlić LJ. Enciklopedija samoniklog jestivog bilja. Ex libris; 2005.
43. Koksal E, Bursal E, Gulcin I. Antioxidant activity of *Melissa officinalis* leaves. J Med Plants Res; 2011:5(2):217-222.
44. Babović N. Antioksidansi u začinskom bilju. Alternativa za Vas; 2013. Dostupno na: http://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/antioksidansi-u-zacinskim-biljkama. :(Datum pristupa: 7. 2. 2018.)
45. Kulisic T, Radonic A, Milos M. Inhibition of lard oxidation by fractions of different essential oils. Grasas Aceites; 2005:4:284-291.