

**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

Ana Soldo
0058216394

**SASTAV MASNIH KISELINA DJEVIČANSKIH
MASLINOVIH ULJA PROIZVEDENIH UZ UBRZANI
TOPLINSKI TRETMAN**

ZAVRŠNI RAD

Naziv znanstveno-istraživačkog ili stručnog projekta: Utjecaj inovativnih tehnologija na nutritivnu vrijednost, senzorska svojstva i oksidacijsku stabilnost djevičanskih maslinovih ulja iz hrvatskih autohtonih sorti maslina (HRZZ CROInEVOO, IP-2020-02-7553)

Mentor: izv. prof. dr. sc. Klara Kraljić

Zagreb, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Sastav masnih kiselina djevičanskih maslinovih ulja proizvedenih uz ubrzani toplinski tretman

Ana Soldo, 0058216394

Sažetak:

Djevičansko maslinovo ulje izuzetno je cijenjeno zbog visoke nutritivne vrijednosti ali i jedinstvenih senzorskih karakteristika. Visoka nutritivna vrijednost djevičanskog maslinovog ulja potječe primarno od njegovog sastava masnih kiselina te visokog udjela antioksidanasa, prvenstveno polifenola. Stoga je izrazito bitno proces proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja voditi kako bi se očuvala ili povećala njegova nutritivna vrijednost. Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj sorte i primjene ubranog toplinskog tretmana na sastav masnih kiselina. Ubrzani toplinski tretman proveden je kao predtretman procesu miješenja maslinova tijesta brzim hlađenjem ili zagrijavanjem na temperature od 15 do 40 °C. Sastav masnih kiselina značajno ovisi o sorti. Niži udio oleinske masne kiseline, a viši udio linolne masne kiseline karakterizira sorte oblicu i rosulju. Suprotne karakteristike, viši udio oleinske, a manji udio linolne masne kiseline, odlikuju sorte istarsku bjelicu i levantinku. Također, sam proces prerade djevičanskog maslinovog ulja ubrzanim toplinskim tretmanom utječe na sastav masnih kiselina.

Ključne riječi: djevičansko maslinovo ulje, sastav masnih kiselina, ubrzani toplinski tretman, sorta

Rad sadrži: 27 stranica, 5 slika, 7 tablica, 19 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Klara Kraljić

Pomoć pri izradi: mag. ing. Katarina Filipan

Datum obrane: 14. lipnja 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Oil and Fat Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Fatty acid composition of virgin olive oils produced with flash thermal treatment

Ana Soldo, 0058216394

Abstract:

Virgin olive oil is highly valued for its high nutritional value but also unique sensory characteristics. The high nutritional value of virgin olive oil originates primarily from its fatty acid composition and high content of antioxidants, primarily polyphenols. Therefore, it is extremely important to optimize production of virgin olive oil in order to preserve and/or increase its nutritional value. The aim of this study was to determine the influence of olive varieties and the application of flash thermal treatment on fatty acid composition. Flash thermal treatment was carried out as a pre-treatment in the process of malaxation the paste by rapid cooling or heating at a temperature of 15 to 40 ° C. The composition of fatty acids is significantly affected by the variety of the olives. A lower proportion of oleic fatty acid and a higher proportion of linoleic fatty acid characterize Oblica and Rosulja varieties. Opposite characteristics, a higher proportion of oleic and a lower proportion of linoleic fatty acid, characterize the Istrarska bjelica and Levantinka. The flash thermal treatment affects the composition of fatty acids in the produced oils.

Keywords: virgin olive oil, fatty acid composition, flashed thermal treatment, variety

Thesis contains: 27 pages, 5 figures, 7 tables, 19 references

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Klara Kraljić, PhD, Associate Professor

Technical support and assistance: Katarina Filipan, MSc

Thesis defended: June 14, 2022

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. PROIZVODNJA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA	2
2.1.1. PRANJE PLODOVA I UKLANJANJE NEČISTOĆA.....	2
2.1.2. MLJEVENJE	2
2.1.3. MIJEŠENJE	4
2.1.4. IZDVAJANJE ULJA IZ MASLINOVOG TIJESTA.....	7
2.1.5. ZAVRŠNI PROCESI PROIZVODNJE DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA	8
2.2. SASTAV DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA.....	8
2.2.1. OSAPUNJIVI DIO	9
2.2.2. NEOSAPUNJIVI DIO.....	10
2.3. UTJECAJ SASTAVA MASNIH KISELINA NA NUTRITIVNU VRIJEDNOST I ODRŽIVOST DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. MATERIJAL	14
3.2. METODE	14
3.2.1. POSTUPAK LABORATORIJSKE PROIZVODNJE DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA UZ UBRZANI TOPLINSKI TRETMAN	14
3.2.2. ODREĐIVANJE SASTAVA MASNIH KISELINA	15
3.2.3. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA	16
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
5. ZAKLJUČCI	25
6. POPIS LITERATURE	26

1. UVOD

Djevičansko maslinovo ulje odlikuje se intenzivnim mirisima i okusima te je jedna od glavnih namirnica mediteranske prehrane s dokazanim pozitivnim utjecajem na zdravlje. Određeni čimbenici, poput područja uzgoja, nadmorske visine, klime, sorte i stupnja zrelosti, značajno utječu na sastav masnih kiselina u maslinama i, posljedično, u djevičanskom maslinovom ulju. Uravnoteženi sastav djevičanskog maslinovog ulja, gdje dominira jednostruko nezasićena oleinska masna kiselina s odgovarajućim sadržajem linolne i α -linolenske kiseline kao i bogatim udjelom antioksidansa, razlog je zašto ga preporučuju nutricionisti. U preradi maslina u ulje sve je manje tradicije i iskustvenog pristupa, a sve više potrebe da se razumije što se događa na kemijskom i biokemijskom nivou. Danas prihvatljiviji, moderan način prerade uključuje upotrebu kontinuiranih centrifugalnih ekstraktora u proizvodnji ulja, uz što manje skladištenja ploda prije prerade. Sve se više istražuje primjena novih, inovativnih tehnologija kao što su ultrazvuk, pulsirajuće električno polje, mikrovalovi ili pak toplinski tretmani u cilju povećanja iskorištenja proizvodnje i/ili proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja više nutritivne vrijednosti i bolje održivosti. Istraživanje ovih tehnologija u procesu proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja najčešće je vezano uz fazu miješenja tjesta te se istražuje mogućnost njihove primjene kao predtretmana miješenju ili samostalno.

Cilj ovog rada je odrediti utjecaj sorte i primjene ubranog toplinskog tretmana kao predtretmana konvencionalnom miješenju na sastav masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. PROIZVODNJA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA

Proizvodnja djevičanskog maslinovog ulja započinje berbom plodova. Ona pak počinje kada je trećina plodova crne boje, a dvije trećine još uvijek zelene te se plodovi u što kraćem vremenu dopremaju u uljaru. Skladištenje plodova mora biti kratkotrajno kako se tijekom njihovog čuvanja ne bi odvale kemijske i biokemijske reakcije koje posljedično mogu dovesti do kvarenja i degradacije ulja (Škevin, 2016).

2.1.1. Pranje plodova i uklanjanje nečistoća

Nečistoće koje se dovezu u pogon za preradu zajedno s plodovima maslina nose sa sobom brojne negativne učinke. To su kamenja, komadići zemlje, grančice, lišće i sl. Svojim prisustvom oni umanjuju kvalitetu ulja, efikasnost izdvajanja ulja ili mogu oštetiti dijelove strojeva koji se koriste u daljnjoj preradi maslina. Kako bi se izbjeglo njihovo nepoželjno djelovanje, plodove maslina podvrgavamo čišćenju. Postoje razne metode njihovog uklanjanja ovisno o tipu nečistoće. Tako se strujom zraka uklanja lišće i sitnije grančice, veće grančice uklone se usipavanjem maslina u prijemni koš kroz rešetku, ostaci zemlje i neke druge tvari s površine peru se kratkotrajnim namakanjem i ispiranjem vodom. Kada govorimo o lišću kao nečistoći koju je potrebno ukloniti, važno je naglasiti da zaostatak lišća od 3 % u odnosu na masu plodova može biti i poželjan ako se radi o zrelim maslinama. Takva ulja imaju više klorofila, više koncentracije C6 aldehida, imaju više izražen miris zelenila i trave, a neprimjetno su gorčeg okusa (Koprivnjak, 2006).

2.1.2. Mljevenje

Za što djelotvorniju ekstrakciju ulja potrebno je u što većoj mjeri razoriti staničnu strukturu pulpe ploda masline. Na taj način se oslobađaju kapljice ulja iz vakuola i to je prvenstveni cilj mljevenja. Mora se uzeti u obzir da se razaraju i stanične strukture ostalih dijelova ploda (kožica i sjemenke), stoga i specifične tvari koje su tamo sadržane dolaze u izravan dodir s

uljem (klorofili iz kožice, tokoferoli i enzimi iz sjemenki). Zato na mljevenje gledamo kao na mehanički, ali i kemijski i biokemijski postupak. Može doći do nepoželjnog stvaranja emulzije gdje se kapljice ulja obaviju lipoproteinskom ovojnicom (fosfolipidi, proteini, pektin i sl.). Dakle, potrebno je da se oslobođeno ulje rasprši što manje u sitne kapljice kako bi bila što manja vjerojatnost formiranja emulzije. Bitan je i stupanj usitnjenosti koštice. Dijelovi koštice kao drenažni materijal u samljevenom tijestu stvaraju kanaliće, koji omogućavaju izlazak uljnog mošta.

Postoje različite izvedbe mlinova, kamenih ili mlinova s rotirajućim metalnim dijelovima (čekići, diskovi, konusni oblici) koji se koriste za usitnjavanje ploda masline. Odabir mlina utječe na sastav i kvalitetu ulja, koncentraciju klorofila i fenolnih tvari te na okusna i mirisna svojstva. Tako kod mljevenja kamenim mlinom kožica ne bude usitnjena, kao kod metalnih mlinova, nego iskidana u nekoliko fragmenata. Izbjegava se pretjerano usitnjavanje koštice. U tom slučaju smanjena je njena dodirna površina s uljnom fazom i samim time količina klorofila koja iz kožice prelazi u ulje. Posljedica je da ulje iz metalnih mlinova ima intenzivniju zelenu boju nego što to ima ulje iz kamenih mlinova. Također, veći stupanj usitnjenosti kojeg postižu metalni mlinovi, a samim time i veća mogućnost kontakta kapljica ulja i fenolnih tvari oslobođenih iz vakuola, omogućava proizvodnju ulja s većim udjelom fenolnih tvari u odnosu na kameni mlin. Fenolne tvari odgovorne su za gorčinu i pikantnost stoga je za neka područja čije su sorte poznate po gorčini ulja ipak preporučljivije koristiti kamene mlinove umjesto metalnih. Hlapljive tvari, odnosno one koje pridonose skladnijem okusu i intenzivnijem mirisu, „zelene“ mirisne nijanse (npr. E-2-heksenal) javljaju se kod ulja prerađenih kamenim mlinovima. Međutim, bitno je napomenuti kako ove razlike nije ispravno povezivati isključivo s procesom mljevenja, nego uzroke treba potražiti i u miješenju maslinovog tijesta, operaciji koja slijedi neposredno nakon mljevenja (Škevin, 2016).

Što se tiče organizacijskih i ekonomskih čimbenika, potrebno je istaknuti da su prednosti većinom na strani metalnih mlinova. Oni zauzimaju manje prostora, jeftiniji su, imaju kontinuiran rad, veći kapacitet prerade, lakše se čiste i održavaju od kamenih mlinova. Najveći nedostatak im je učestalije trošenje površine metalnih dijelova, odnosno habanje rotirajućih metalnih dijelova.

Na sastav i kvalitetu ulja utječe i uklanjanje koštice s obzirom da se ulje iz sjemenke djelomično razlikuje po sastavu masnih kiselina i sterola od ulja iz pulpe masline. Ulje sjemenke ima manji udio oleinske, a veći udio linolne kiseline u usporedbi s uljem pulpe kao što se vidi u tablici 1. Također, ulje sjemenki ima i značajno veći udio ukupnih sterola, a i skvalena i α -tokoferola

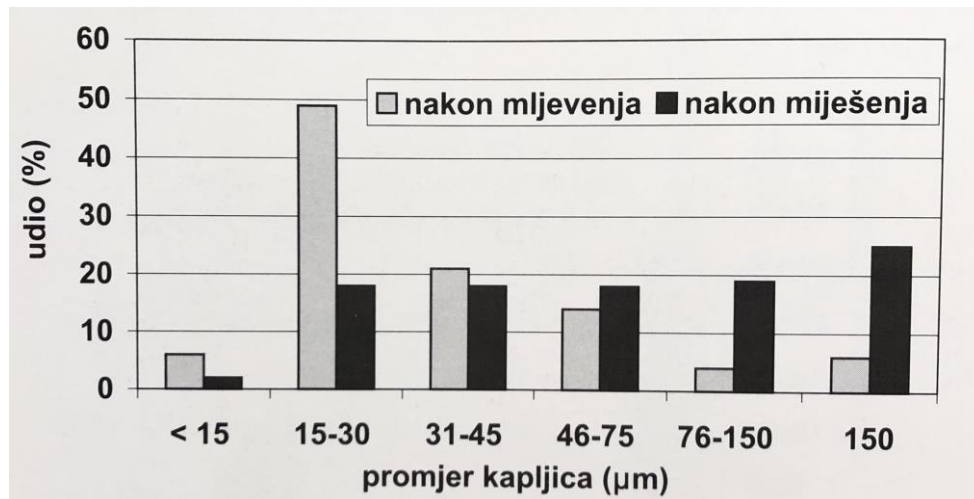
zbog kojih se koristi u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Iako se sastav masnih kiselina, sastav ulja općenito, razlikuje od ulja iz pulpe masline, udio sjemenke u masi ploda je mali (2-4 %) te ipak bitno ne utječe na sastav spomenutih tvari kod mljevenja u cjelini (Koprivnjak, 2006).

Tablica 1. Sastav ulja sjemenke, pulpe i cijelog ploda masline sorte coratina (Koprivnjak, 2006)

Sastojci	Ulje sjemenke	Ulje pulpe	Ulje cijelog ploda
Oleinska kis. (%)	69,9	77,4	77,8
Linolna kis. (%)	15,0	7,5	7,5
Linoleinska kis. (%)	0,4	0,7	0,7
Trilinolein	1,01	0,08	0,05
Δ 7-stigmastenol (%)	0,8	0,2	0,1
Kampesterol (%)	4,3	3,5	3,3
Ukupni steroli (mg/kg)	4939	1043	1099

2.1.3. Miješenje

Prvenstveni cilj miješenja je razbijanje emulzija, odnosno da se kapljice ulja spoje do određenog promjera ($>30 \mu\text{m}$) kako bi se kasnije mogle izdvojiti u procesu ekstrakcije. Kako se udio kapljica zadovoljavajućeg promjera povećao s 45 % na 80 % procesom miješenja, prikazuje slika 2. Operacija miješenja uvedena je radi upotrebe metalnih mlinova u preradi maslina jer je emulzija ulje/voda posljedica velikih brzina okretaja metalnih mlinova (Koprivnjak, 2006).



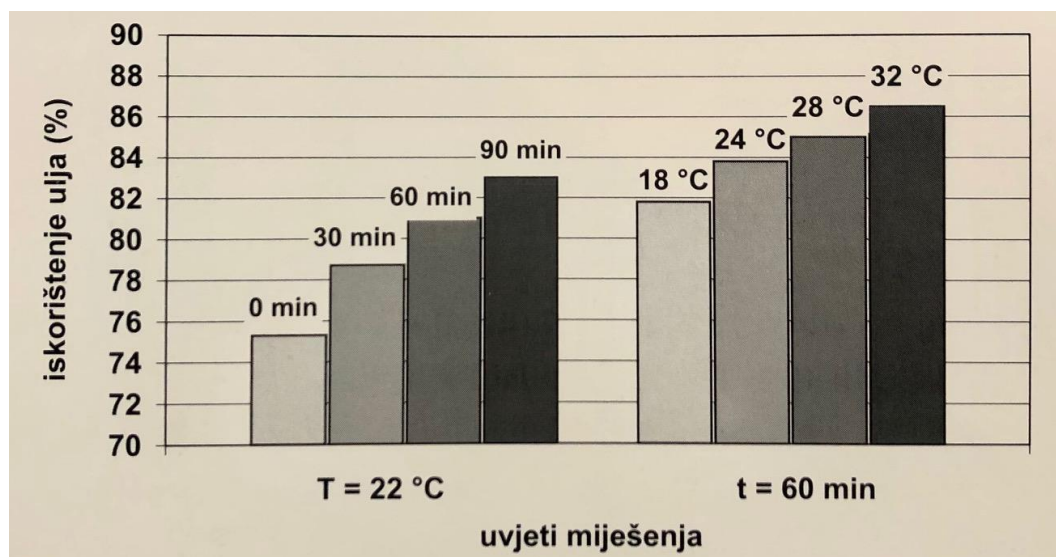
Slika 2. Udio kapljica ulja s obzirom na promjer, nakon mljevenja maslina i miješanja tijesta (Koprivnjak, 2006)

Miješenje maslinovog tijesta se odvija u inoks koritima s metalnim mješačima u seriji od 2 do 3 uređaja koje prikazuje slika 3. Plašt u kojem struji topla voda kojom se kontrolira temperatura procesa okružuje korito. Temperatura vode u plaštu u pravilu mora biti 5-6 °C viša od željene temperature tijesta kako bi se postigla odgovarajuća temperatura tijesta. Za proizvodnju djevičanskog maslinovog ulja visoke kvalitete temperatura tijesta ne smije preći 28°C te je optimalno vrijeme miješenja 60 minuta. Može se dodati i određena količina tople vode u maslinovo tijesto kako bi se smanjila viskoznost i time omogućilo veće iskorištenje procesa (Škevin, 2016).



Slika 3. Miješenje maslinovog tijesta (Nostalgia travel, 2021)

Produženjem vremena i povišenjem temperature miješenja maslinovog tijesta postiže se veće iskorištenje procesa što prikazuje slika 4. Sorta maslina i omjer količine vode, ulja i koloidnih tvari u samljevenom tijestu određuje postupak miješenja. Ukoliko tijesto ima veće količine vode i koloidnih tvari kao što su bjelančevine, pektini i hidrofilni koloidi, moguće je stvaranje tzv. teških tijesta. Kako bi se optimalno stvorila kontinuirana uljna faza, veliku ulogu ima sposobnost uljara koji zahvaljujući iskustvu prepoznaje karakterističnu konzistenciju tijesta i određuje vrijeme i uvjete miješenja (Koprivnjak, 2006).



Slika 4. Utjecaj temperature (T) i vremena (t) miješenja na iskorištenje ulja (Koprivnjak, 2006)

Miješenje je operacija u procesu prerade maslina koja najviše određuje pozitivna i negativna svojstva ulja. Od najvećeg interesa su reakcije koje se događaju s pigmentima, triacilglicerolima i masnim kiselinama, fenolnim tvarima i ezimima. Tako se s produžetkom trajanja miješenja maseni udjeli pigmenata povećavaju, posebice kada je riječ o klorofilu. Ključni enzim u procesima nastajanja tvari arome ulja je lipoksigenaza kojem je optimalna temperatura djelovanja 25 °C, a optimalno pH područje 5,0 - 5,5, koliko obično iznosi i pH samljevenih maslina (Koprivnjak, 2006).

Endogeni enzimi poput pektinaza, celulaza i hemicelulaza razgrađuju stanične stjenke i lipoproteinske ovojnice. One se dodatno mehanički razbijaju pod utjecajem oštih bridova koštice te se na taj način razbija emulzija i olakšava izdvajanje ulja. Nastavljaju se i enzimske reakcije na fenolnim tvarima, kao i sinteza hlapljivih tvari. Vrijeme miješenja i temperatura, kao uvjeti provođenja operacije miješenja, određuju učinkovitost zajedno s reološkim

karakteristikama tijesta (Clodoveo, 2012; Di Giovacchino i sur., 2002).

Dozvoljeno je dodati i pomoćna sredstva u cilju povećanja iskorištenja procesa. Tako se tijekom miješenja maslinovog tijesta može dodati mikronizirani talk (magnezijev silikat hidrat). Građen je od molekula lipofilnih svojstava, ima veliku specifičnu površinu i djeluje tako da veže ulje i razbija emulziju. Na taj način se smanjuje gubitak ulja koji zaostaje u vegetabilnoj vodi dok se količina ulja vezana za kominu povećava. Mogu se dodati i tvari na biljnoj bazi, primjerice silvangel. Silvangel je hidrofilna tvar velike površine i ne utječe na sastav ulja za razliku od tlaka (Koprivnjak, 2006).

Temperatura paste maslina (tijesta) tijekom miješenja je izrazito važna. Ona može utjecati na prinos ekstrakcije ulja i neke karakteristike djevičanskog maslinovog ulja. Povećanje temperature tijesta do 32 °C tijekom miješenja ne utječe na udjel slobodnih masnih kiselina i peroksidni broj ulja. Ukupna koncentracija fenola u ulju smanji se kada se temperatura tijesta tijekom miješenja poveća. Temperatura miješenja utječe i na sastav hlapljivih spojeva djevičanskog maslinovog ulja. Dolazi do povećanja koncentracija trans-2-heksenala, heksan-1-ola i trans-2-heksen-1-ola, i smanjenja koncentracije C6 estera i cis-3-heksen-1-ola. Varijacija vremena i temperature miješenja ne utječe na sastav masnih kiselina, sterola, alifatskih i triterpenskih alkohola, triterpenskih dialkohola, voskova, diglicerida i triglicerida frakcija djevičanskog maslinovog ulja (Di Giovacchino i sur., 2002).

2.1.4. Izdvajanje ulja iz maslinovog tijesta

Nakon miješenja slijedi postupak izdvajanja ulja iz maslinovog tijesta. Postoji više principa na kojima se separacija može provesti: prešanjem, kontinuiranom centrifugalnom ekstrakcijom ili procjeđivanjem. Prešanje ili „tradicionalni postupak“ izdvajanja ulja temelji se na Pascalovu zakonu i odvija se kroz 3 osnovne faze uz povećanje tlaka. Izdvajanje kontinuiranom centrifugalnom ekstrakcijom bazira se na razlici u gustoći ulja, vegetabilne vode i komine te se odvija u dekanterima s 2 ili 3 faze. Procjeđivanje je postupak koji se temelji na razlikama u površinskoj napetosti no ono se kao metoda izdvajanja ulja vrlo rijetko koristi u praksi. Odlikuje se nedostacima kao što su visoka cijena opreme i velika izloženost ulja kisiku što uzrokuje oksidacijsko kvarenje (Škevin, 2016).

2.1.5. Završni procesi proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja

Nakon izdvajanja ulja iz tijesta maslina, bitno je što prije dobiveno ulje odvojiti od vegetabilne vode jer njihov produženi kontakt može značajno umanjiti kvalitetu proizvedenog djevičanskog maslinovog ulja. S obzirom da se radi o dvjema tekućinama koje se ne miješaju i koje imaju različite gustoće, odvajanje se provodi na vertikalnim centrifugama koje su sastavljene od niza konusnih diskova jedan iznad drugog. Ulje se kreće prema osi vrtnje s obzirom da je manje gustoće, dok se biljna voda i krute čestice iz uljnog mošta kreću prema perifernom dijelu centrifuge (Koprivnjak, 2006).

Nakon provedenog izdvajanja slijedi bistrenje, pakiranje i distribucija djevičanskog maslinovog ulja. Važno je napomenuti da bez obzira što postupak izdvajanja ulja završava vertikalnom centrifugom, ulje još uvijek bude mutno. Ulje mora biti bistro neposredno prije punjenja te kako bi izbjegli nastajanje taloga unutar roka upotrebe označenog na ambalaži obavlja se proces bistrenja. Prirodno bistrenje mladog ulja odvija se postupkom taloženja, ali može znatno umanjiti stabilnost ulja. Drugi je način bistrenje mladog ulja filtriranjem, no potrebno je imati na umu da filtriranje ubrzava oksidaciju. Na samom kraju proizvodnje ulja je skladištenje s ciljem očuvanja oksidacijske stabilnosti u što duljem vremenskom razdoblju. Ulje se štiti od kontakta sa zrakom, svjetlom, toplinom, vlagom, mirisom i onečišćenjima iz okoline. Za djevičansko maslinovo ulje obavezno se koristi ambalaža od tamnog stakla kako bi se prevenirala fotooksidacija (Škevin, 2016).

2.2. SASTAV DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA

Djevičansko maslinovo ulje, kao i ostala ulja, sastoji se od osapunjive i neosapunjive frakcije. Udio osapunjivog dijela je 98,5% - 99,5%, dok neosapunjivi dio čini svega 0,5% - 1,5% ulja (Škevin, 2016).

U djevičanskom maslinovom ulju osapunjivi spojevi su većinom triacilgliceroli, zatim slobodne masne kiseline i fosfolipidi. To su oni spojevi koji u reakciji s lužinom tvore sapune. Neosapunjivu frakciju čine fenoli, ugljikovodici, steroli, tokoferoli, triterpenski i alifatski alkoholi te drugi spojevi koji su u pravilu sekundarni metabolički produkti biljke i ploda. Iako su u malom udjelu u odnosu na osapunjivi dio, navedeni spojevi su važni za kemijske i biokemijske reakcije. Dok neki od neosapunjivih spojeva djeluju kao prirodni antioksidansi i

štite ulje od kvarenja, drugi će oblikovati aromu ulja, a neki pak imaju terapijski učinak. Neosapunjivi spojevi su ti koji definiraju djevičansko maslinovo ulje i određuju njegovu različitost od ostalih ulja (Žanetić i Gugić, 2006).

2.2.1. Osapunjivi dio

Triacilgliceroli, esteri masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola, koji predstavljaju većinsku frakciju osapunjivog djela djevičanskog maslinovog ulja u svom sastavu imaju točno određene masne kiseline. U sastavu djevičanskog maslinovog ulja uvelike prevladava jednostruko nezasićena oleinska masna kiselina. Skromniji udjel imaju višestruko nezasićene masne kiseline linolna, linolenska, kao i zasićene masne kiseline palmitinska i stearinska. Može se zaključiti da maslinovo ulje ima umjerenu količinu zasićenih masnih kiselina, izrazito visok udio oleinske masne kiseline i optimalnu količinu višestruko nezasićenih esencijalnih masnih kiselina. Upravo se zbog tih karakteristika maslinovo ulje bitno razlikuje od drugih jestivih biljnih ulja i vrijedi više (Žanetić i Gugić, 2006). Dozvoljen udjel oleinske masne kiseline za djevičansko maslinovo ulje iznosi od 55 do 83 % od ukupnih masnih kiselina u ulju (Uredba 2568/91, 1991).

Značajan je utjecaj zemljopisnog područja na sastav masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja. On ovisi i o klimatskim uvjetima, stupnju zrelosti ploda u trenutku berbe i sorti masline. Ulja s više nezasićenih masnih kiselina pretežito su proizvedena iz maslina u hladnijim područjima, dok ulja dobivena iz maslina uzgojenih u toplijim područjima imaju manje nezasićenih masnih kiselina. Maslinovo ulje bogatije tekućim triacilglicerolima potječe iz sjevernijih mediteranskih krajeva, dok južne krajeve karakteriziraju kruti triacilgliceroli (Škevin, 2016). U tablici 2 prikazan je sastav masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja definiran važećom legislativom (Uredba 2568/91, 1991).

Teorijski bi u djevičanskom maslinovom ulju trebalo biti prisutno više od 70 različitih triacilglicerola, ali su neki prisutni u zanemarivim udjelima, a neki se uopće ni ne pojavljuju. Triacilgliceroli građeni isključivo od zasićenih masnih kiselina, primjerice PPP, SSS, PSP, SPS, nisu pronađeni u maslinovom ulju. Prema Boskou (1996.) najzastupljeniji triacilgliceroli su OOO (40-59%), POO (12-20%), OOL (12,5-20%), PLO (5,5-7%) i SOO (3-7%) (P, palmitinska kiselina; O, oleinska kiselina; S, stearinska kiselina; L, linolna kiselina). U ulju mogu biti prisutni i monoacilgliceroli i diacilgliceroli, kao posljedica hidrolize ulja ili zbog

nepotpune biosinteze, ali takvo ulje je loše kvalitete. (Škevin, 2016).

Tablica 2. Sastav masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja (Uredba 2568/91, 1991)

Masne kiseline	(% od ukupnih)
14:0 miristinska	≤ 0,03
16:0 palmitinska	7,5-20,0
16:1 palmitoleinska	0,3-3,5
17:0 heptadekanska	≤ 0,3
17:1 heptadecenska	≤ 0,3
18:0 stearinska	0,5-5,0
18:1 oleinska	55,0 – 83,0
18:2 linolna	2,5 – 21,0
18:3 linolenska	≤ 1,00
20:0 arahinska	≤ 0,6
20:1 eikozenska	≤ 0,4
22:0 behenska	≤ 0,2
24:0 lignocerinska	≤ 0,2

2.2.2. Neosapunjivi dio

Neosapunjivi dio čine „prateći spojevi“ od kojih je otkriveno preko dvjesto spojeva. Imaju veliku važnost u definiranju senzorskog profila ulja bez obzira što su prisutni u vrlo malom udjelu (Žanetić i Gugić, 2006).

Glavninu ugljikovodika neosapunjivog dijela u maslinovom ulju čini triterpenski ugljikovodik skvalen. Sastoji se od 6 nezasićenih veza, a kemijska formula mu je $C_{30}H_{50}$. Važan je biokemijski prekursor sterola te djeluje i kao antioksidans, synergist je α -tokoferola. Nalazi se u rasponu 200-1200 mg/kg ulja u djevičanskom maslinovom ulju, ovisno o sorti te skladištenju. U odnosu na ostala ulja, maslinova ulja imaju daleko najmanji udio ukupnih sterola i najveći udjel β -sitosterola.

88,5% tokoferola u djevičanskom maslinovom ulju čini α -tokoferol, tokoferol s najjačim vitaminskim djelovanjem, poznat i kao vitamin E. Skladištenjem se gubi dio tokoferola, a tijekom rafinacije gubi se čak i do 50% tokoferola. Prema Belitzu i suradnicima (2004)

djevičansko maslinovo ulje ima manji udio tokoferola u usporedbi s ostalim biljnim uljima. 20-26% neosapunjivog dijela djevičanskog maslinovog ulja otpada na terpenke alkohole. U najvećem udjelu eritrodiol i uvaol, najvažniji terpenki alkoholi, mogu se pronaći u kožici ploda masline. Ostali prisutni triterpenki alkoholi su α - i β -amirin, eufol, tarakserol i damaradienol. Tehnološki proces izdvajanja ulja određen je udjelom ukupnih alkohola u ulju. Povećanjem udjela slobodnih masnih kiselina, odnosno smanjenjem kvalitete ulja, povećava se udio eritrodiola.

Klorofili, pigmenti odgovorni za zelenu boju ulja, djeluju kao antioksidansi u tami, ali potiču i fotooksidaciju u prisutnosti svjetla zbog koje je potrebno ulje držati u tamnim bocama. Udio klorofila je 1-20 mg/kg ulja, a ovisi o stupnju zrelosti, načinu čuvanja ploda, prerade i drugim faktorima. Karotenoidi maslinovog ulja su lutein, β -karoten, violaksantin i neoksantin. Također, udio karotenoida je 1-20 mg/kg ulja te se karotenoidi, poput klorofila, odlikuju antioksidacijskim svojstvima (Škevin, 2016).

Djevičansko maslinovo ulje u usporedbi s ostalim biljnim uljima karakterizira poseban fenolni sastav, koji mu uz pravilno skladištenje, omogućava i dulji rok trajanja. Fenolni sastav u maslinama i djevičanskom maslinovom ulju ovisi o čimbenicima poput stupnja zrelosti, nadmorske visine, temperature. Najveća se koncentracija polifenolnih spojeva pronalazi u razdoblju između polucrne i potpuno crne boje plodova masline. Niža nadmorska visina rezultira s većom količinom fenola, vrijeme skladištenja utječe na fenolni sastav maslina tako da se s povećanjem vremena skladištenja smanjuje koncentracija fenola (Kiritisakis, 1998).

Hlapljive tvari određuju aromu, miris i brojna senzorska svojstva u djevičanskom maslinovom ulju. Mogu se koristiti za provjeru kvalitete ulja, otkrivanje sorte masline korištene u proizvodnji ili mogućeg patvorenja. 60-80% hlapljivih spojeva čine C6 esteri (Z-3-heksenil acetat i heksil acetat), C6 alkoholi (Z-3-heksenol, heksanol i E-2-heksenol) te C6 aldehidi (E-2-heksenal, Z-3-heksenal i heksanal). Oni pripadaju skupini hlapljivih tvari koje doprinose poželjnim mirisnim svojstvima ulja. U djevičanskom maslinovom ulju mogu se javiti i hlapljive tvari koje doprinose nepoželjnim mirisnim svojstvima. Najčešće nastaju zbog grešaka u skladištenju ploda, zbog teškoća usklađivanja vremena berbe s vremenom prerade, ali i zbog grešaka u skladištenju djevičanskog maslinovog ulja. Takvi spojevi su primjerice butanska kiselina, propionska kiselina, nonanal i oktanal (Koprivnjak, 2006).

2.3. UTJECAJ SASTAVA MASNIH KISELINA NA NUTRITIVNU VRIJEDNOST I ODRŽIVOST DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA

Kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja ovisi o mnogim čimbenicima vezanim uz uzgoj maslina te korake berbe, skladištenja i prerade maslina. Od posebne važnosti za kvalitetu djevičanskog maslinovog ulja su sorta masline te klimatski uvjeti uzgoja. U stvarnosti, dobra kvaliteta maslina u trenutku berbe je odlučujući, ali ne i jedini čimbenik koji osigurava dobru kvalitetu ulja. Važno je, međutim, da se kvaliteta ne pogorša tijekom obrade (Di Giovacchino i sur., 2002).

Masti, ulja i hrana koja sadrži lipide oksidiraju u kontaktu sa zrakom različitom brzinom, a to rezultira senzorskim i nutritivnim degradacijama. Jedan od najvažnijih parametara koji utječe na oksidaciju lipida je stupanj nezasićenosti njegovih masnih kiselina. U jestivim biljnim uljima stupanj oksidacijskog kvarenja ovisi o udjelu polinezasićenih masnih kiselina, a rezultat oksidacijskog kvarenja je porast peroksidnog broja. Prisutnost prirodnih spojeva različite kemijske strukture koji pokazuju antioksidacijsko djelovanje također može utjecati na brzinu oksidacije. Druga promjena na lipidima je hidroliza, s posljedičnim stvaranjem slobodnih masnih kiselina, kemijskim ili enzimskim djelovanjem. Osnovni parametri kvalitete djevičanskog maslinovog ulja su peroksidni broj i slobodne masne kiseline, ali i K-brojevi kao pokazatelji sekundarnih produkata kvarenja (Frega i sur., 1999; Moslavac i sur., 2018).

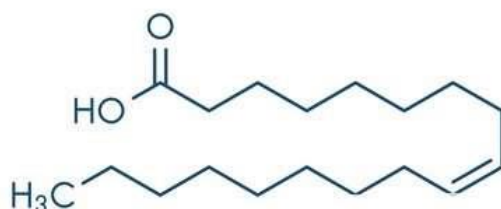
Djevičansko maslinovo ulje zbog svog sastava masnih kiselina u kojem prevlada visoki omjer mononezasićene/polinezasićene masne kiseline, ima veliku otpornost prema oksidacijskom kvarenju. Također sadrži niz manjih spojeva snažne antioksidacijske aktivnosti, primjerice polifenole. Poznavanje stabilnosti biljnih ulja je od velike važnosti kako bi se unaprijed odredilo vrijeme u kojem se može očuvati ulje od izražene oksidacije, odnosno kako bi se odredio vremenski rok upotrebe ulja. Brojna istraživanja oksidacijskog kvarenja pokazuju da njihova održivost ovisi o sastavu masnih kiselina, kao i udjelu prirodnih antioksidanasa u ulju. Djevičansko maslinovo ulje ima visoko cijenjene nutritivne karakteristike koje proizlaze upravo iz uravnoteženog sastava masnih kiselina (Moslavac i sur., 2018; Sliva i sur. 2020).

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) odraslim osobama preporuča se unos zasićenih masnih kiselina do svega 10%, polinezasićenih masnih kiselina između 6-11%, a mononezasićenih oko 8% ukupnog dnevnog energijskog unosa. Takav omjer masnih kiselina omogućava zaštitu od razvoja različitih kroničnih bolesti.

Najznačajnije zasićene masne kiseline su palmitinska (C16:0), s udjelom od 7,5-20,0 %, i

stearinska (C18:0) masna kiselina, s udjelom od 0,5-5,0 %. Palmitinska kiselina podiže ukupnu razinu LDL, „lošeg“ kolesterola, dok stearinska masna kiselina može sniziti LDL, te također djelomično konvertirati u ljudskom organizmu u oleinsku „zdravu“ nezasićenu kiselinu.

Dominantna mononezasićena masna kiselina u djevičanskom maslinovom ulju je oleinska masna kiselina (C18:1, ω -9, slika 5). To je masna kiselina izrazito visoke nutritivne vrijednosti i lako je probavljiva, a zbog njezine visoke koncentracije prisutne u djevičanskom maslinovom ulju (55-83%), mnogi smatraju djevičansko maslinovo ulje predstavnikom ove kiseline. Oleinska masna kiselina pozitivno utječe na povećanje razine lipoproteina visoke gustoće (HDL), „dobrog“ kolesterola, i smanjenje razine lipoproteina niske gustoće (LDL), „lošeg“ kolesterola, u krvi. Zbog toga se smatra kako bi oleinska masna kiselina mogla spriječiti nastanak određenih kardiovaskularnih bolesti koje su još uvijek jedan od glavnih uzroka smrti. Druga značajnija mononezasićena masna kiselina s obzirom na udio je palmitoleinska masna kiselina (C16:1), a njezin udjel u djevičanskom maslinovom ulju kreće se od 0,3-3,5%. Ostale mononezasićene masne kiseline kojima je udio manji od 1% su heptadecenska (C17:1) i eikozenska (C20:1) masna kiselina (Šarolić i sur., 2014).



Slika 5. Oleinska masna kiselina (Anonymus, 2021)

Budući da ih organizam ne može sintetizirati sam, polinezasićene esencijalne masne kiseline treba unositi hranom. Značajna esencijalna masna kiselina u djevičanskom maslinovom ulju je linolna masna kiselina (C18:2, ω -6) i ona se nalazi u udjelu od 2,5-21%. Ona sudjeluje u radu mozga, regulaciji metabolizma i sustava za reprodukciju, zdravlju kostiju, rastu kože i kose. S obzirom da djevičansko maslinovo ulje nije dobar izvor α -linolenske masne kiseline (C18:3; ω -6, udio \leq 1%) potrebno je uravnotežiti prehranu s namirnicama koje su bogate ω -3. Uravnotežena prehrana treba imati oko 2-4 puta više ω -6 od ω -3 masnih kiselina (Šarolić i sur., 2014).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJAL

S ciljem određivanja sastava masnih kiselina djevičanskih maslinovih ulja kao materijal u ovom radu korišteni su uzorci djevičanskih maslinovih ulja 4 sorte, oblica, rosulja, istarska bjelica i levantinka proizvedeni laboratorijskim postupkom sa ili bez ubrzanog toplinskog tretmana kao pretretmana fazi miješenja. Uz to, analiza sastava masnih kiselina provedena je i na konvencionalnim uzorcima djevičanskih maslinovih ulja proizvedenih iz istih maslina industrijskom preradom. Do analize čuvani su u bocama od tamnog stakla pri temperaturi od 15 do 20 °C.

3.2. METODE

3.2.1. Postupak laboratorijske proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja uz ubrzani toplinski tretman

Prethodno očišćeni i oprani plodovi maslina samljeveni su na mlinu čekićaru koji je sastavni dio laboratorijske pilot-uljare Abencor (MC2 Ingeniería y Sistemas S.L., Sevilla, Španjolska) koja osim mlina (MM-100), sadrži i termomiješalicu s vodenom kupelji (TM-100) i centrifugu (CF-100). Tijesto maslina se odmah nakon mljevenja i tretira ubrzanim toplinskim tretmanom pri 6 različitih temperatura: 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C i 40 °C. U uređaju za ubrzano hlađenje (Blast chiller TECNODOM ATT05 ATTILA ABB) pri temperaturi od -18 °C, provodi se hlađenje na željene temperature od 15 i 20 °C. Oko 800 g maslinovog tijesta nanosi se na pladnjeve od inoksa, u sloju visine 1-1,5 cm. Tu se temperatura tijesta provjerava ubodnim termometrom (Quartz), a toplinska energija odvodi konvekcijom. Tijesto maslina se ne bi trebalo hladiti dulje od 10 minuta, a željena temperatura trebala bi se postići kroz 1 do 3 minute. U termostatu s vodenom kupelji (GRANT, SUB Aqua Pro, model: SAP12) provodi se grijanje maslinovog tijesta do 25, 30, 35 i 40 °C. Potrebno je tijesto presipati u plastične posudice, a gornje strane posudica zatim obložiti aluminijskom folijom kako bi se ravnomjerno rasporedila toplina. Temperatura tijesta se također provjerava ubodnim termometrom (Quartz), ali se toplina prenosi kondukcijski zbog vode koja je zagrijana na 50 °C (za temperaturu tijesta 25 - 35 °C) i 52 °C (za temperaturu tijesta 40 °C). Kao kod hlađenja tijesta, i ovo grijanje tijesta do željene temperature ne bi trebalo trajati duže od 10 minuta, u prosjeku od 1 do 3 minute.

Takvo tretirano tijesto zatim se podvrgava miješenju i centrifugiranju na laboratorijskoj pilot-uljari Abencor. Miješenje se provodi kroz 40 minuta i na temperaturi od 27 °C. Slijedi centrifuga gdje se izdvaja ulje kroz 90 s uz 3500 o/min. Izdvojeno ulje dodatno se izbistri finim centrifugiranjem na centrifugi Hettich Universal 320R (Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Njemačka) sa sustavom hlađenja na 18 °C. Vrijeme bistrenja je 4 min, a brzina vrtnje 5000 o/min.

3.2.2. Određivanje sastava masnih kiselina

Masne kiseline prevode se u metilne estere prema standardnoj HRN EN ISO metodi (2017). Ukratko, odvaži se 0,1 g uzorka ulja i otopi u 2 mL izooktana u epruveti volumena 10 mL s čepom. Zatim se u epruvetu doda 100 µL metanolne otopine KOH ($c = 2 \text{ mol/L}$) i snažno protrese 1 minutu na vorteksu. Ostavi se na sobnoj temperaturi da reagira 2 minute. U reakcijsku smjesu doda se 2 mL otopine NaCl (40 g NaCl-a u 100 ml vode) te kratko protrese na vorteksu. Odvoji se izooktanski sloj i u njega se doda 1 g bezvodnog natrijeva hidrogensulfata kako bi se uklonili mogući ostaci vode. Smjesa se kratko protrese, a bistra otopina se prebaci u vijalicu.

Tako dobiveni metilni esteri injektiraju se u plinski kromatograf s plameno-ionizacijskim detektorom Agilent Technologies 6890N Network (Agilent, Santa Clara, SAD) prema metodi opisanoj u radu Kraljić i sur. (2018). Za razdvajanje metilnih estera koristi se kapilarna kolona DB-23 ($60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$), a plin nosioc je helij uz konstantan protok od 1,5 mL/min i split 60:1. Temperatura injektora postavi se na 250 °C, a detektora na 280 °C. Temperatura kolone programirana je da raste 7 °C/min od 60 °C do 220 °C na kojoj se zadržava 17 minuta. Masne kiseline identificiraju se usporedbom retencijskih vremena njihovih metilnih estera s retencijskim vremenima metilnih estera iz komercijalnih standarda poznatog sastava (FAME 37, Supelco). Udio masnih kiselina izražava se kao % od ukupnih masnih kiselina, a izračunava se metodom normizacije površina ispod pikova.

3.2.3. Statistička obrada podataka

Kako bi se utvrdio utjecaj sorte i načina proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja na sastav masnih kiselina koristi se analiza varijance (2-way ANOVA) s razinom vjerojatnosti od 95 % ($p \leq 0,05$) provedena u programu Excel (Microsoft).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Sastav masnih kiselina jedan je od najznačajnijih parametara koji, uz sastav polifenola, određuje nutritivnu vrijednost djevičanskog maslinovog ulja. Uglavnom se masne kiseline maslinovog ulja sastoje od 16 do 18 ugljikovih atoma. Zasićene masne kiseline u djevičanskom maslinovom ulju su palmitinska masna kiselina, C16:0, stearinska, C18:0, i arahinska C20:0. Oleinska masna kiselina, C18:1, najzastupljenija je jednostruko nezasićena masna kiselina. Ona predstavlja 55-83 % svih masnih kiselina u maslinovom ulju, ima visoku biološku i prehrambenu vrijednost i lako je probavljiva. Osim oleinske, od jednostruko nezasićenih masnih kiselina u djevičanskom maslinovom ulju prisutne su još i palmitoleinska masna kiselina, C16:1, i gadoleinska masna kiselina, C20:1. Esencijalne masne kiseline koje se nalaze u maslinovom ulju su višestruko nezasićene linolna masna kiselina, C18:2, i α -linolenska masna kiselina, C18:3. Esencijalne masne kiseline pomažu u normalnom rastu, razvoju i funkcioniranju ljudskog organizma, posebice mozga i centralnog živčanog sustava. Nutricionisti preporučuju da uravnotežena prehrana treba imati oko 2-4 puta više ω -6 nego ω -3 masnih kiselina. Iako je kod djevičanskog maslinovog ulja taj omjer nešto viši, on odgovara omjeru esencijalnih masnih kiselina u majčinom mlijeku, stoga se maslinovo ulje preporučuje koristiti već u prehrani dojenčadi (Žanetić, 2006; Škevin, 2016). Stoga je bitno voditi procese proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja tako da se očuva specifičan sastav masnih kiselina u cilju očuvanja visoke nutritivne vrijednosti ulja. Stoga se sve više istražuje mogućnost implementacije novih inovativnih tehnika kao što su ultrazvuk, pulsirajuće električno polje, mikrovalovi ili pak toplinski tretmani u proces proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja radi povećanja iskorištenja proizvodnje i/ili proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja više nutritivne vrijednosti i bolje održivosti.

U skladu s tim, cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj sorte i ubrzanog toplinskog tretmana kojim je tretirano tijesto prije faze miješenja na sastav masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja. U cilju ispitivanja utjecaja sorte, ispitivanje je provedeno na maslinama 4 hrvatske autohtone sorte: dvije istarske (rosulja i istarska bijelica) te dvije dalmatinske (oblica i levantinka).

U tablici 3 prikazan je sastav masnih kiselina djevičanskih maslinovih ulja četiriju autohtonih hrvatskih sorti maslina proizvedenih u industrijskim uvjetima. Iz rezultata je vidljivo da je sastav masnih kiselina u skladu sa sastavom koji je propisan Uredbom (1991). Oleinska masna kiselina je ona koja prevladava, zatim palmitinska, linolna pa stearinska masna kiselina. Iz statističke obrade rezultata vidljivo je da sorta ima značajan utjecaj na sastav masnih kiselina,

Tablica 3. Sastav masnih kiselina uzoraka proizvedenih uz konvencionalno miješenje

Sorta	Masna kiselina (% od ukupnih)								
	C16:0*	C16:1*	C18:0*	C18:1*	C18:2*	C18:3*	C20:0*	C20:1	N.I.**
oblica	13,7± 0,0	0,8± 0,0	2,5± 0,0	68,7± 0,0	11,3± 0,0	0,7± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,5± 0,3
rosulja	13,3± 0,0	1,2± 0,0	2,1± 0,0	73,0± 0,2	8,0± 0,0	0,7± 0,0	0,4± 0,0	0,3± 0,0	1,2± 0,3
istarska bjelica	11,9± 0,1	0,9± 0,0	3,2± 0,0	75,3± 0,5	5,1± 0,0	0,5± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	2,2± 0,4
levantinka	11,6± 0,0	0,6± 0,0	3,0± 0,0	76,3± 0,0	5,5± 0,0	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,6± 0,0

* - izbor sorte ima značajan utjecaj na sastav masnih kiselina ($p \leq 0,05$)

** - zbroj neidentificiranih masnih kiselina

prvenstveno na oleinsku masnu kiselinu, kao i linolnu i palmitinsku. Oblica i rosulja su sorte koje se odlikuju nižim udjelom oleinske masne kiseline, a višim udjelom linolne masne kiseline. Istarska bjelica i levantinka su sorte sa suprotnim karakteristikama, one imaju više oleinske masne kiseline, a manje linolne masne kiseline.

U literaturi se navodi kako se ubrzanim toplinskim tretmanom može utjecati na kvalitetu djevičanskog maslinovog ulja jer se regulacijom temperature tijesta izravno djeluje na aktivnost endogenih enzima ploda masline, a posljedično na nutritivnu vrijednost i senzorsku kvalitetu (Veneziani i sur., 2017). Autori su dokazali kako predtretman nižim temperaturama rezultira uljem kojem su izraženije pozitivne senzorske karakteristike i viši udjel polifenola kao direktna posljedica utjecaja temperature na endogene enzime. Stoga je u sklopu ovog završnog rada bilo istraženo kako primjena ubrzanog toplinskog tretmana utječe na sastav masnih kiselina, još jedan izrazito važan parametar u određivanju nutritivne vrijednosti djevičanskog maslinovog ulja. Tijesto je nakon mljevenja brzo ohlađeno ili zagrijano na zadanu temperaturu (15, 20, 25, 30, 35 ili 40 °C) te je nakon miješenja tijesta (40 minuta na 27 °C) proizvedeno djevičansko maslinovo ulje centrifugalnom ekstrakcijom. U tablicama 4 – 7 prikazani su rezultati sastava masnih kiselina uzoraka koji su proizvedeni primjenom ubrzanog toplinskog tretmana pri različitim temperaturama. Korištene su temperature u rasponu od 15 – 40 °C. Vidljivo je da na sastav masnih kiselina utjecaj ima i način proizvodnje maslinovog ulja – ubrzani toplinski tretman, kao i interakcija ubrzanog toplinskog tretmana i sorte. Ubrzani toplinski tretman ima statistički značajan utjecaj na udjel svih masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja osim arahidinske i gadoleinske masne kiseline. Iako statistička obrada podataka pokazuje da ubrzani toplinski tretman značajno utječe na sastav masnih kiselina u maslinovom ulju, ne uočava se trend promjene u udjelima ovisno o temperaturi predtretmana. Osim kod ulja proizvedenih iz sorte rosulja kod kojih dolazi do linearnog porasta udjela oleinske masne kiseline s porastom temperature do 35 °C i njezinog blagog pada u ulju proizvedenom iz tijesta zagrijanog na 40 °C. Suprotan je trend uočen za palmitinsku i linolnu masnu kiselinu kod ulja iz iste sorte. Oleinska masna kiselina i dalje je dominantna masna kiselina u svim proizvedenim uzorcima ulja a njezina varijabilnost unutar pojedine sorte manja je od 1%. Rezultati za palmitinsku i linolnu masnu kiselinu, koje slijede oleinsku po udjelima u proizvedenim djevičanskim maslinovim uljima, također pokazuju nisku varijabilnost unutar pojedine sorte (<0,5 %), dok je kod ostalih masnih kiselina varijabilnost vrlo mala (<0,1 %).

Kula i sur. (2018) istraživali su utjecaj temperature samljevenog tijesta (13 – 30 °C) na sastav masnih kiselina proizvedenog djevičanskog maslinovog ulja te su rezultati ovog završnog rada

u skladu s rezultatima objavljenim u gore navedenom istraživanju. Nije uočena značajna razlika u sastavu masnih kiselina proizvedenih ulja iako rezultati statističke analize ukazuju na njihovu varijabilnost.

Ovakvi su rezultati očekivani s obzirom na to da je trajanje samog predtretmana bilo izrazito kratko, manje od 10 min, a najviša temperatura predtretmana bila svega 40 °C. Tako kratko vrijeme i niska temperatura nije dovoljna da uzrokuje oksidacijske promjene na masnim kiselinama. Stoga se može zaključiti kako puno veći utjecaj na sastav masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja ima izbor sorte nego provedeni ubrzani toplinski tretman koji služi kao predtretman miješenju djevičanskog maslinovog ulja.

Tablica 4. Sastav masnih kiselina sorte **oblica** proizvedene uz ubrzani toplinski tretman

Temperatura predtretmana (°C)	Masna kiselina (% od ukupnih)								
	C16:0 ^{£, ¥, §}	C16:1 ^{£, ¥, §}	C18:0 ^{£, ¥, §}	C18:1 ^{£, ¥, §}	C18:2 ^{£, ¥, §}	C18:3 ^{£, ¥, §}	C20:0 [¥]	C20:1 [¥]	N.I.**
Kontrola	13,5± 0,1	0,7± 0,0	2,5± 0,0	69,2± 0,2	11,4± 0,2	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,2± 0,0
15	13,9± 0,0	0,8± 0,0	2,5± 0,0	68,7± 0,2	11,4± 0,1	0,7± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,4± 0,3
20	13,3± 0,1	0,7± 0,0	2,7± 0,0	69,5± 0,4	11,3± 0,4	0,7± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,2± 0,0
25	13,8± 0,0	0,8± 0,0	2,5± 0,0	68,8± 0,1	11,5± 0,0	0,7± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,3± 0,1
30	13,3± 0,1	0,7± 0,0	2,5± 0,1	68,9± 0,5	11,8± 0,2	0,7± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,3± 0,1
35	13,0± 0,1	0,7± 0,0	2,6± 0,2	70,1± 0,7	10,8± 0,6	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,4± 0,3
40	13,3± 0,1	0,7± 0,0	2,5± 0,1	69,3± 0,3	11,4± 0,3	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,4± 0,3

[£] - primijenjeni toplinski tretman ima značajan utjecaj, [¥] - izbor sorte ima značajan utjecaj; [§] interakcija ubrzanog toplinskog tretmana i sorte ima značajan utjecaj (p≤0,05)

** - zbroj neidentificiranih masnih kiselina

Tablica 5. Sastav masnih kiselina sorte **rosulja** proizvedene uz ubrzani toplinski tretman

Temperatura predtretmana (°C)	Masna kiselina (% od ukupnih)								
	C16:0 ^{£, ¥, §}	C16:1 ^{£, ¥, §}	C18:0 ^{£, ¥, §}	C18:1 ^{£, ¥, §}	C18:2 ^{£, ¥, §}	C18:3 ^{£, ¥, §}	C20:0 [¥]	C20:1 [¥]	N.I.**
Kontrola	14,1± 0,0	1,8± 0,0	1,8± 0,0	71,2± 0,1	9,0± 0,1	0,5± 0,0	0,3± 0,0	0,3± 0,0	1,0± 0,0
15	14,0± 0,0	1,8± 0,1	1,8± 0,0	71,6± 0,2	8,8± 0,1	0,5± 0,0	0,3± 0,0	0,3± 0,0	0,9± 0,0
20	13,9± 0,0	1,7± 0,0	1,8± 0,0	72,1± 0,1	8,5± 0,1	0,5± 0,0	0,3± 0,0	0,3± 0,0	0,9± 0,0
25	13,8± 0,0	1,7± 0,0	1,8± 0,0	72,2± 0,1	8,4± 0,1	0,5± 0,0	0,3± 0,0	0,3± 0,0	0,9± 0,0
30	13,7± 0,1	1,6± 0,0	1,9± 0,0	72,8± 0,3	8,1± 0,2	0,6± 0,0	0,3± 0,0	0,3± 0,0	0,8± 0,0
35	13,5± 0,0	1,5± 0,0	1,9± 0,0	73,6± 0,2	7,5± 0,1	0,6± 0,0	0,3± 0,0	0,3± 0,0	0,7± 0,0
40	14,0± 0,2	1,8± 0,1	1,8± 0,0	70,8± 0,5	8,9± 0,2	0,5± 0,0	0,3± 0,0	0,3± 0,0	1,6± 0,9

[£] - primijenjeni toplinski tretman ima značajan utjecaj, [¥] - izbor sorte ima značajan utjecaj; [§] interakcija ubrzanog toplinskog tretmana i sorte ima značajan utjecaj (p≤0,05)

** - zbroj neidentificiranih masnih kiselina

Tablica 6. Sastav masnih kiselina sorte **istarska bjelica** proizvedene uz ubrzani toplinski tretman

Temperatura predtretmana (°C)	Masna kiselina (% od ukupnih)								
	C16:0 ^{£, ¥, §}	C16:1 ^{£, ¥, §}	C18:0 ^{£, ¥, §}	C18:1 ^{£, ¥, §}	C18:2 ^{£, ¥, §}	C18:3 ^{£, ¥, §}	C20:0 [¥]	C20:1 [¥]	N.I.**
Kontrola	13,1± 0,2	1,2± 0,0	3,3± 0,1	72,4± 0,6	5,9± 0,0	0,4± 0,0	0,4± 0,0	0,2± 0,0	3,1± 0,4
15	12,8± 0,0	1,1± 0,0	3,4± 0,0	73,7± 0,0	6,0± 0,0	0,4± 0,0	0,5± 0,0	0,2± 0,0	1,9± 0,0
20	13,1± 0,1	1,2± 0,0	3,4± 0,0	73,1± 0,2	5,9± 0,0	0,4± 0,0	0,5± 0,0	0,2± 0,0	2,2± 0,3
25	13,1± 0,1	1,2± 0,0	3,4± 0,0	72,8± 0,2	6,0± 0,0	0,4± 0,0	0,5± 0,0	0,2± 0,0	2,4± 0,2
30	13,0± 0,0	1,2± 0,0	3,4± 0,0	73,5± 0,1	6,0± 0,0	0,4± 0,0	0,5± 0,0	0,2± 0,0	1,8± 0,1
35	13,1± 0,1	1,2± 0,0	3,4± 0,0	73,4± 0,1	6,0± 0,1	0,4± 0,0	0,5± 0,0	0,2± 0,0	1,9± 0,1
40	13,1± 0,0	1,2± 0,0	3,3± 0,0	73,2± 0,1	5,9± 0,0	0,4± 0,0	0,5± 0,0	0,2± 0,0	2,1± 0,1

[£] - primijenjeni toplinski tretman ima značajan utjecaj, [¥] - izbor sorte ima značajan utjecaj; [§] interakcija ubrzanog toplinskog tretmana i sorte ima značajan utjecaj (p≤0,05)

** - zbroj neidentificiranih masnih kiselina

Tablica 7. Sastav masnih kiselina sorte **levantinka** proizvedene uz ubrzani toplinski tretman

Temperatura predtretmana (°C)	Masna kiselina (% od ukupnih)								
	C16:0 ^{£, ¥, §}	C16:1 ^{£, ¥, §}	C18:0 ^{£, ¥, §}	C18:1 ^{£, ¥, §}	C18:2 ^{£, ¥, §}	C18:3 ^{£, ¥, §}	C20:0 [¥]	C20:1 [¥]	N.I.**
Kontrola	11,4± 0,0	0,5± 0,0	3,0± 0,0	76,7± 0,1	5,3± 0,0	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,6± 0,1
15	11,6± 0,1	0,6± 0,0	3,0± 0,0	76,2± 0,3	5,5± 0,1	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,8± 0,2
20	11,7± 0,1	0,6± 0,0	3,0± 0,0	76,0± 0,3	5,6± 0,0	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,8± 0,1
25	11,5± 0,0	0,6± 0,0	3,0± 0,0	76,3± 0,1	5,4± 0,1	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,8± 0,3
30	11,5± 0,1	0,5± 0,0	3,0± 0,0	76,5± 0,4	5,3± 0,2	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,7± 0,2
35	11,6± 0,2	0,6± 0,0	3,0± 0,0	76,4± 0,4	5,5± 0,2	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,6± 0,1
40	11,7± 0,1	0,6± 0,0	3,0± 0,0	76,2± 0,2	5,6± 0,1	0,6± 0,0	0,5± 0,0	0,3± 0,0	1,6± 0,0

[£] - primijenjeni toplinski tretman ima značajan utjecaj, [¥] - izbor sorte ima značajan utjecaj; [§] interakcija ubrzanog toplinskog tretmana i sorte ima značajan utjecaj (p≤0,5)

** - zbroj neidentificiranih masnih kiselina

5. ZAKLJUČCI

Nakon iskazanih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti da:

1. Sastav masnih kiselina značajno ovisi o sorti. Oblica i rosulja se odlikuju s nižim udjelom oleinske masne kiseline, a višim udjelom linolne masne kiseline. Istarska bjelica i levantinka sadrže više oleinske masne kiseline, a manje linolne masne kiseline.
2. Ubrzani toplinski tretman značajno utječe na sastav masnih kiselina, no nije uočen trend promjene s promjenom temperature.
3. Značajno veći utjecaj na sastav masnih kiselina ima izbor sorte nego provedeni ubrzani toplinski tretman.

6. POPIS LITERATURE

Anonymous (2021) Oleic fatty acid. Shutterstock, <https://www.shutterstock.com/image-vector/oleic-acidomega9-cis-fatty-common-715355884>. Pristupljeno 1. lipnja 2022.

Boskou D (1996) Olive oil: Chemistry and Technology, AOCS Press, Illinois.

Clodoveo ML (2012) Malaxation: Influence on virgin olive oil quality. Past, present and future - An overview. *Trend Food Sci Technol* **25**, 13-23. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.11.004>

Di Giovacchino L, Sestili S, Di Vincenzo D (2002) Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur J Lipid Sci Technol* **104**, 587–601. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M)

Frega N, Mozzon M, Lercker G (1999) Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil, *J Am Oil Chem Soc* **76**, 325-329.

HRN EN ISO 12966-2:2017 Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje metilnih estera masnih kiselina plinskom kromatografijom – 2. dio: Priprava metilnih estera masnih kiselina.

Kiritisakis AK (1998) Flavor Components of Olive Oil - A Review. *J Am Oil Chem Soc* **75**: 673-681.

Koprivnjak O (2006) Djevičansko maslinovo ulje: od masline do stola, MIH, Poreč, str. 14-26, 77-110.

Kraljić K, Stjepanović T, Obranović M, Pospišil M, Balbino S, Škevin D (2018) Influence of conditioning temperature on the quality, nutritional properties and volatile profile of virgin rapeseed oil. *Food Tech Biotech* **56**, 562-572. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.04.18.5738>

Kula Ö, Yildirim A, Yorulmaz A, Duran M, Matlu I, Kivrak M (2018) Effect of crushing temperature on virgin olive oil quality and composition. *Grasas Aceites* **69**, e239. <https://doi.org/10.3989/gya.0559171>

Moslavac T, Jokić S, Šubarić D, Jozinović A, Aladić K, Longin L (2018) Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidansa na održivost ekstra djevičanskog maslinovog ulja sorte Oblica. *Glasnik Zaštite Bilja* **41**, 96-103. <https://doi.org/10.31727/gzb.41.5.9>

Nostalgia travel (2021) Olives & Olive oil, <https://www.nostalgia.gr/activities-olives.html>. Pristupljeno 2. svibnja 2022.

Sliva P, Mandić M, Krković J, Raljević J, Pierobon A, Serdar S, i sur. (2020) Istraživanje utjecaja temperature na promjenu kvalitete maslinovog ulja. *J Appl Health Sci* **6**, 249-259. <https://doi.org/10.24141/1/6/2/7>

Šarolić M, Gugić M, Marijanović Z, Šuste M (2014) Virgin olive oil and nutrition, *Food Health Dis* **3**, 38-43.

Škevin D (2016) Kemija i tehnologija ulja i masti (interna skripta), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, str. 20-32, 43-47

Uredba 2568/91 (1991) Uredba komisije (EEZ) br. 2568/91 o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize. Službeni list europske unije 248, Strasbourg. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991R_2568&from=HR Pristupljeno 29. travnja 2022.

Veneziani G, Esposito S, Taticchi A, Urbani S, Selvaggini R, Di Maio I, i sur. (2017) Cooling treatment of olive paste during the oil processing: Impact on the yield and extra virgin olive oil quality. *Food Chem* **221**, 107–113.

WHO (2008) Interim Summary of Conclusion and Dietary Recommendations on Total Fat & Fatty Acids. WHO - World Health Organization, <https://www.fao.org/ag/agn/nutrition/docs/fats%20and%20fatty%20acids%20summary.pdf>. Pristupljeno 8. lipnja, 2022.

Žanetić M, Gugić M (2006) Zdravstvene vrijednosti maslinovog ulja. *Pomol Croat* **12**, 159-173.

Izjava o izvornosti

Ja Ana Soldo izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Ana Soldo

Vlastoručni potpis