

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

**Luka Demo  
58209452**

**Utjecaj ubrzanog toplinskog tretmana na oksidacijsku  
stabilnost djevičanskog maslinovog ulja iz sorte istarska  
bjelica i rosulja**

**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:** prof. dr. sc. Dubravka Škevin

**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

## Utjecaj ubrzanog toplinskog tretmana na oksidacijsku stabilnost djevičanskog maslinovog ulja iz sorte istarska bjelica i rosulja Luka Demo, 58209452

### Sažetak:

Djevičansko maslinovo ulje ima izrazito visoku oksidacijsku stabilnost, što se može pripisati njegovom sastavu masnih kiselina i raznim biološki aktivnim tvarima koje djeluju kao antioksidansi. Primjena novih tehnologija, poput ubrzanog toplinskog tretmana, može potencijalno smanjiti vrijeme trajanja procesa miješenja i pospješiti kvalitetu proizvedenog ulja. Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj ubrzanog toplinskog tretmana na oksidacijsku stabilnost djevičanskog maslinovog ulja iz dvije autohtone istarske sorte istarska bjelica i rosulja primjenom DSC metode. U ovom istraživanju ubrzani toplinski tretman provodio se kao predtretman procesu miješenja, grijanjem ili hlađenjem maslinovog tijesta pri 6 različitih temperatura. I sorta i predtretman maslinovog tijesta prije faze miješenja imaju značajan utjecaj na oksidacijsku stabilnost. Djevičansko maslinovo ulje iz sorte istarska bjelica pokazalo je generalno bolju oksidacijsku stabilnost nego djevičansko maslinovo ulje iz sorte rosulja. Najbolja održivost obje sorte zabilježena je pri temperaturi maslinovog tijesta od 40 °C prije procesa miješenja.

**Ključne riječi:** djevičansko maslinovo ulje, ubrzani toplinski tretman, miješenje, oksidacijska stabilnost, diferencijalna motridbena kalorimetrija

**Rad sadrži:** 26 stranica, 8 slika, 1 tablica, 34 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:** prof. dr. sc. Dubravka Škevin

**Pomoć pri izradi:** mag. ing. techn. aliment. Katarina Filipan

**Datum obrane:** 13. rujna 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

**The effect of rapid thermal treatment on oxidative stability of virgin olive oil from cultivars  
Istarska bjelica and Rosulja  
Luka Demo, 58209452**

### **Abstract:**

Virgin olive oil has very high oxidative stability, which can be attributed to its composition of fatty acids and various biologically active substances that act as antioxidants. The application of new technologies, such as rapid thermal treatment, can potentially reduce the duration of the malaxation process and improve the quality of the produced oil. The aim of this work was to investigate the influence of rapid thermal treatment on the oxidative stability of virgin olive oil from two autochthonous Istrian cultivars, Istarska Bjelica and Rosulja, using the DSC method. In this research, the rapid thermal treatment was carried out as a pre-treatment to the malaxation process, by heating or cooling the olive dough at 6 different temperatures. Both the cultivar and the pre-treatment of the olive dough before the malaxation stage have a significant influence on the oxidative stability. Virgin olive oil from the Istarska bjelica cultivar showed generally better oxidative stability than virgin olive oil from the Rosulja cultivar. The best viability of both cultivars was recorded at a temperature of the olive dough of 40 °C before the malaxation process.

**Keywords:** virgin olive oil, rapid thermal treatment, malaxation, oxidative stability, differential scanning calorimetry

**Thesis contains:** 26 pages, 8 figures, 1 table, 34 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:** Dubravka Škevin, PhD, Full Professor

**Technical support and assistance:** Katarina Filipan, mag. ing. techn. aliment.

**Thesis defended:** September 13, 2022

## Sadržaj

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. KARAKTERISTIKE MASLINE .....	2
2.2. MASLINARSTVO .....	2
2.2.1. MASLINARSTVO U HRVATSKOJ .....	3
2.2.2. ISTARKE SORTE.....	3
2.3. PROIZVODNJA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA .....	5
2.3.1 PRANJE I ČIŠĆENJE.....	6
2.3.2 MLJEVENJE I DROBLJENJE.....	6
2.3.3 UBRZANI TOPLINSKI TRETMAN KAO PREDTRETMAN MIJEŠENJU.....	6
2.3.4 MIJEŠENJE.....	7
2.3.5 PROCESI IZDVAJANJA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA.....	8
2.4. KARAKTERISTIKE DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA .....	9
2.4.1 KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA .....	9
2.4.2 OKSIDACIJSKA STABILNOST DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA.....	11
2.5 DIFERENCIJALNA MOTRIDBENA (SKENIRAJUĆA) KALORIMETRIJA (DSC) ...	13
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>15</b>
3.1. MATERIJALI .....	15
3.2. METODE .....	15
3.2.1 POSTUPAK LABORATORIJSKE PROIZVODNJE DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA UZ UBRZANI TOPLINSKI TRETMAN KAO PREDTRETMAN PROCESU MIJEŠENJA .....	15
3.2.2 ODREĐIVANJE INDUKCIJSKE PERIODE .....	16
3.2.3 STATISTIČKA OBRADA REZULTATA.....	17
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>18</b>
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>22</b>
<b>6. POPIS LITERATURE.....</b>	<b>23</b>

## 1. UVOD

Djevičansko maslinovo ulje je veoma dragocjeno ulje izuzetne kvalitete, dobiveno iz ploda masline. Proizvodi se diljem svijeta, ali je karakteristično za područje Mediterana. Maslinarstvo u Republici Hrvatskoj ima više tisućljetnu tradiciju i veoma je značajno u gospodarstvu. U posljednjih 20ak godina maslinarstvo u Hrvatskoj proživljava veliki porast zbog raznih utjecaja poput: rasta cijene ulja, raznih državnih poticaja, razvoja novih tehnologija uzgoja, pozitivnih stavova o hranjivosti maslinovog ulja itd. (Šimunović, 2005). Djevičansko maslinovo ulje razlikuje se od drugih biljnih ulja jer je nerafinirano tj. ne prolazi proces rafinacije čime zadržava, između ostaloga, i fenolne spojeve i hlapljive komponente koje ulju daju gorčinu i pikantnost. Zahvaljujući brojnim antioksidansima maslinovo ulje je vrlo stabilno, što znači da je otporno na oksidaciju tj. kvarenje, ima visoku nutritivnu vrijednost i pozitivan učinak na ljudsko zdravlje. Kako bi se proizvelo zdravstveno ispravno ulje visoke kvalitete, od velike je važnosti pravilno provesti sve procese prerade. Jedna od ključnih faza prerade tj. proizvodnje je miješenje maslinovog tijesta koje u najvećoj mjeri određuje svojstva ulja pa tako i udio fenola koji će utjecati na oksidacijsku stabilnost ulja. Iz tog razloga je vrlo bitno odrediti idealne parametre temperature i trajanja procesa miješenja. Na svojstva i iskorištenje ulja djeluju i endogeni enzimi koji se nalaze u plodu masline, koji reguliraju brojne promjene koje se odvijaju tijekom mljevenja i miješenja. Njihova optimalna aktivnost i uloga istraživani su u sklopu primjene novih tehnologija poput ubrzanog toplinskog tretmana (UTT), ultrazvuka (UZV) i pulsirajućeg električnog polja (PEP) kao predtretmana za proces miješenja. Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj ubrzanog toplinskog tretmana na oksidacijsku stabilnost djevičanskog maslinovog ulja istarskih sorti istarska bjelica i rosulja primjenom DSC metode (diferencijalne motridbene kalorimetrije).

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. KARAKTERISTIKE MASLINE**

Maslina je zimzelena biljka reda Ligustales, obitelji Oleaceae, roda Olea. Razlikujemo dvije vrste masline: pitoma maslina (*Olea europea sativa*) i divlja maslina ili mastrinka (*Olea oleaster* Hoff. et Link) (Škevin, 2016). Postoji više od 300 sorti pitome masline, a veći dio otpada na uljne, dok manji udio čine stolne sorte. Veličina i oblik ploda karakteristični su za pojedine sorte, kao i udio ulja koji može biti od 10 do 28%. U plodu, najveći udjel odnosi se na vodu, oko 50%. Maslina raste u umjereno toplim područjima (područje umjerenog pojasa), gdje temperatura rijetko prelazi ispod 0 °C. Maslina je osjetljiva na nagle promjene temperature, a dugotrajne niske temperature dovode do smrzavanja grana, zbog čega se sade tj. uzgajaju uglavnom uz more. Na maslinu nepovoljno djeluju i jaki vjetrovi, stoga je bitan faktor i položaj na kojem se sadi (Kantoci, 2006). Proizvodno razdoblje stabla masline je do 100. godine života, ali se za gospodarski uzgoj koristi plod stabla starosti do 50. ili 80. godine ovisno o načinu uzgoja (Škevin, 2016).

### **2.2. MASLINARSTVO**

Zahvaljujući podizanju svijesti potrošača Zapadne Europe, Japana i SAD-a pa i ostatka svijeta, tržište maslinovog ulja je u konstantnome rastu i razvoju. Danas se maslinovo ulje konzumira u preko 160 država diljem svijeta. Nasadi maslina rasprostiru se na više od 11 milijuna hektara diljem svijeta, na 5 kontinenta i kroz 47 država. Od sveukupne svjetske proizvodnje 98% se odnosi na područje Mediterana (Kiritsakis i sur., 2020). Zbog toga maslinarstvo u mediteranskim zemljama predstavlja značajan izvor prihoda, ali i zaposlenja za ruralno stanovništvo. Najveći svjetski proizvođač maslinovog ulja je EU sa 69% ukupne proizvodnje, a vodeće države su Španjolska, Italija i Grčka koje su ujedno i najveći potrošači, gdje je predvodnik Italija s 19,8 % svjetske potrošnje maslinovog ulja (Stillitano i sur., 2016).

### 2.2.1. MASLINARSTVO U HRVATSKOJ

Hrvatska je zemlja koja ima iznimno povoljne uvjete za uzgoj maslina i proizvodnju visokokvalitetnih ulja. Područje rasprostranjenosti maslina obuhvaća Istru, priobalje Kvarnera s otocima, priobalni pojas Dalmacije i otoke. Od svih europskih mediteranskih zemalja koje uzgajaju maslinu, Hrvatska je početkom 21. stoljeća bila sedma po proizvodnji maslina, osma po površini maslinika i šesta po proizvodnji maslinovog ulja (Kantoci, 2006). Hrvatsko maslinarstvo svoj vrhunac doživjelo je sredinom 18. stoljeća, nakon čega doživljava samo stagnaciju i nazadovanje. Danas maslinarstvo predstavlja veoma značajan gospodarski potencijal u poljoprivredi. Prosječna godišnja proizvodnja 2003. bila je od 1.5 mil. litara do 5,5 mil. litara maslinovog ulja, a prosječan urod po stablu masline je iznosio 3,1 do 11,6 kg ploda, dok je broj registriranih maslinara 2005. godine iznosio oko 45 000 (Šimunović, 2005). Te brojke iz godine u godinu rastu, budući da Hrvatska od završetka Domovinskog rata bilježi povratak i obnovu maslinarstva. Dolazi do modernizacije i povećanja preradbenih kapaciteta, poboljšanja kvalitete maslinovog ulja, obnove starih maslinika i sadnje maslina na novim površinama. Na tako pozitivan trend u maslinarstvu najviše su utjecali čimbenici poput visoke cijene ulja i promocije prehrambene vrijednosti i važnosti maslinovog ulja u ljudskoj prehrani. Sve je veći i broj domaćih, visokokvalitetnih i prepoznatljivih ekstra djevičanskih ulja, a razlog tome jest edukacija naših maslinara što je rezultiralo razvojem modernih uljara, skraćivanjem procesa od berbe do prerade te čuvanja ulja u kvalitetnim posudama (Gugić i sur., 2010).

### 2.2.2. ISTARSKE SORTE

Već je dugo poznato kako sorta utječe na kvalitetu maslinovog ulja. Ono što je bitno, jest da se za pojedinu sortu odabere položaj koji s ekološkog stajališta najbolje odgovara njenim biološkim karakteristikama, uz pravilno odabran indeks zrelosti te korištenje odgovarajuće agrotehnike i načina prerade. Benčić (2000) navodi kako su brojna istraživanja pokazala da je odnos između različitih sastojaka lipidnih frakcija i nakupljanje ulja u plodovima također pod utjecajem sorte. To znači da će djevičanska maslinova ulja iz različitih sorti imati različiti kemijski sastav odnosno različiti udio oleinske kiseline, kao i drugih masnih kiselina, tokoferola, a sorta uvjetuje i udio ukupnih fenola, kao i udio pojedinačnih fenolnih tvari u djevičanskom maslinovom ulju. Osim genetskih čimbenika, na sastav ulja uvelike još utječu i

klimatski čimbenici, a manji utjecaj mogu imati i zrelost, neoštećenost ploda te način prerade ploda koje je, kao što je već rečeno, potrebno uskladiti sa karakteristikama sorte kako bi se dobilo optimalno iskorištenje ulja najbolje kvalitete (Koprivnjak i sur., 2012).

U Hrvatskoj postoji 31 autohtona sorta i 44 introducirane sorte masline, a najpoznatije su: oblica (najzastupljenija hrvatska sorta), lastovka, levantinka, drobnica, istarska bjelica, buža, plominka, dužica (predstavnik stolne sorte) itd. Prema području uzgoja hrvatske sorte se mogu podijeliti na: istarske sorte, sorte Kvarnera i Podvelebita, sorte Sjeverne Dalmacije, Srednje Dalmacije i sorte Južne Dalmacije. Predstavnici istarskih autohtonih sorti koje se koriste za proizvodnju ulja su: buža, buža puntoža, istarska bjelica i rosulja ili rosinjola.

Istarska bjelica (Slika 1) je sorta masline koja je poznata po dobrim gospodarskim svojstvima. Redovito rađa, ima visoki postotak ulja, relativno je otporna na pozebu, a podnosi i kasniju berbu, gdje ulje zadržava sva senzorska svojstva (Benčić i sur., 2009). Dobiveno ulje je umjerene gorčine i pikantnosti. Stablo je srednje bujno, krošnja gusta, a grane uspravne. Plodovi su srednje veličine i ovalnog oblika. Specifičnost plodova Istarske bjelice je da tijekom dozrijevanja dugo zadržavaju zelenu do žućkasto-zelenu boju, dok samo neki plodovi dobivaju crvenkasto obojenje ako se ne nalaze u zasjenjenom dijelu krošnje (Šindrak i sur., 2007).



**Slika 1.** Sorta Istarska bjelica (Barbarić i sur., 2014)

Rosulja ili rosinjola (Slika 2) je istarska sorta masline koja se upotrebljava za proizvodnju ulja. Ima dobru rodost uz primjenu odgovarajuće agrotehnike, a izvrstan je oprašivač za druge domaće sorte. Ima gustu, okruglastu krošnju, bujnog rasta, zbog čega je potrebna redovita rezidba (Godena i sur., 2009). Rosulja daje stalne prinose i stoga je pogodna



za proizvodnju ulja, a otporna je na slanost i dobro uspijeva na crvenome tlu terra rossa, koje je karakteristično za istarsko područje (Poljuha i sur., 2008).



**Slika 2.** Sorta Rosulja (Barbarić i sur., 2014)

### **2.3. PROIZVODNJA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA**

Proizvodnja djevičanskog maslinovog ulja započinje nakon berbe plodova koji su dosegli optimalnu zrelost, a sastoji se od postupaka pripreme ploda za procese separacije ulja i samih procesa separacije ulja iz maslinovog tijesta. U idealnim uvjetima, s preradom ploda bi trebalo krenuti odmah, a ako to nije moguće potrebno je ga uskladištiti na način da se sačuvaju sve karakteristike ploda koje će se kasnije prenijeti na ulje. Iznimno je važno pravilno uskladištiti plod masline, jer tijekom skladištenja dolazi do raznih kemijskih i biokemijskih reakcija koje mogu rezultirati kvarenjem i degradacijom ulja u plodu. Masline je najbolje skladištiti u hladnoj i tamnoj prostoriji, na podu u sloju visine 10-15 cm ili u lijesama, koje se slažu jedna na drugu (Škevin, 2016).

Prije separacije ulja, plod je potrebno pripremiti. Priprema ploda sastoji se od: čišćenja i pranja plodova, mljevenja i drobljenja te miješenja.

### 2.3.1 PRANJE I ČIŠĆENJE

Pranje i uklanjanje lišća i grana su potrebni kako bi se od maslina uklonile sve strane tvari koje mogu biti štetne za strojeve ili koje bi mogle kontaminirati plod masline. Ove operacije se izvode pomoću strojeva opremljenih snažnim aspiratorom koji uklanja lišće i grančice te spremnikom za pranje plodova. Osim toga, strojevi mogu biti opremljeni posebnim magnetom za uklanjanje svih željeznih predmeta koji mogu biti štetni za drobilice metala (Aparicio i Harwood, 2013).

### 2.3.2 MLJEVENJE I DROBLJENJE

Nakon pranja, slijedi proces mljevenja i drobljenja ploda. Mljevenjem se razbija stanična struktura masline kako bi se omogućilo izdvajanje ulja iz vakuole. Tijekom cijelog procesa specifične tvari iz kožice, sjemenke i pulpe dolaze u kontakt s uljem, što predstavlja početak kemijskih i biokemijskih reakcija koje će odrediti sastav i svojstva ulja. Moguće je stvaranje emulzija tijekom procesa, a za cijeli proces proizvodnje ulja vrlo je bitan stupanj usitnjenosti koštice nakon mljevenja i drobljenja, jer usitnjeni dijelovi koštice imaju drenažni učinak odnosno pospješuju daljnje izdvajanje ulja. Tradicionalni način mljevenja je upotreba kamenih mlinova, a danas se u pogonima za proizvodnju ulja koriste metalni mlinovi: čekićari, mlinovi s diskovima ili konusni mlinovi. Različiti mlinovi mogu proizvesti ulje s različitim udjelom polifenola, a imaju utjecaj i na okus i miris ulja (Škevin, 2016, Catalano i Caponio, 1996).

### 2.3.3 UBRZANI TOPLINSKI TRETMAN KAO PREDTRETMAN MIJEŠENJU

Miješenje je ključan korak u postupku izdvajanja ulja jer utječe na zdravstvene i senzorske karakteristike djevičanskog maslinovog ulja. Tradicionalni postupak miješenja čini istovremeno miješanje tijesta i toplinsko kondicioniranje, međutim učinkovitost prijenosa topline je općenito niska te je iz tog razloga toplinsko kondicioniranje maslinovog tijesta relativno dugo u usporedbi s optimalnom temperaturom obrade. Ovaj aspekt utječe na aktivnost endogenih enzima, uključenih u proces izdvajanja ulja, poput pektinaze, hemicelulaze, celulaze, kao i polifenoloksidaze, peroksidaze i lipoksigenaze koje utječu na polifenolni sastav te sastav hlapljivih komponenti ploda masline. Tehnologija brzog zagrijavanja primijenjena na

toplinsko kondicioniranje maslinovog tijesta prije miješenja je novi pristup procesu izdvajanja ulja koji može izmijeniti dosadašnji način toplinskog kondicioniranja. Ubrzani toplinski tretman može smanjiti vrijeme toplinskog kondicioniranja tijekom miješenja sa značajnim utjecajem na prinos i kvalitetu djevičanskog maslinovog ulja (Esposito i sur., 2013).

U istraživanju (Veneziani i sur., 2015) je dokazano kako toplinska modifikacija kod izdvajanja ulja ne mijenja prvobitne kemijske i biokemijske procese razgradnje masti, s posebnim osvrtom na rezidualne aktivnosti lipaze. Veneziani i sur. (2015) su analizirali 5 različitih sorti maslina, te zaključili kako kod svih ispitivanih sorti koncentracija fenolnih spojeva u uljima dobivenim ubrzanim toplinskim tretmanom je bila uvijek veća nego u uljima izdvojenih tradicionalnim postupkom. Na porast fenolnih spojeva utjecali su temperatura i vrijeme miješenja nakon tretmana. Zaključno tome, povećano vrijeme miješenja nakon ubranog toplinskog tretmana rezultira povećanju fenola koji se oslobađaju u djevičanskom maslinovom ulju.

#### 2.3.4 MIJEŠENJE

Sljedeća operacija je miješenje kojom se maslinovo tijesto priprema za proces odvajanja ulja kao što je prikazano na slici 3. Tijesto se miješa kontinuirano i polako (20-30 okretaja po minuti) pri pažljivo nadziranoj temperaturi. Ova faza je posebno važna kako bi se postigli visoki i zadovoljavajući prinosi izdvajanja ulja. Miješenjem se male kapljice ulja, koje su nastale prilikom mljevenja i drobljenja, spajaju u veće kapi koje se mogu lakše izdvojiti tijekom separacije ulja te dolazi do razbijanja emulzija nastalih tijekom drobljenja.

Međutim, mora se uzeti u obzir da je miješenje puno složeniji proces, budući da dolazi do složenog bioprocesa koji je vrlo relevantan tj. značajan za sastav i kvalitetu konačnog proizvoda. Tijekom miješenja dolazi do značajnih kemijskih promjena zbog fenomena raspodjele između ulja i vode te katalitičke aktivnosti različitih enzima koji su oslobođeni tijekom mljevenja i drobljenja. Tehnološka operacija miješenja određuje ravnotežu između kvalitete i količine izdvojenog ulja promjenom parametara poput: temperature, vremena trajanja procesa, kontakta zraka i maslinovog tijesta, dodatka mlake vode. Na primjer, loše postavljene parametri mogu promijeniti sadržaj fenola i hlapljivih tvari u djevičanskom maslinovom ulju, a posljedično i njegova svojstva. Primjena pogrešnih uvjeta miješenja

ugrožava senzorska i zdrava svojstva ulja (Clodoveo, 2012).



**Slika 3.** Miješenje maslinovog tijesta (Neolea, 2019)

### 2.3.5 PROCESI IZDVAJANJA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA

Tekuća i čvrsta faza maslinovog tijesta odvajaju se procesom separacije ulja pomoću pritiska (na hidrauličkim prešama), perkolacije ili centrifugiranja (na centrifugalnim separatorima). Na kraju se tekuće faze odvajaju na ulje i vegetabilnu vodu dekantiranjem i/ili vertikalnim centrifugiranjem. Cilj svake metode separacije je izdvojiti najveću moguću količinu ulja bez promjene njegove izvorne kvalitete. Međutim, ako se ne želi promijeniti kvalitetu ulja, neophodno je koristiti samo mehaničke ili fizičke metode za separaciju ulja, izbjegavajući kemijske i enzimske reakcije koje bi mogle utjecati na prirodni sastav ulja.

Prešanje je postupak izdvajanja ulja koji se temelji na principu da kada se kombinirana kruto-tekuća masa, poput maslinovog tijesta, podvrgne pritisku, dolazi do smanjenja volumena jer se tekuća faza (ulje) odvaja od čvrste, na način da se izdvaja van pomoću drenažnog učinka (Petrakis, 2006). Proces se provodi na otvorenim hidrauličkim prešama, s iskorištenjem prerade 86-90 %. Najveći nedostatak ovog postupka je onečišćenje, habanje i začepljenje filtrirajućih

slojnica, što može ozbiljno narušiti kvalitetu proizvedenog ulja ako se redovito ne čisti i mijenja (Škevin, 2016).

Centrifugalna ekstrakcija podrazumijeva odvajanje ulja od tekuće i krute faze maslinovog tijesta pomoću horizontalnog centrifugalnog dekantera. Centrifuga koja se okreće velikom brzinom (općenito pri 3500-3600 o/min) razdvaja faze maslinovog tijesta na temelju razlike specifičnih težina tekućina koje se ne miješaju (ulje i voda) i krute tvari (komine). Na taj se način maslinovo ulje i vegetabilna voda mlaznicama odvajaju od komine masline koja se potiskuje na jedan kraj centrifuge. Centrifugalna separacija na taj način omogućuje izdvajanje maslinovog ulja kontinuiranim postupkom, zbog čega se ovaj postupak naziva i kontinuirana centrifugalna ekstrakcija, dok su metode prešanja i perkolacije diskontinuirani postupci (Aparicio i Harwood, 2013). Postoje izvedbe s 2 i 3 izlaza (faze). Razlika je u tome, što se kod centrifugalne ekstrakcije u 3 faze, prilikom provođenja postupka, obavezno dodaje topla voda, što dovodi do velike količine otpadne vode, kao i "ispiranja" hidrofilnih fenolnih tvari. Kod centrifugalne ekstrakcije u 2 faze, nema dodavanja vode ili se dodaje minimalna količina, a zasebnu fazu čini maslinovo ulje, dok je 2. faza komina pomiješana s vegetabilnom vodom (Škevin, 2016).

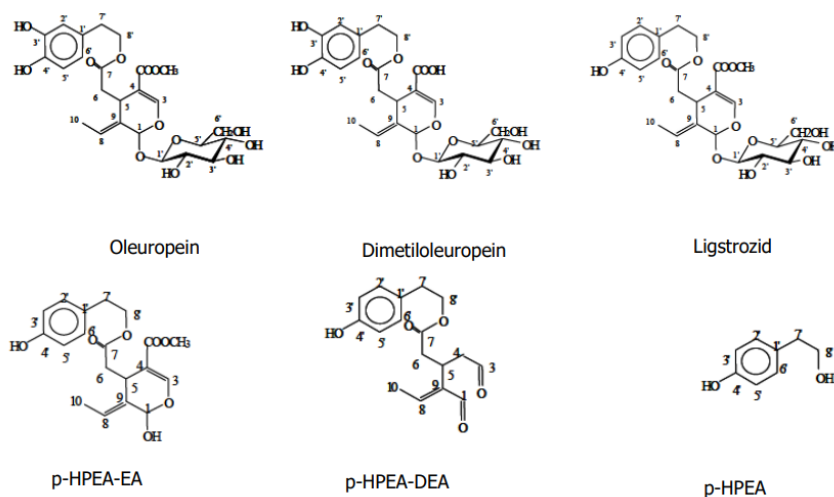
## **2.4. KARAKTERISTIKE DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA**

### **2.4.1 KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA**

Djevičansko maslinovo ulje sastoji se od osapunjivog i neosapunjivog dijela. Osapunjivi dio su trigliceridi, djelomični gliceridi, esteri masnih kiselina ili slobodne masne kiseline te fosfatidi koji čine čak 98-99 % ukupnog kemijskog sastava ulja, dok preostali 1-2 % čine tzv. prateći spojevi (npr. steroli, fenoli, fosfolipidi, glikolipidi, vitamini i dr.) koji imaju važnost u definiranju senzorskog profila ulja te mogu imati i značajnu biološku aktivnost. U sastavu triglicerida dominiraju pojedine masne kiseline, što daje posebnost određenog prehrambenog proizvoda. Jednostruko nezasićena oleinska kiselina (C18:1) najzastupljenija je u sastavu masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja (55-83 %) i jedan je od kriterija za određivanje njegove autentičnosti. Osim oleinske kiseline, prisutne su esencijalne masne kiseline linolna i linolenska u količini maksimalno do 0,9 % koje čine maslinovo ulje otpornijim na oksidacijske

procesu od ostalih biljnih ulja (Žanetić i Gugić, 2006).

Djevičansko maslinovo ulje obiluje fenolnim spojevima koji su primarni antioksidansi uspoređujući oksidaciju ulja čime utječu na senzorska svojstva samog ulja budući da su pojedini fenoli odgovorni za svojstva gorčine, pikantnosti i oporosti. DMU sadrži različite skupine fenolnih spojeva uključujući derivate benzojeve i cimetne kiseline, fenil etilne alkohole kao što su tirozol i hidroksitirozol, flavone (apigenin, luteolin) i sekoiridoide. Sekoiridoidi su najvažniji fenolni spojevi djevičanskog maslinovog ulja. Glavni predstavnici su oleuropein, dimetiloleuropein i ligstrozid. Karakteristični su po dialdehidnoj formi dekarboksimetil eleonolne kiseline (Slika 4). Derivati tih spojeva, a ujedno i prvi otkriveni sekoiridoidi bili su 3,4-DHPEA-EDA, *p*-HPEA-EDA, 3,4-DHPEA-EA i *p*-HPEA-EA. Oleuropein aglikon i njegovi derivati (*o*-difenoli) prisutni su velikim količinama u svježem maslinovom ulju te pokazuju snažno antiradikalno djelovanje (Gallina-Toschi i sur., 2005).



**Slika 4.** Strukturne formule fenolnih spojeva u djevičanskom maslinovom ulju (Servili i sur., 2004)

$\alpha$ -Tokoferol, najvažniji antioksidans u *in vivo* ispitivanjima, nalazi se u visokim koncentracijama u djevičanskom maslinovom ulju. Tokoferoli djeluju na način da doniraju atom vodika peroksilnom radikalu. Glavni karotenoidi djevičanskog maslinovog ulja su  $\alpha$ -karoten i lutein. Njihove koncentracije u DMU ne prelaze 10 mg/kg. Osim što doprinose boji, štite ulje od fotooksidacije gašenjem singletnog kisika djelovanjem kao svjetlosni filter.

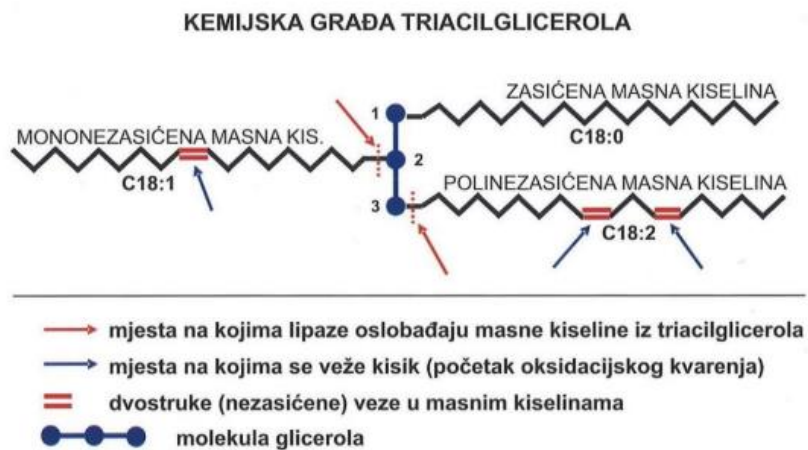
Djevičansko maslinovo ulje jedno je od posebnijih među jestivim uljima tj. razlikuje se od rafiniranih ulja (kao i bučino ulje te neka hladno prešana ulja) jer se konzumira sadržavajući pigmente klorofila, uglavnom feofitin a do 40 mg/kg. Ti pigmenti odgovorni za karakterističnu boju ulja djeluju kao fotostabilizatori prilikom izlaganja svjetlosti (Psomiadou i Tsimisou, 2002).

#### 2.4.2 OKSIDACIJSKA STABILNOST DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA

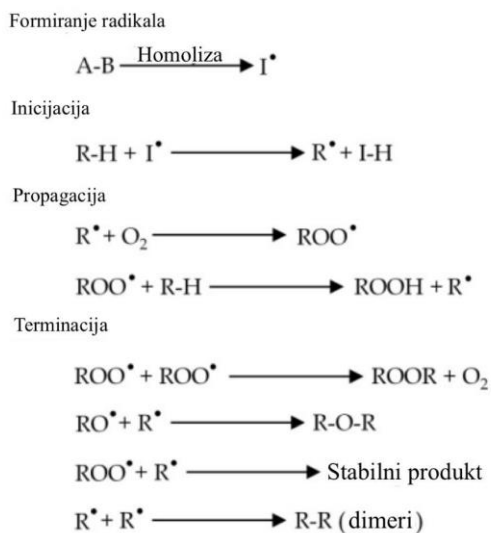
Oksidacija lipida predstavlja glavni problem jestivih ulja budući da je uzrok degradaciji kvalitete ulja negativnom promjenom u njihovim kemijskim, senzornim i nutritivnim svojstvima. DMU ima visoku oksidacijsku stabilnost uglavnom zbog svog sastava masnih kiselina tj. zbog niskog sadržaja nezasićenih masnih kiselina i većinskog udjela stabilne oleinske kiseline, ali je jednako značajna i prisutnost određenih manjih komponenti. Oksidacijska stabilnost djevičanskog maslinovog ulja uglavnom je u korelaciji s koncentracijom hidrofilnih fenola, posebno s oleozidnim oblicima hidroksitirozola. Dominantni fenolni spojevi djevičanskog maslinovog ulja imaju antioksidacijsko djelovanje koje pada redom: hidroksitirozol > oleuropein > tirozol (Chimi i sur., 1991). Prema istraživanju koje su proveli Baldioli i sur. (1996) oleuropein, inače derivat hidroksitirozola, pokazuje sinergističko djelovanje s  $\alpha$ -tokoferolom tako što doprinosi antioksidacijskom djelovanju. Toplina, svjetlost i izloženost kisiku, metali poput bakra i željeza te endogeni enzimi (peroksidaze) djeluju kao prooksidansi i ubrzavaju proces oksidacije stoga je vrlo bitno pravilno tretiranje sirovine od branja do konačnog proizvoda, kao i njegovo skladištenje. Autooksidacijsko kvarenje ulja nastaje uslijed vezanja kisika iz zraka na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina (Slika 5). Posljedično, što je veći broj dvostrukih veza proces autooksidacije se brže odvija. Autooksidacija DMU odnosno bilo kakvo oksidacijsko kvarenje ulja se odvija u 3 faze, započinje inicijacijom, nakon čega slijedi propagacija i završava terminacijom (Slika 6).

Kisik je jedan od najznačajnijih prooksidansa kojeg je teško eliminirati, no kontakt kisika s uljem može se limitirati pakiranjem ulja u struji inertnog plina poput dušika. Termička oksidacijska stabilnost vrlo je važna jer utječe na hranjivu vrijednost ulja te izravno ovisi o samom sastavu ulja, odnosno omjeru mono i polinezasićenih veza u masnim kiselinama. Toplinska stabilnost je niža što je veći stupanj nezasićenja. Ona ovisi o vrsti ulja, temperaturi i

vremenu zagrijavanja. Zbog svoga sastava ekstra djevičansko maslinovo ulje podnosi visoke temperature i pogodno je za prženje (Rotich i sur., 2020).



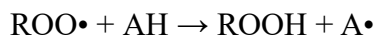
**Slika 5.** Mjesta hidrolitičkog i oksidacijskog kvarenja u molekuli triacilglicerola (Koprivnjak, 2006)



**Slika 6.** Faze oksidacije i glavne oksidacijske reakcije (Saldaña i Martínez-Montegud, 2013)



Polifenoli i tokoferoli su dvije glavne skupine fenolnih spojeva koje djeluju kao primarni antioksidansi za inhibiciju oksidacije u djevičanskim maslinovim uljima. Oni uglavnom djeluju kao razbijači lančane reakcije doniranjem vodikovog radikala alkilperoksil radikalu koji nastaje tijekom oksidacije lipida. Time tvore stabilni radikal A• putem prikazane reakcije:



Aktivnost fenolnih spojeva drastično opada pri visokim temperaturama. Reakcije se odvajaju brzo te koncentracija ROOH opada porastom temperature, to dovodi do slabije djelotvornosti antioksidansa pri višim temperaturama. Budući da su ROOH produkti reakcija alkilperoksil radikala s antioksidansom, njihovom neposrednom razgradnjom dolazi do nastavka lančane reakcije u ovim uvjetima.

Dok tokoferoli čine lipofilnu skupinu antioksidansa i poznati su po svojoj učinkovitoj inhibiciji oksidacije lipida u svim biljnim uljima, polifenoli, kao aktivna hidrofilna skupina antioksidansa, prisutni su u značajnim količinama samo u djevičanskim maslinovim uljima budući da se tijekom postupka rafinacije praktički potpuno eliminiraju. Polifenoli, posebice *o*-difenoli, najviše doprinose oksidacijskoj stabilnosti u djevičanskim maslinovim uljima. Što se tiče tokoferola,  $\alpha$ -tokoferol,  $\beta$ - i  $\gamma$ -tokoferol su prisutni u manjim količinama. U djevičanskom maslinovom ulju, tokoferoli se natječu s polifenolima u ranoj fazi oksidacije. Iako se njihova prisutnost smatra manje važnom u odnosu na stabilnost polifenola, tokoferoli osim što djeluju kao antioksidansi također inhibiraju fotooksidaciju reagirajući sa singletnim kisikom. Na taj način doprinose povećanju oksidacijske stabilnosti ulja prilikom skladištenja u prisutnosti svjetla (Velasco i Dobarganes, 2002).

## **2.5. DIFERENCIJALNA MOTRIDBENA (SKENIRAJUĆA) KALORIMetriJA (DSC)**

DSC ima široku primjenu kao analitički, dijagnostički i istraživački alat pomoću kojeg se dobivaju relevantne informacije potrebne za naknadne kinetičke proračune na način da prati promjene kemijskih ili fizikalnih svojstava materijala prikazanih kao funkcija temperature detektiranjem promjene topline povezane s prijelazima faza (npr. kristalizacija). DSC uspoređuje brzinu protoka topline uzorka s brzinom protoka topline referentnog materijala budući da se oba materijala hlade ili griju. DSC termograme karakteriziraju endotermni i/ili

egzotermni pikovi čija su područja proporcionalna entalpiji koju je materijal dobio ili izgubio prilikom faznog prijelaza. Fazni prijelazi se odvijaju u određenom temperaturnom intervalu ovisno o sastavu i fizikalnim svojstvima materijala (Vittadini i sur., 2003).

Oksidacija nezasićenih masnih kiselina je glavna reakcija odgovorna za degradaciju lipida koja je povezana s konačnom kvalitetom proizvoda. Kisik reagira s dvostrukim vezama prisutnim u lipidima prateći mehanizam slobodnog radikala poznatog po imenu autooksidacija. Tijekom oksidacije lipida, istovremeno se odvijaju mnoge reakcije različitim brzinama. Te reakcije oslobađaju toplinu koja se može izmjeriti pomoću metode diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Temperature oksidacije i kinetički parametri dobiveni iz DSC-a mogu se koristiti za klasifikaciju lipida s obzirom na njihovu oksidacijsku stabilnost. Stoga je ponavljanje eksperimenta ključno za procjenu oksidacijske stabilnosti lipida obavljenu DSC metodom budući da varijable poput predobrade i količine uzorka te protokola zagrijavanja znatno utječu na rezultate (Saldaña i Martínez-Monteagudo, 2013).

U istraživanjima o jestivim uljima i mastima, oksidacijska stabilnost ili oksidacijsko vrijeme indukcije često se mjeri pomoću DSC metode. To se obično radi zagrijavanjem materijala do zadane temperature pod inertnim plinom te prelaskom na zrak ili kisik u trenutku ravnoteže. Zatim se snima vrijeme potrebno materijalu da počne gorjeti. Vrlo često se koristi visokotlačni DSC, iz više razloga: prvo, test za praćenje oksidacijske aktivnosti traje predugo pri atmosferskom tlaku. Drugo, neke reakcije iz vode ili metanola kao nusprodukta vode do pjenjenja u uzorku, a viši tlak takve reakcije potiskuje. Treće, na kinetiku reakcije utječe i tlak, ključno je da se reakcije odvijaju pri kontroliranim tlakovima kako bi bilo moguće proučavati rezultate (Almoselhy, 2020).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJALI**

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj sorte masline i ubrzanog toplinskog tretmana kao predtretmana procesu miješenja na oksidacijsku stabilnost djevičanskog maslinovog ulja. Za ovo istraživanje kao materijal su korišteni uzorci djevičanskog maslinovog ulja iz dviju autohtonih istarskih sorti istarska bjelica i rosulja, kojima je određena oksidacijska stabilnost tj. vrijeme induksijske periode. Uzorci su proizvedeni na način da je maslinovo tijesto, prije faze miješenja, a neposredno nakon mljevenja, brzo ohlađeno ili zagrijano na temperature od 15 do 40 °C. Uz to je određena i oksidacijska stabilnost konvencionalnih uzoraka djevičanskog maslinovog ulja, proizvedenih iz istih sorti maslina industrijskom proizvodnjom, kao i oksidacijska stabilnost kontrolnih uzoraka. Kontrolni uzorak je DMU proizvedeno također iz istih sorti maslina, ali na laboratorijskoj pilot – uljari bez primjene ubrzanog toplinskog tretmana prije procesa miješenja.

#### **3.2. METODE**

##### **3.2.1 POSTUPAK LABORATORIJSKE PROIZVODNJE DJEVIČANSKOG MASLINOVOG ULJA UZ UBRZANI TOPLINSKI TRETMAN KAO PREDTRETMAN PROCESU MIJEŠENJA**

Očišćeni i oprani plodovi maslina samljeveni su pomoću mlina čekićara na laboratorijskoj pilot - uljari Abencor (MC2 Ingeniería y Sistemas S.L., Sevilla, Španjolska). Dobiveno maslinovo tijesto je odmah nakon mljevenja podvrgnuto ubrzanom toplinskom tretmanu pri 6 različitih temperatura: 15, 20, 25, 30, 35 i 40 °C. Hlađenje na temperature od 15 i 20 °C je provedeno u uređaju za ubrzano hlađenje (Blast chiller TECNODOM ATT05 ATTILA ABB) koji hladi na temperaturi od -18 °C. Maslinovo tijesto (oko 800 g) nanosi se na pladnjeve izgrađene od inoks materijala, sloja debljine 1-1,5 cm, a temperatura je regulirana pomoću ubodnog termometra (Quartz). Toplina se u uređaju odvodi konvekcijom. Grijanje maslinovog tijesta na temperature od 25, 30, 35 i 40 °C izvršeno je pomoću termostatske vodene kupelji (GRANT, SUB Aqua Pro, model: SAP12). Maslinovo tijesto prebaci se u plastične posudice i

poklopi aluminijskom folijom zbog ravnomjerne raspodjele topline. Toplina se prenosi kondukcijom pomoću vode koja je zagrijana na 50 °C za temperaturu tijesta 25 – 35 °C, tj. na 52 °C za temperaturu tijesta 40 °C. U oba slučaja (grijanja i hlađenja) željenu temperaturu je bilo potrebno dostići za 1 do 3 minute, ne više od 10 minuta. Tako tretirano maslinovo tijesto potom je podvrgnuto miješenju i centrifugiranju na laboratorijskoj pilot – uljari Abencor. Miješenje se provodi 40 min na temperaturi od 27 °C. Zatim slijedi centrifugiranje gdje se ulje izdvajalo tijekom 90 sekundi pri 3500 o/min. Izdvojeno ulje se izbistrilo dodatnim centrifugiranjem na centrifugi Hettich Universal 320R (Andreas Hettich GmbH & Co.KG, Tuttlingen, Njemačka) kroz 4 min na temperaturi od 18 °C pri 5000 o/min.

### 3.2.2 ODREĐIVANJE INDUKCIJSKE PERIODE

Određivanje indukcijske periode provedeno je prema metodi optimiranoj u završnom radu Hojka (2022). Uzorak ulja, mase  $4 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$  odvaže se u aluminijsku posudicu za DSC. Posudica se zatim poklopi i zapečati (zatvori) odgovarajućim poklopcem na kojem se probuši rupica. Posudica s uzorkom stavi se u uređaj za diferencijalnu motridbenu (skenirajuću) kalorimetriju (DSC 214 Polyma, Netzsch, Selb, Njemačka). Za provođenje mjerenja se uz uzorak koristi i referentni uzorak (prazna aluminijska posudica s 2 probušene rupice na poklopcu). Uzorak se zagrijava pod strujom dušika (40 mL/min) brzinom od 20 °C/min na temperaturu od 140 °C. Zatim se temperatura zadržava na 140 °C tijekom 5 minuta pod strujom dušika radi stabilizacije sustava, a oksidacija i mjerenje indukcijske periode pri 140 °C započinje kada se na instrument uključi kisik protokom od 100 mL/min u trajanju do 4 sata ovisno o izgledu krivulje. Tijekom cijele analize, na instrumentu struji zaštitni plin (dušik) protokom od 60 mL/min. Dobiveni rezultati obrađuju se u računalnom programu NETZSCH Proteus Analysis 8.0.1. Svaka krivulju promjene entalpije u ovisnosti o vremenu je potrebno prvo programski „izgladiti“ do vrijednosti 9, a zatim se odredi period indukcije tj. vrijeme oksidacijske stabilnosti uzorka. Indukcijska perioda za svaki uzorak izmjerena je tri puta, a od dobivenih rezultata izračunata je srednja vrijednost standardna devijacija.

### 3.2.3 STATISTIČKA OBRADA REZULTATA

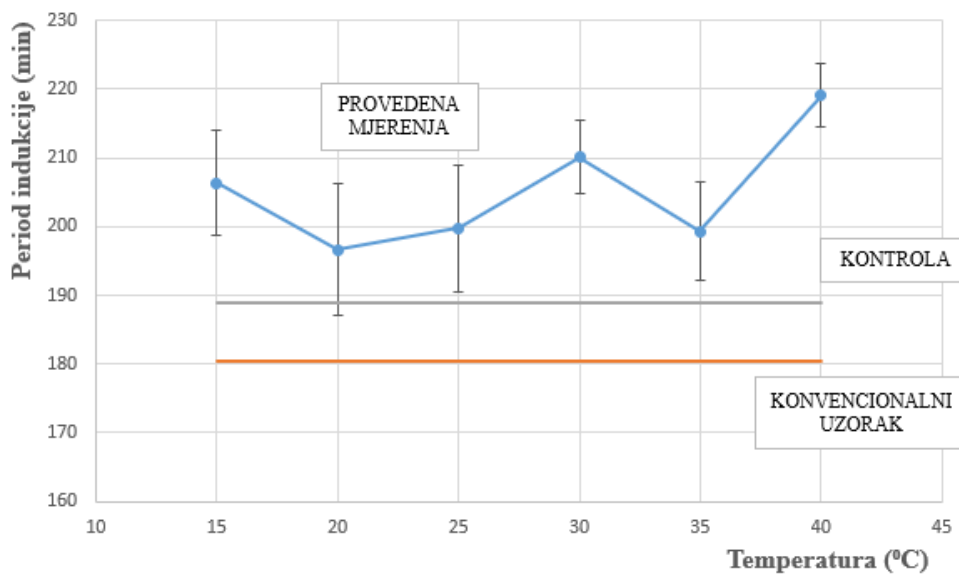
Radi utvrđivanja utjecaja sorte i načina proizvodnje na oksidacijsku stabilnost djevičanskih maslinovih ulja, rezultati se statistički obrađuju korištenjem analize varijance 2-way ANOVA s 95 %-tnom vjerojatnošću ( $p \leq 0,05$ ) napravljenom u programu Excel.

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

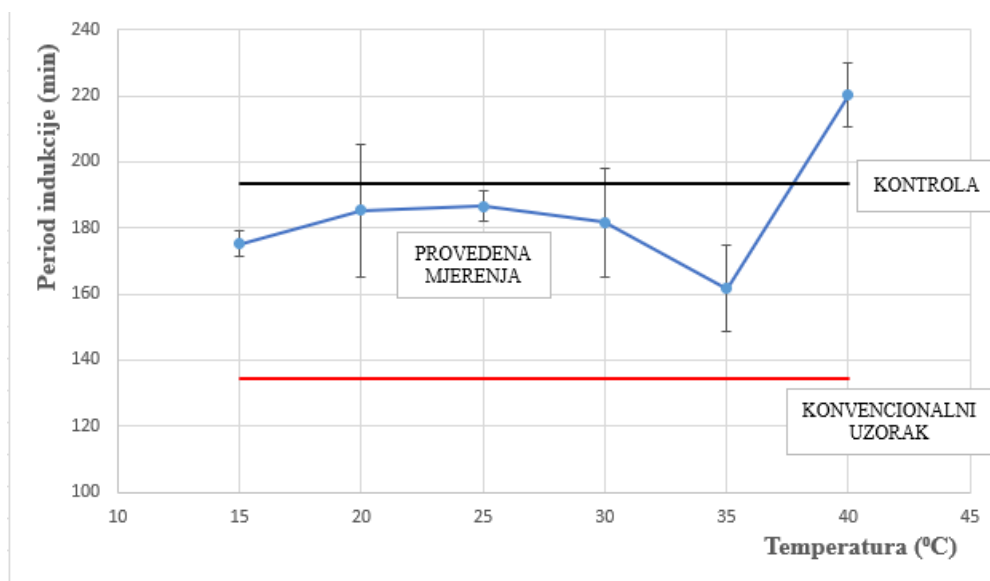
Uvođenje novih postupaka u proces proizvodnje, poput ubrzanog toplinskog tretmana kao predfaze miješenju može dovesti do kvalitetnije proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja. Ovakve tehnike odnosno metode imaju veliki potencijal u povećanju iskorištenja proizvodnje ulja i poboljšanju kemijskog sastava ulja, što ga posljedično čini kvalitetnijim. UTT se koristi kako bi se potencijalno skratilo vrijeme trajanja miješenja te tako ubrzao cijeli proces proizvodnje i kako bi se dobilo maslinovo ulje koje je bogatije poželjnim tvarima, koje će imati pozitivno djelovanje na ljudski organizam, a time će i više privući pažnju potrošača. UTT kao predtretman fazi miješenja može utjecati na aktivnost enzima koji sudjeluju u obogaćivanju maslinovog ulja antioksidansima i sudjeluju u stvaranju poželjne arome, na način da te iste enzime aktiviraju ili inaktiviraju. Posljedično tome pojačana ili smanjena aktivnost određenih enzima dovest će do potencijalno većeg ili manjeg udjela pojedinih skupina antioksidansa u ulju te će na taj način skratiti ili produljiti vrijeme trajanja procesa miješenja. Cilj ovog rada bio je upravo odrediti tj. ispitati utjecaj ubrzanog toplinskog tretmana primijenjenog na maslinovom tijestu iz dviju različitih autohtonih istarskih sorti, istarska bjelica i rosulja, prije faze miješenja, određivanjem oksidacijske stabilnosti tako proizvedenog djevičanskog maslinovog ulja pomoću DSC metode.

Na slikama 7. i 8. su prikazani dobiveni rezultati određivanja perioda indukcije primjenom DSC metode (rezultati su prikazani grafički u usporedbi s kontrolnim i konvencionalnim uzorkom), dok su u tablici 1. prikazani rezultati statističke obrade podataka dobiveni ANOVA testom.

Na slici 7. vidi se kako povišenje temperature primijenjene u ubrzanom toplinskom tretmanu nije izazvalo trend opadanja ili rasta oksidacijske stabilnosti odnosno perioda indukcije, već da su vrijednosti povremeno padale, a povremeno rasle. Može se vidjeti kako su sve dobivene vrijednosti veće u odnosu na kontrolni i konvencionalni uzorak, a najviša vrijednost dobivena je upotrebom ubrzanog toplinskog tretmana pri temperaturi od 40 °C, gdje je iznosila  $219,03 \pm 4,63$  minuta. Što znači da je primjena ubrzanog toplinskog tretmana pozitivno utjecala na produljenje perioda indukcije tj. poboljšala oksidacijsku stabilnost DMU iz sorte istarska bjelica.



**Slika 7.** Oksidacijska stabilnost DMU iz sorte istarska bjelica proizvedenog bez i uz UTT



**Slika 8.** Oksidacijska stabilnost DMU iz sorte rosulja proizvedenog bez i uz UTT

Podaci prikazani na slici 8. pokazuju kako je primjena ubrzanog toplinskog tretmana prije procesa miješenja imala drugačiji utjecaj na DMU iz sorte rosulja u odnosu na DMU iz sorte istarska bjelica. Primjena UTT-a dovela je do smanjenja perioda indukcije tj. oksidacijske stabilnosti ulja, osim kod uzorka gdje je UTT proveden pri temperaturi od 40 °C, gdje je došlo

do povećanja oksidacijske stabilnosti u odnosu na kontrolni uzorak. Period indukcije uzorka proizvedenog primjenom ubrzanog toplinskog tretmana pri 40 °C iznosi  $220,23 \pm 9,49$  minuta. Na slici 8. se također može vidjeti kako povišenje temperature primijenjene u ubrzanom toplinskom tretmanu ni u ovome slučaju nije izazvalo trend opadanja ili rasta perioda indukcije, a vidljivo je i kako su svi uzorci pokazali veću oksidacijsku stabilnost u odnosu na konvencionalni uzorak bez obzira na negativan utjecaj UTT-a (uz uzorak pri 40 °C , kao iznimku, gdje je utjecaj UTT-a bio pozitivan).

Usporedbom ulja iz dvije istarske autohtone sorte, vidljivo je da, unatoč veoma sličnim oksidacijskim stabilnostima kontrolnih uzoraka gdje ulje iz sorte rosulja ima nešto duži period indukcije (rosulja – 193 min, istarska bjelica – 189 min), ulje proizvedeno uz primjenu ubrzanog toplinskog tretmana iz sorte istarska bjelica ima bolju oksidacijsku stabilnost u odnosu na ulje proizvedeno uz primjenu ubrzanog toplinskog tretmana iz sorte rosulja.

**Tablica 1.** Statistički podaci ANOVA testa za izmjerene vrijednosti perioda indukcije obje ispitivane sorte (istarska bjelica i rosulja)

Faktor	SS	df	MS	F - vrijednost	P -vrijednost	F crit
Temperatura UTT	5132,343	6	855,3905	9,136254	0,000014347	2,445259
Sorta	2684,801	1	2684,801	28,67582	0,000010517	4,195972
Interakcija temperature i sorte	2211,946	6	368,6576	3,937558	0,005603082	2,445259

Statistička obrada rezultata ovog rada pokazala je kako su i sorta i način proizvodnje DMU statistički značajni, kao i njihova interakcija odnosno značajno utječu na period indukcije tj. na oksidacijsku stabilnost.

Dobivene rezultate možemo dovesti u korelaciju s povećanjem ili smanjenjem aktivnosti endogenih enzima ploda masline do kojih je došlo tijekom različitih procesa proizvodnje ulja pa tako i primjene UTT-a. S obzirom da je udio endogenih enzima u plodu masline, kao i



raspored enzima unutar stanica ploda određen sortom odnosno definiran genetskim karakteristikama, očekivano je da maslinovo tijesto iz različitih sorti drugačije reagira na primjenu ubrzanog toplinskog tretmana.

Slično istraživanje provedeno je ove godine na dvije autohtone dalmatinske sorte. Topić (2022) je u svome istraživanju ukazala na to kako primjena UTT-a prije procesa miješenja različito utječe na DMU iz dalmatinskih sorti levantinka i oblica. Dokazano je da je UTT imao negativan utjecaj na oksidacijsku stabilnost ulja proizvedenog iz sorte oblica, a kod ulja proizvedenog iz sorte levantinka oksidacijska stabilnost bila je također slabija tj. manja, osim kod provođenja UTT-a pri 30 °C kada je tretman imao pozitivan utjecaj.

Veneziani i sur. (2015) su u svome istraživanju također ispitali utjecaj sorte masline i ubrzanog toplinskog tretmana prije procesa miješenja na sastav i udio fenolnih tvari i hlapljivih komponenti. U istraživanju je utvrđeno da je primjena UTT-a na pet glavnih talijanskih kultivara dovela do povećanja koncentracije fenola u DMU proizvedenom iz tih sorti. Iako nije ispitano, iz takvih rezultata se može zaključiti kako je povećanjem koncentracije fenola došlo do povećanja i oksidacijske stabilnosti DMU iz tih sorti primjenom UTT-a, što znači da je UTT imao pozitivan utjecaj.

Sorta istarska bjelica pokazala je veću oksidacijsku stabilnost od sorte rosulja i u istraživanju koje su proveli Koprivnjak i sur. (2012). Umjesto perioda indukcije, određivan je kemijski sastav odnosno sastav i udio masnih kiselina, udio ukupnih hidrofilnih fenola i tokoferola DMU iz 4 istarske sorte maslina. Koprivnjak i sur. (2012) su odredili kako upravo istarska bjelica ima najveći udio oleinske kiseline i udio ukupnih hidrofilnih komponenti od svih ispitivanih uzoraka DMU pa tako i od rosulje i time njihovo istraživanje potvrđuje rezultate ovog znanstvenog rada. Naime veći udio oleinske masne kiseline u ulju ukazuje na veću oksidacijsku stabilnost ulja budući da je oleinska masna kiselina jednostruko nezasićena masna kiselina koja je izrazito stabilna i otporna na oksidaciju. Također, fenolne tvari su najsnažniji antioksidansi u DMU koji usporavaju oksidacijsko kvarenje ulja, a upravo je istarska bjelica sorta koja je i u tom pogledu superiornija u odnosu na rosulju. Istraživanje je također pokazalo kako rosulja ima značajno veći udio ukupnih tokoferola uz sorte bužu i leccino u odnosu na istarsku bjelicu koja bi se mogla smatrati "siromašnom" po udjelu tokoferola. Tokoferoli su također važna skupina antioksidansa u DMU koji usporavaju oksidacijsko kvarenje, ali njihova antioksidacijska aktivnost nije toliko snažna kao aktivnost fenola.

## 5. ZAKLJUČCI

1. Primjena UTT kao predtretmana miješenju rezultirala je povećanjem oksidacijske stabilnosti DMU iz sorte istarska bjelica. Ulja iz te sorte imala su bolju oksidacijsku stabilnost od ulja iz rosulje.
2. DMU iz sorte rosulja proizvedeno na laboratorijskoj uljari imalo je veću oksidacijsku stabilnost od ulja proizvedenog u industrijskom pogonu. UTT kao predtretman miješenju pri 15, 20, 25 i 30 °C nije povećao oksidacijsku stabilnost ulja iz rosulje.
3. Ulja iz obje sorte proizvedena iz tijesta zagrijanog na 40 °C prije miješenja imala su najveći period indukcije.
4. Obrada podataka pokazala je statistički značajan utjecaj sorte i temperature pri kojoj je tijesto tretirano prije procesa miješenja, kao i njihovu međusobnu interakciju.

## 6. POPIS LITERATURE

Almoselhy RIM (2020) Applications of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Oils and Fats Research: A Review. *Am J Agric Res* **6(1)**, 1-9. <https://doi.org/10.21694/2378-9018.20002>

Aparicio R, Harwood J (2013) Handbook of Olive Oil, 2. izd., Springer, New York, str. 64-80.

Baldioli M, Servili M, Perretti G, Montedoro GF (1996) Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc* **73**, 1589–1593. <https://doi.org/10.1007/BF02523530>

Barbarić M, Raič A, Karačić A (2014) Priručnik iz maslinarstva, 1. izd., Marko Ivanković, Mostar, str. 20-22.

Benčić Đ (2000) Čimbenici kvalitete maslinovog ulja. *Agronomski glasnik* **62(5-6)**, 259-271. <https://hrcak.srce.hr/144113>

Benčić Đ, Cukon J, Gunjača J (2009) Morfološka različitost fenotipa masline (*Olea europea* L.) lokalnog naziva "bjelice" u Istri. *Sjemenarstvo* **26(1-2)**, 39-46. <https://hrcak.srce.hr/47792>

Catalano P, Caponio F (1996) Machines for Olive Paste Preparation Producing Quality Virgin Olive Oil. *Eur J Lipid Sci Technol* **98(12)**, 408-412. <https://doi.org/10.1002/lipi.19960981207>

Chimi H, Cillard J, Cillard P, Rahmani M (1991) Peroxyl and hydroxyl radical scavenging activity of some natural phenolic antioxidants. *J Am Oil Chem Soc* **68**, 307–311. <https://doi.org/10.1007/BF02657682>

Clodoveo ML (2012) Malaxation: Influence on virgin olive oil quality. Past, present and future - An overview. *Trends Food Sci Technol* **25(1)**, 13-23. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.11.004>

Esposito S, Veneziani G, Taticchi A, Selvaggini R, Urbani S, Di Maio I, i sur. (2013) Flash Thermal Conditioning of Olive Pastes during the Olive Oil Mechanical Extraction Process: Impact on the Structural Modifications of Pastes and Oil Quality. *J Agric Food Chem* **61**, 4953–4960. <https://doi.org/10.1021/jf400037v>

Gallina-Toschi T, Cerretani L, Bendini A, Bonoli-Caborgnin M, Lercker G (2005) Oxidative stability and phenolic content of virgin olive oil: An analytical approach by traditional and high resolution techniques. *J Sep Sci* **28(9-10)**, 859-870. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500044>

Godena S, Damijanić K, Milotić A (2009) Morfološke karakteristike masline sorte Rosinjola u Istri. *Pomol Croat* **15(1-2)**, 27-34. <https://hrcak.srce.hr/50634>

Gugić J, Tratnik M, Strikić F, Gugić M, Kursan P (2010) Pregled stanja i perspektiva razvoja hrvatskoga maslinarstva. *Pomol Croat* **16(3-4)**, 121-128. <https://hrcak.srce.hr/69062>

Hojka I (2022) Optimiranje DSC metode za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Kantoci D (2006) Maslina. *Glasnik zaštite bilja* **6**, 4-14. <https://hrcak.srce.hr/164197>

Kiritsakis A, Turkan KM, Kiritsakis K (2020) Olive Oil, U: Shahidi F (ured.) Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 7. izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, str. 307-344. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio029.pub2>

Koprivnjak O (2006) Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola, MIH, Poreč, str. 14-16.

Koprivnjak O, Vrhovnik I, Hladnik T, Prgomet Ž, Hlevnjak B, Majetić Germek V (2012) Obilježja prehrambene vrijednosti djevičanskih maslinovih ulja sorti Buža, Istarska bjelica, Leccino i Rosulja. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **7(3-4)**, 172-178. <https://hrcak.srce.hr/95033>

Neolea (2019) Olive oil, <https://neolea.com/blogs/olive-oil-101/the-journey-of-the-olive>.  
Pristupljeno 14. kolovoza 2022.

Petrakis C (2006) Olive Oil Extraction. U: Boskou D (ured.) Olive oil: Chemistry and Technology, 2. izd., Academic Press and AOCS Press, Urbana, str. 191-218.

Poljuha D, Sladonja B, Brkić Bubola K, Radulović M, Bršić K, Šetić E, i sur. (2008) A Multidisciplinary Approach to the Characterisation of Autochthonous Istrian Olive (*Olea europaea* L.) Varieties. *Food Technol Biotechnol* **46(4)**, 347-354. <https://hrcak.srce.hr/30410>

Psomiadou E, Tsimudou M (2002) Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies. *J Agric Food Chem* **50**, 716–721. <https://doi.org/10.1021/jf0108462>

Rotich V, Al Riza DF, Giametta F, Suzuki T, Ogawa Y, Kondo N (2020) Thermal oxidation assessment of Italian extra virgin olive oil using an UltraViolet (UV) induced fluorescence imaging system. *Spectrochim. Acta A Mol Biomol Spectrosc* **237**, 118373. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118373>

Saldaña MDA, Martínez-Monteagudo SI (2013) Oxidative Stability of Fats and Oils Measured by Differential Scanning Calorimetry for Food and Industrial Applications. U: Ali Elkordy A (ured.) Applications of Calorimetry in a Wide Context , 1. izd., IntechOpen, London, str. 446-452.

Servili M, Selvaggini R, Esposto S (2004) Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: agronomic and technological aspect of production that affect their occurrence in the oil. *J Chromatogr A* **1054**, 27-113. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.070>

Stillitano T, De Luca AI, Falcone G, Spada E, Gulisano G, Strano A (2016) Economic profitability assessment of Mediterranean olive growing systems. *Bulg J Agric Sci* **22(4)**, 517–526. <http://www.agrojournal.org/22/04-01.pdf>

Šimunović V (2005) Stanje maslinarstva i uljarstva u Republici Hrvatskoj. *Pomol Croat*, **11(1-2)**, 69- 75. <https://hrcak.srce.hr/1932>

Šindrak Z, Benčić Đ, Voća S, Barberić A (2007) Ukupne fenolne tvari u sortnim istarskim maslinovim uljima. *Pomol Croat* **13(1)**, 17-27. <https://hrcak.srce.hr/26628>

Škevin D (2016) Proces prerade maslina i kontrola kvalitete proizvoda (interna skripta), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, str. 7-12, 22-27.

Topić M (2022) Utjecaj ubrzanog toplinskog tretmana na oksidacijsku stabilnost djevičanskog maslinovog ulja iz sorte oblica i levantinka (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Velasco J, Dobarganes MC (2002) Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol* **104**, 661–676 [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D)

Veneziani G, Esposto S, Taticchi A, Selvaggini R, Urbani S, Di Maio I, i sur. (2015) Flash Thermal Conditioning of Olive Pastes during the Oil Mechanical Extraction Process: Cultivar Impact on the Phenolic and Volatile Composition of Virgin Olive Oil. *J Agric Food Chem* **63**, 6066-6074. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01666>

Vittadini E, Lee JH, Frega NG, Min DB, Vodovotz Y (2003) DSC Determination of Thermally Oxidized Olive Oil. *J Am Oil Chem Soc* **80(6)**, 533-537. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0733-x>

Žanetić M, Gugić M (2006) Zdravstvene vrijednosti maslinovog ulja. *Pomol Croat* **2**, 159-173. <https://hrcak.srce.hr/4509>

## Izjava o izvornosti

Ja Luka Demo 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.

---

Vlastoručni potpis